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 nº 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

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

NOTICE DE LA GRANDE MONOGRAPHIE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	**Exposition universelle. 1889. Paris**
Auteur(s)	**France. Ministère du commerce, de l'industrie et des colonies**
Auteur(s) secondaire(s)	**Picard, Alfred (1844-1913)**
Titre	**Exposition universelle internationale de 1889 à Paris. Rapports du jury international**
Adresse	**Paris : Imprimerie nationale, 1890-1893**
Collation	**19 vol. : ill. ; 29 cm**
Nombre de volumes	**19**
Cote	**CNAM-BIB 8 Xae 348**
Sujet(s)	**Exposition universelle (1889 ; Paris)**
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?8XAE348
LISTE DES VOLUMES	
	Groupe de l'économie sociale. Première partie
	Groupe de l'économie sociale. Deuxième partie
	Groupe I. Oeuvres d'art. Classes 1 à 5 BIS
	Groupe II. 1re partie. Éducation et enseignement Classes 6, 7, 8 et 6-7-8
	Groupe II. 2e partie. Matériel et procédés des arts libéraux. Classes 9 à 16
	Groupe III. Mobilier et accessoires. Classes 17 à 29
	Groupe IV. Tissus, vêtements et accessoires. Classes 30 à 40
	Groupe V. Industries extractives, produits bruts et ouvrés (1re partie) Classes 41 à 44
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	Groupe V. Industries extractives. Produits bruts et ouvrés (2e partie) Classes 45 à 47
	Groupe VI. Outillage et procédés des industries mécaniques (1re partie) Classes 48 et 49
	Groupe VI. Outillage et procédés des industries mécaniques (2e partie) Classes 50 et 51
	Groupe VI. Outillage et procédés des industries mécaniques (3e partie). Classe 52
	Groupe VI. Outillage et procédés des industries mécaniques (4e partie) Classes 53 à 59
	Groupe VI. Outillage et procédés des industries mécaniques. Électricité (5e partie) Classes 60 à 63
	Groupe VI. Outillage et procédés des industries mécaniques (6e partie) Classe 64
	Groupe VI. Outillage et procédés des industries mécaniques (7e partie) Classes 65 et 66
	Groupe VII. Produits alimentaires (1re partie) Classes 67 à 73 (1re partie)
	Groupe VII. Produits alimentaires (2e partie) Classe 73 (2e partie)
	Groupe VIII. Agriculture, viticulture et pisciculture. Classes

	73 Bis à 77. Groupe IX. Horticulture. Classes 78 à 83

NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ	
Auteur(s) volume	France. Ministère du commerce, de l'industrie et des colonies
Auteur(s) secondaire(s) volume	Picard, Alfred (1844-1913)
Titre	Exposition universelle internationale de 1889 à Paris. Rapports du jury international
Volume	Groupe V. Industries extractives. Produits bruts et ouvrés (2e partie) Classes 45 à 47
Adresse	Paris : Imprimerie nationale, 1891
Collation	1 vol. ([4]-572 p. : ill. ; 29 cm
Nombre de vues	576
Cote	CNAM-BIB 8 Xae 348 (9)
Sujet(s)	Exposition universelle (1889 ; Paris) Industries chimiques Colorants Blanchisseries et teintureries Cuirs et peaux
Thématique(s)	Expositions universelles
Typologie	Ouvrage
Langue	Français
Date de mise en ligne	14/09/2005
Date de génération du PDF	01/04/2025
Notice complète	https://www.sudoc.fr/162350872
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?8XAE348.9

f xxe 20 Rés. de ce vol. 20

RAPPORTS DU JURY

SUR

L'EXPOSITION UNIVERSELLE INTERNATIONALE DE 1889

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

8° Xae 348 g

MINISTÈRE DU COMMERCE, DE L'INDUSTRIE
ET DES COLONIES

EXPOSITION UNIVERSELLE INTERNATIONALE DE 1889
À PARIS

RAPPORTS DU JURY INTERNATIONAL

PUBLIÉS SOUS LA DIRECTION
DE

M. ALFRED PICARD
INSPECTEUR GÉNÉRAL DES PONTS ET CHAUSSÉES, PRÉSIDENT DE SECTION AU CONSEIL D'ÉTAT
RAPPORTEUR GÉNÉRAL

Groupe V. — Industries extractives. Produits bruts et ouvrés
(2e partie)

CLASSES 45 À 47

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

M DCCC XCI

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

CLASSE 45

Produits chimiques et pharmaceutiques

RAPPORTS DU JURY INTERNATIONAL

PAR

MM. RICHE, LEQUIN, ROUX, MICHAUD, SCHUTZENBERGER,

LORILLEUX, CHAPEL, JUNGFLEISCH ET VÉE.



IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

COMPOSITION DU JURY.

MM. Scheurer-Kestner, *Président*, sénateur	France.
Roscoe (sir Henri), *Vice-Président*, membre de la Chambre des communes d'Angleterre, membre de la Société royale de Londres, ancien président de l'Association britannique de la Société de chimie de Londres	Grande-Bretagne.
Riche (Alfred), *Rapporteur*, membre de l'Académie de médecine, professeur à l'École supérieure de pharmacie, directeur des essais à la Monnaie, président de la classe 28 du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Jungfleisch (Émile), *Secrétaire*, membre de l'Académie de médecine, professeur à l'École supérieure de pharmacie, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Bergé (Henri), ancien membre de la Chambre des représentants, professeur à l'Université de Bruxelles	Belgique.
Rousseau (Paul)	Brésil.
Lastarria	Chili.
Newbury (S. B.)	États-Unis.
Candiani	Italie.
Penafiel (le docteur)	Mexique.
Monrad Krohn, pharmacien	Norvège.
Thyssen (le docteur)	Pays-Bas.
Schneider (le docteur)	Russie.
Pector (E.), commissaire général du Salvador	Salvador.
Lunge (le docteur), professeur à l'École polytechnique fédérale	Suisse.
Boude (Frédéric), raffineur de soufre, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Dehaynin (Félix), industriel, membre de la Chambre de commerce de Paris, membre de la commission permanente des valeurs de douanes	France.
Frémy, membre de l'Institut, directeur du Muséum d'histoire naturelle	France.
Friedel, membre de l'Institut, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Knieder, directeur des établissements Malétra, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Kolb (Jules), administrateur de la Société anonyme des manufactures de produits chimiques du Nord, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Lequin, directeur de la fabrication des produits chimiques de la Société des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Levainville (Georges), fabricant de couleurs et vernis	France.
Lorilleux, fabricant d'encres d'imprimerie, diplôme d'honneur à l'Exposition d'Anvers en 1885	France.
Michaud fils aîné, fabricant de savons, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878	France.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Roux (Jules), député, fabricant de savons, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878 ..... France.

Schloesing, membre de l'Institut, directeur de l'École d'application des tabacs, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878 ..... France.

Schutzenberger, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878..... France.

Troost, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878..... France.

Tugot (Jules), fabricant de vernis, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878..... France.

Dubois (E.), *suppléant*..... Nicaragua.

Fougner (Johan), *suppléant*, commisssaire délégué de la Norvège..... Norvège.

Oliveira (Domingos d'), *suppléant*, vice-consul de Portugal à Paris..... Portugal.

Douglas Hogg (W.), *suppléant*..... Grande-Bretagne.

Bonnard (de), *suppléant*, de la maison Coignet et Cie, ingénieur civil, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878..... France.

Hardy (Ernest), *suppléant*, chef des travaux chimiques de l'Académie de médecine..... France.

Suilliot (H.), *suppléant*, fabricant de produits chimiques, membre de la Commission permanente des valeurs de douanes..... France.

Vée (Amédée), *suppléant*, fabricant de produits pharmaceutiques, membre du jury des récompenses à l'Exposition d'Anvers en 1885..... France.

Chapel (E.), *expert*..... France.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PRODUITS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

INTRODUCTION

PAR

M. A. RICHE

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE, RAPPORTEUR GÉNÉRAL DE LA CLASSE

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

INTRODUCTION.

Deux modifications heureuses ont été introduites dans la répartition des matières qui constituent les produits exposés à la classe 45 quand on la compare à la classe 47 (*Produits chimiques et pharmaceutiques*) de l'Exposition de 1878 : on en a retiré les eaux minérales et les matières premières servant à la parfumerie. S'il s'agissait d'analyser les eaux minérales pour porter un jugement sur leur valeur, on comprendrait qu'elles fussent soumises au jury des chimistes et des pharmaciens, mais ce n'est pas ce dont il s'agit; la nature seule a le mérite de fournir l'eau; ce qu'on doit demander aux propriétaires, c'est qu'ils exécutent avec soin, qu'ils entretiennent en bon état les travaux d'approche, d'adduction et de captation des sources et qu'ils améliorent sans cesse les aménagements intérieurs de leurs établissements.

J'avais insisté, en 1878, comme président de la classe de la parfumerie, pour qu'on ne continuât pas à séparer les matières premières d'avec les produits fabriqués, parce que souvent ces matières servent en l'état et que, s'il y a préparation, le mérite du parfumeur consiste dans le choix de la matière autant que dans le mode de la travailler, choix qui ne s'apprend que par une habitude et un soin dont on doit lui tenir compte dans le classement.

M. Lauth, l'éminent rapporteur de la classe 47, en 1878, qui avait demandé le retrait des eaux minérales de la classe des produits chimiques, avait insisté aussi sur la convenance d'enlever aux chimistes et aux pharmaciens la tâche d'examiner les produits du caoutchouc et de la gutta-percha, et inversement sur la nécessité de réunir dans une même classe, avec les produits chimiques, les appareils qui ont servi à les obtenir. Il n'a obtenu satisfaction ni sur l'un ni sur l'autre de ces points. La composition du jury de 1889 lui a donné raison pour le caoutchouc et la gutta-percha, car l'administration, ayant oublié de choisir un membre du jury parmi les fabricants de ces produits, nous aurions été fort embarrassés sans le choix tardif de M. Chapel comme expert, lequel en réalité, a joué le rôle, très apprécié par ses collègues, de membre du jury.

Néanmoins, il faut reconnaître qu'à moins de créer une classe spéciale pour le caoutchouc et la gutta-percha, ce qui paraît excessif, il est difficile de faire juger ces produits par des hommes compétents, et je crois que c'est encore avec les produits chimiques qu'ils sont le mieux associés parce que le caoutchouc naturel a peu d'usages; que les procédés de vulcanisation sont du ressort de la chimie; que l'on fabrique, en fraude le plus souvent, des produits artificiels par divers traitements des huiles grasses; enfin que les chimistes de laboratoire et d'industrie, utilisant sans cesse le caoutchouc, sont intéressés à en bien connaître le travail, les défectuosités et les qualités.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il est regrettable que l'administration ait suivi les errements des expositions antérieures sur la séparation du matériel des arts chimiques et des produits que fournit ce matériel. On ne peut l'expliquer que par le désir de réunir dans un même groupe tous les procédés de travail; or c'est, à mon sens, une interprétation erronée du règlement, car le titre du groupe VI, *Outillage et procédés des industries mécaniques, électricité,* ne vise pas les industries chimiques. Il en est résulté des inconvénients sérieux et des anomalies fâcheuses; la valeur de la récompense attribuée ne tient pas toujours au produit fabriqué, plus ou moins banal, obtenu par de nombreuses maisons; les facteurs ordinaires de cette récompense sont le plus souvent des dispositions spéciales d'appareils, des tours de main, des modifications dans l'installation, dont le résultat est de simplifier le travail, d'améliorer l'outillage, de diminuer la main-d'œuvre, d'augmenter le rendement, de supprimer le danger ou l'insalubrité de la fabrication. Nous avons eu l'occasion de le constater à plusieurs reprises dans l'examen des produits de la pharmacie et de la stéarinerie, et le résultat en a été saisissant pour trois des grands prix, car ils ont été attribués, en grande partie, pour la combinaison mécanique, très pratique et très ingénieuse, de divers appareils; or il est arrivé que l'un de ces trois exposants n'a obtenu qu'une médaille d'or pour ces appareils eux-mêmes, ce qui s'explique très naturellement par ce fait que l'autre jury n'avait pas à sa disposition les éléments nécessaires pour apprécier l'importance industrielle de cette application de l'art de l'ingénieur à l'art du chimiste.

L'administration éviterait cet écueil soit en réunissant les produits et le matériel de l'industrie chimique dans une seule classe, soit en chargeant le même jury de visiter les deux classes : ce qui ne serait pas un travail sensiblement plus considérable parce que le matériel des arts chimiques ne réunit jamais qu'un petit nombre d'exposants.

Le jury s'est divisé sur la méthode à suivre pour l'attribution des grands prix; les uns étaient d'avis de n'accorder la haute récompense qu'à des découvertes ayant amené, soit la création de nouveaux produits, soit une modification saillante dans l'obtention des produits connus. Les autres — et ils ont été en majorité — pénétrés de la justesse du vieux proverbe : *il est plus difficile de conserver que d'acquérir,* ont obtenu que le grand prix fût accordé aussi à des maisons de premier ordre, qui s'étaient, non pas seulement maintenues au premier rang depuis 1878, mais dont le chiffre de production avait éprouvé un accroissement notable dans la période qui sépare les deux expositions. La crise qui a pesé si lourdement sur les affaires, l'intensité de la lutte industrielle entre les divers pays, l'élévation rapide et considérable de la main-d'œuvre dans les contrées d'Europe, la diminution extraordinaire de l'exportation en Amérique ont augmenté singulièrement les difficultés de fabrication, et justifient l'obtention de la haute récompense pour ceux qui sont parvenus, en conservant une parfaite honorabilité, à conquérir ou à garder la suprématie de la production et de la vente de produits de choix.

Quatre grands prix ont été appliqués à cette partie des arts chimiques qu'on appelle la grande industrie chimique, c'est-à-dire à la fabrication de la soude et de ses

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

annexes. Ils ont été attribués à MM. Chance frères (Grande-Bretagne), Péchiney et Cie (France), Société des produits chimiques de Chauny, etc. (France), Solvay et Cie (France et Belgique).

Chacun connaît la lutte acharnée, quoique pacifique, qui, depuis l'Exposition de 1878 surtout, a lieu sans trêve ni répit entre le procédé Leblanc et le procédé à l'ammoniaque.

L'avantage des armes est incontestablement au second, mais le premier n'a pas seulement pour lui l'ancienneté, ses champions sont d'une ardeur et d'une ténacité dont on n'avait pas un pareil exemple dans l'industrie.

Le chlorure de sodium est l'origine de la soude dans l'une et l'autre méthode, mais le procédé Leblanc nécessite un intermédiaire, le sulfate de soude, dont le point de départ est le soufre, soit naturel, soit sous forme de pyrite; or ce soufre constitue, à l'état de sulfure de calcium, le résidu de ce procédé, résidu infect qui, depuis cent ans, s'accumule, pour la majeure partie, en montagnes insalubres à la porte des usines, au grand détriment de l'industriel qui enfouit sans utilité sa matière première et qui est, en outre par ce fait, sans cesse en butte aux plaintes souvent fondées, toujours grossies de ses voisins.

De nombreux procédés ont été annoncés pour extraire le soufre de ces résidus et plusieurs ont été et sont exploités. La Société pour l'industrie chimique et métallurgique d'Aussig, en Autriche, a reçu, en 1878, le grand prix pour la méthode de M. Schafner qui le premier, dit le rapport de M. Lauth, a trouvé le moyen d'utiliser les marcs de soude et d'en régénérer le soufre; mais aucun de ces moyens n'avait franchi les murs de l'usine de son inventeur. Il n'en est plus de même pour celui qu'ont publié MM. Chance frères, procédé découvert chez eux dans la manufacture d'Oldbury, comté de Worchester, car il est appliqué dans les usines de la compagnie de Saint-Gobain depuis près de deux ans avec plein succès, et il est monté dans plusieurs autres manufactures du continent. Cette méthode sera décrite plus loin, avec détails, dans le remarquable rapport de M. Lequin; je me contenterai d'en citer le trait saillant : l'hydrogène sulfuré, ce gaz délétère si redoutable, est manœuvré par mètres cubes sans aucun danger, grâce à la perfection des appareils où il se produit, se recueille et se brûle pour donner le soufre régénéré.

Son succès paraît être aujourd'hui le dernier espoir du procédé Leblanc, mais celui-ci nous a habitués à tant de surprises qu'il serait téméraire de se prononcer sur ce point.

MM. Solvay n'ont pas indiqué, depuis 1878, de modifications importantes au système d'extraction de la soude par l'ammoniaque; ils ont établi à Varangeville-Dombasle une usine immense, très remarquablement ordonnée, qui est la plus grande soudière du monde, et aujourd'hui la France est exportatrice de soude.

A propos de leur exposition, on a rappelé que de Sénarmont, Verdet et L. Fresnel, dans la publication des œuvres de A. Fresnel, avaient établi que l'idée de retirer

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

économiquement la soude du sel marin — mise en pratique industrielle par MM. Schlœsing et Rolland dès 1854 — remontait à 1811 et qu'elle avait été essayée expérimentalement par le célèbre physicien en faisant agir le sel marin sur le carbonate d'ammoniaque.

A côté des deux procédés rivaux s'est élevée récemment une méthode de production du chlore qui ne sera peut-être pas sans exercer une influence fatale sur le procédé Leblanc. Chacun connaît le nom d'un savant illustre, de Balard, dont la majeure partie de la vie a été consacrée à l'utilisation des eaux de mer concentrées qu'on rejette après en avoir retiré le sel ordinaire. Frappé de ce double fait, la rareté croissante des sources de potasse par suite de la destruction des forêts, et l'importance sans cesse plus grande de la potasse comme produit agricole et industriel, il s'était proposé de puiser cette matière dans les eaux mères des marais salants.

Chimiste-conseil de l'usine de Salindres, il atteignait la solution du problème en 1860, à l'époque où l'on découvrait les riches gisements de Stassfurt, formés d'eau de mer évaporée à sec par la nature sous l'influence des siècles. Il en résulta une baisse énorme sur le prix du chlorure de potassium; Balard, et Merle directeur de l'usine, ne perdirent pas courage, et continuèrent péniblement cette exploitation qui a passé plus tard dans les mains de M. Péchiney. Celui-ci s'est associé à un éminent savant industriel anglais — Weldon (grand prix en 1878) — que la mort a récemment enlevé, et la manufacture de Salindres exploite avec succès aujourd'hui, sous le nom de *Weldon-Péchiney,* un procédé qui permet de retirer économiquement, outre le chlorure de potassium, des eaux mères des salines, du chlorure de magnésium et par suite de l'acide chlorhydrique et du chlore.

Le procédé Leblanc possède sur le procédé à l'ammoniaque le grand avantage de fournir de l'acide chlorhydrique dont l'industrie consomme de fortes proportions pour fabriquer le chlore et par suite les chlorures décolorants et les chlorates. Il perdrait une de ses dernières chances d'existence si le chlore était fabriqué plus économiquement par un autre système; aussi les producteurs de soude à l'ammoniaque font-ils des efforts incessants, et restés vains jusqu'à ce jour, pour extraire l'acide chlorhydrique et le chlore du résidu de leur fabrication qui est le chlorure de calcium. On conçoit alors tout l'intérêt que présente le procédé Weldon-Péchiney, lorsqu'on songe surtout que le traitement des gisements de Stassfurt laisse pour résidus des masses énormes de chlorure de magnésium qui empoisonnent les cours d'eau, comme le chlorure de calcium du procédé par l'ammoniaque.

La méthode nouvelle de M. Péchiney a fait ses preuves industrielles depuis deux ans, et elle a été reconnue comme telle en Angleterre dans une conférence du professeur James Dewar, devant la section de Londres de la Société de l'industrie chimique, conférence suivie d'une discussion à laquelle ont pris part les plus grands chimistes et industriels de la Grande-Bretagne.

Si le chlore est obtenu par ce système à moitié prix de sa valeur actuelle et si l'in-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dustrie de Stassfurt s'en empare, il pourrait se faire que le procédé Leblanc fût à ses derniers jours, malgré l'aide efficace que lui apporte la découverte de M. Chance.

Dans la discussion de cette conférence, plusieurs orateurs ont insisté sur les difficultés dans la construction des appareils, vaincues à Salindres avec une extrême simplicité, et sur le rôle considérable que l'art de l'ingénieur exerce aujourd'hui sur les progrès de la chimie.

L'industrie de la stéarine nous fournit une troisième démonstration de la vérité de cette dernière appréciation.

M. Berthelot a établi depuis longtemps, dans une remarquable expérience, que l'eau pure, sous pression élevée, est susceptible de saponifier les corps gras neutres; la maison de Milly, sous l'habile direction de M. Lenoël, vient de réaliser industriellement cette décomposition, comme autrefois elle avait rendu pratiques les découvertes de Chevreul sur la mise en liberté des acides gras par l'action successive des bases et des acides.

Ce desideratum de l'industrie avait fait l'objet d'un grand nombre de recherches infructueuses. Du même coup deux difficultés ont été vaincues : soumettre sans danger dans un autoclave le corps gras à l'action de l'eau sous une pression de 15 atmosphères; y maintenir l'eau et le corps gras à l'état d'un mélange intime. L'eau, sortant de l'autoclave, circule dans des serpentins entourés par les eaux glycérinées des traitements antérieurs et les concentre, de telle sorte qu'on obtient dans la même action, à l'état incolore, une forte proportion des acides gras et de la glycérine.

Si la bougie de stéarine est exclusivement consommée en France, la bougie de paraffine, pure ou mélangée de stéarine, est surtout employée en Angleterre, où la *Price's patent candle Company* a conquis la réputation que possède la bougie de l'Étoile, en France.

Très anciennement connue par ses travaux sur les corps gras, elle a été honorée d'un grand prix, tant parce que c'est, de beaucoup, la maison qui produit le plus de bougies transparentes dans le monde que par suite des perfectionnements qu'elle a réalisés dans la purification de la paraffine.

Une récompense de premier ordre a été attribuée, pour l'industrie de l'éclairage, à la Société Nobel, de Bakou. L'extraction du pétrole au Caucase, qui était à ses débuts en 1878, prime aujourd'hui celle de l'Amérique du Nord, et la maison Nobel a conquis la première place, soit par l'importance de la fabrication, soit par l'essor qu'elle a donné à l'industrie du Caucase, en fondant à Bakou des fabriques d'acide sulfurique et de soude pour le raffinage des huiles traitées dans ses usines et pour la vente de ces produits chimiques aux autres exploitants.

La classe, en donnant un grand prix à la savonnerie de Marseille dans la personne de M. Arnavon, s'est proposé surtout de récompenser cet industriel des efforts que sa maison n'a cessé de faire pour maintenir au premier rang la fabrication des savons marbrés et pour lutter contre l'envahissement des savons unicolores et *d'augmentation*,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dans lesquels l'eau peut atteindre une proportion considérable, sans que l'acheteur en soit averti par l'aspect de la marchandise.

Quatre grands prix ont été attribués à l'industrie des couleurs.

La classe a été unanime à accorder la plus haute récompense à M. Rosenstiehl, directeur technique de l'usine de M. Poirrier, depuis 1877, *en qualité de collaborateur*. On doit à ce savant un grand nombre de recherches de chimie pure et appliquée : découvertes de l'orthotoluidine, de la formation simultanée de deux nitroluènes isomères produits en proportions définies, du rôle de l'orthotoluidine dans la formation du rouge d'aniline, de l'existence de plusieurs rosanilines et de l'établissement de leur formule de constitution; étude des matières colorantes de la garance, de leur formation artificielle; démonstration de ce fait que l'alizarine ne produit pas le rouge à elle seule et que cette couleur est un mélange d'alizarine et de purpurine.

Ces recherches techniques ont été l'origine de travaux de haute portée sur les couleurs. Par un procédé d'expérimentation nouveau, il a résolu une série de problèmes relatifs au mélange des sensations colorées et montré qu'il existe une infinité de lumières blanches, physiologiquement identiques, physiquement différentes. Ces études, qui ont la valeur de celles de Chevreul, ont conduit M. Rosenstiehl à des lois sur l'harmonie des couleurs, dont l'application est déjà d'un précieux secours à l'art de la décoration.

Les trois autres grands prix ont été attribués : à la Société de l'industrie chimique, à Bâle, pour ses remarquables produits colorants, au premier rang desquels sont ceux qu'elle obtient avec le *phosgène;* à MM. Hardy-Milori, à MM. Lefranc et C^ie^, pour l'ensemble de leurs matières colorantes et les vernis de cette dernière maison; il n'est pas inutile de faire connaître qu'on vend couramment en Allemagne, sous les noms de *Milori Grün, Milori Blaü,* etc., des contrefaçons très imparfaites des produits français de la maison Hardy-Milori.

M. Billault et MM. Poulenc frères, qui rivalisent pour fournir aux laboratoires français, outre les produits courants de l'industrie chimique, les innombrables substances qui servent aux professeurs pour leur enseignement et aux savants pour leurs recherches, ont été jugés dignes de la haute récompense.

La France a été, jusqu'à ces temps derniers, tributaire de l'Allemagne pour les sels de lithium et spécialement pour le carbonate qui nous était livré, impur, à 45 francs le kilogramme. M. Billault, au prix de grands sacrifices, a renversé les rôles : il a passé avec le propriétaire de la mine d'amblygonite de Montebras un marché de dix ans pour toute sa production et, par un procédé simple de son invention, il peut fabriquer aujourd'hui, par jour, 50 kilogrammes de carbonate de lithium qu'il expédie pur, à 13 francs, en Allemagne, en Italie et en Amérique.

M. Barreswil, rapporteur du jury en 1867, disait : « A part quelques petits tours de main ingénieux et de merveilleux petits accessoires, modèles de goût et d'élégance, on ne peut rien signaler de nouveau dans le domaine de la parfumerie; on ne constate

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

aucune application nouvelle, aucune conquête scientifique»; et plus loin, tournant ses regards vers la chimie, il ajoutait : «La chimie a donné de riches couleurs, elle nous doit les parfums.»

En 1878, une tentative venait d'être dirigée dans cette voie et M. de Laire, qui en était à de bien modestes débuts, exposait deux matières odorantes, artificielles, la coumarine et la vanilline. Aujourd'hui, son industrie est en pleine prospérité, et il y a dans le monde une fabrique spéciale de parfums, produisant trente-cinq à quarante substances dont plusieurs ont été découvertes par M. de Laire, et qui, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaisons, véritables alliages aromatiques, donnent une gamme étendue imitant l'arome des fleurs et des fruits, dont la confiserie, la chocolaterie, la distillerie, la pharmacie et surtout la parfumerie tirent un précieux parti.

C'est une mine nouvelle qui vient d'être mise au jour, et l'on comprend que cette découverte ait été précédée par celle des matières colorantes artificielles quand on songe à la plus grande précision du sens de la vue par rapport à ceux de l'odorat et du goût, et au rôle incomparable que jouent les couleurs dans toutes les classes de la société pour l'habillement et la décoration; il n'en est pas moins certain qu'on peut prédire un succès toujours croissant à cette industrie, au fur et à mesure du développement de la civilisation et du raffinement des habitudes.

L'industrie du caoutchouc et de la gutta-percha a été récompensée par un grand prix à MM. Ménier, qui consomment annuellement environ 300 tonnes de caoutchouc et de gutta-percha et qui ont porté à un haut point de perfection la fabrication des câbles et des produits destinés à l'application de l'électricité; une partie du caoutchouc qu'ils manufacturent est récoltée dans leurs propriétés du Val-Ménier au Nicaragua. La France s'est laissé devancer de beaucoup par les Hollandais et surtout par les Anglais pour l'acclimatation des arbres à caoutchouc; on peut citer cependant quelques tentatives à l'île de la Réunion et à Saïgon, mais leur mesure est si restreinte qu'il n'y a guère lieu d'espérer qu'elles puissent être suivies d'une culture industrielle.

L'administration anglaise s'en occupe depuis longtemps avec ardeur et ténacité, et M. Collins a fait, par ses ordres, une enquête sur la nature des espèces productrices, sur leur valeur relative, sur les procédés de récolte, et il a publié à Londres, en 1872, sur ce sujet un rapport très important qui mérite d'attirer l'attention de tous les pays.

Munis de ces renseignements, les Anglais sont allés chercher au Brésil de jeunes sujets des meilleurs sortes, les *Herea*, les *Castilloa*, les *Manihot Glazioiri*, et ils les ont plantés à Ceylan et dans l'Hindoustan. Ces arbres prospèrent, affirme-t-on, mais il n'est pas possible encore de savoir si le latex de ces arbres fournira, dans ces nouvelles conditions d'existence, des produits comparables à ceux qu'il donne dans le pays d'origine.

Plus tard, la Hollande a tenté d'acclimater les plants américains dans ses riches colonies de l'Extrême Orient, et M. Morellet, membre de la Société de pharmacie de Paris, qui a parcouru ces régions dans le but d'étudier sur place les questions coloniales,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

a rapporté des graines d'arbres à caoutchouc provenant du jardin royal de Buitenzorg à Java.

La question est beaucoup plus grave pour la gutta-percha. Depuis l'année 1842, dans laquelle le Dr Montgommerie, de Singapore, a découvert cette précieuse matière, jusqu'à l'année 1881, où s'est réuni à Paris le congrès des électriciens, elle avait suscité des recherches nombreuses dues à MM. Lobb et Oxley, Maingay, Teysmann, Binnendjik, van Leer et Mothey. Tous les explorateurs signalaient ce fait que les espèces à gutta auront disparu dans un avenir prochain : ces arbres sont de très haute taille et ne donnent un latex abondant et de bonne nature qu'après cinquante à soixante ans. Leur localisation botanique ne s'étend pas, comme celle des caoutchoucs, aux vastes régions comprises entre les tropiques; elle est limitée à la Malaisie et dans des conditions toutes spéciales d'altitude et d'influences climatériques. Le mode ordinaire de récolte consiste dans l'abatage des arbres, qui est exécuté sans trêve par les indigènes sous la pression de négociants sans souci de l'avenir et sans scrupules; après avoir détruit les arbres adultes, on s'est attaqué à des sujets de plus en plus jeunes et on augmente le poids du latex par son mélange avec diverses gommes de nature inférieure. Enfin on exécute dans la Malaisie d'incessants défrichements qui restreignent de jour en jour l'habitat de ces arbres.

Le caoutchouc est susceptible de remplacer la gutta pour la construction des câbles *lumière* et pour les fils télégraphiques souterrains, mais il ne peut lui être substitué dans les câbles sous-marins, immergés à de grandes profondeurs, parce qu'il devient perméable à l'eau dans ces conditions. Par suite on pouvait prédire que, si l'on ne rencontrait pas, dans une époque rapprochée, un succédané naturel de la gutta, ou si l'on ne découvrait pas un produit chimique doué d'une pareille imperméabilité, les communications électriques cesseraient d'être réalisables à travers les mers.

La gravité de cette situation a frappé les membres du congrès de 1881 et ils ont appelé d'une manière pressante la sollicitude des Gouvernements sur cette question. Trois nations ont répondu à l'appel de la science : la Grande-Bretagne, la France et les Pays-Bas ont organisé des missions en Malaisie.

L'Angleterre a choisi M. Wray, directeur du musée de Taïping, botaniste et chimiste à la fois, parlant la langue malaise, dont la résidence est sur le versant occidental de la chaîne de montagnes de la longue vallée de Perak, dans la presqu'île de Malacca. Il a exécuté des explorations dans ces vastes forêts, il a reconnu les meilleures sortes, et l'on peut voir, au musée de Kew, de nombreux spécimens de ses recherches[1].

Le Gouvernement britannique paraît s'être contenté, comme sanction à cette mission, de publier une ordonnance en vertu de laquelle toute exploitation des espèces à gutta est rigoureusement interdite aux indigènes, dans l'étendue de l'État de Perak.

Dès 1848 on avait établi, il est vrai, des plantations d'arbres à gutta près de Sin-

[1] Rapport publié en décembre 1883, dans le *Journal de la Société royale asiatique des détroits.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

gapore et dans les colonies anglaises des détroits, mais elles ont été successivement abandonnées.

Le Gouvernement français a confié, en 1882, à un jeune ingénieur des postes et télégraphes, M. Seligmann-Lui, une mission du même ordre, qui avait deux buts : rechercher d'abord si les arbres à gutta croissent naturellement en Cochinchine, puis, dans la négative, se rendre en Malaisie et en rapporter des plants pour les acclimater dans notre colonie. Après avoir constaté que ces arbres n'existent pas en Cochinchine, après avoir étudié la langue malaise et la flore du pays, après s'être instruit sur l'origine des meilleures sortes de gutta, il pénétra seul dans les régions non explorées de Sumatra qui sont encore sous la domination de peuplades sauvages, et il en revenait peu après, apportant à Saïgon, outre une collection importante, 50 plantules de l'espèce nommée dans le pays *Mayang tabanderrian*, qui fournit les gommes les plus estimées. Cette tâche périlleuse et difficile à tous égards étant acomplie, M. Seligmann revenait à Paris, en 1883, après avoir indiqué la région montagneuse du Kamchay, dans la Cochinchine, comme susceptible de se prêter à une tentative d'acclimatation, et il rédigeait un rapport, plein de faits, dans lequel il concluait à l'envoi d'une nouvelle mission à Sumatra[1].

Le Gouvernement hollandais ne s'y prêta pas, mais il chargea M. Burck, sous-directeur du jardin de Buitenzorg, botaniste distingué, d'explorer pour son propre compte ses colonies des détroits et notamment Sumatra. Il est juste d'ajouter que l'Administration néerlandaise s'est préoccupée de la question des guttas depuis 1853, qu'en 1856, elle faisait venir de Bornéo à Buitenzorg, des plantules des diverses sortes de gutta, et que ce jardin en a reçu beaucoup aussi des divers naturalistes voyageurs. Les résultats ont été peu avantageux jusqu'à la mission de M. Burck, parce que la suite des recherches des savants était confiée à des hommes sans connaissances spéciales.

Dès que ce naturaliste revint de son exploration, une étude spéciale, suivie d'acclimatation, fut entreprise au jardin de Buitenzorg sous la surveillance immédiate de son éminent directeur, M. Treube, et elle a été couronnée de succès, car les plantations étaient dans un parfait état en 1885; malgré les soins jaloux avec lesquels on les dissimule aux regards des étrangers, M. Morellet a pu voir, en 1885, dans ce jardin, de nombreux échantillons, très jeunes il est vrai, de plants divers, *Sapotacea gutta*, *Palanquium oblongifolium*, *Kenatophorus Leeri*, *Kenatophorus poerus*, et il a su que depuis cette époque un grand nombre avaient été transportés au milieu des forêts de l'île, à l'altitude et dans les conditions où ils se rencontrent naturellement.

En 1886, la France reprit l'étude de la question. M. Serullas, qui avait accompli avec succès des missions dans nos colonies, fut envoyé en Malaisie et en Indo-Chine pour compléter l'œuvre si bien commencée par M. Seligmann. Il se plaît à reconnaître

[1] Rapport aux *Annales télégraphiques*, septembre, octobre, novembre 1883.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qu'en suivant les indications de celui-ci il a pu pénétrer au centre des contrées sauvages de Sumatra, d'où il a rapporté les fleurs, les fruits et le latex d'un grand nombre d'espèces.

Il constata que ces arbres existent dans la presqu'île de Malacca, ce qui lui rendait inutile de nouvelles explorations dans l'île de Sumatra.

Frappé d'une grave maladie, il partit pour la France et revint, en 1887, dans l'Indo-Chine, avec la mission de créer des pépinières d'arbres à gutta en Cochinchine. Secondé par M. Demortière, chancelier du consulat de France à Singapore, il parcourut les forêts de l'État de Perak, et, après s'être assuré de la grande vitalité de ces espèces, il installa à Singapore une pépinière provisoire d'arbres arrivés à leur état de croissance. Les arbres avaient été coupés dans les forêts de Perak à moins de 1 mètre au-dessus du sol, séparés de leurs grosses racines, placés dans des bacs contenant de la fougère mouillée d'eau sans cesse renouvelée, et transportés par bateaux; en deux mois, ces troncs avaient émis de vigoureuses pousses dans la pépinière.

Pendant que ce travail de reproduction s'opérait, M. Serullas et son aide explorèrent la contrée où Oxley et Lobb avaient signalé, quarante ans auparavant, la présence de la première et la meilleure espèce de guttas, l'*Isonandra gutta* ou *Palanquium gutta*, qu'on n'y avait pas retrouvée depuis, par suite des défrichements opérés. En fouillant les lambeaux de l'ancienne jungle qui n'avaient pas été détruits, M. Sérullas trouva dans une vaste concession, appartenant à un planteur français, une véritable forêt d'arbres à guttas qu'il considère comme produits par les pousses des arbres détruits après le passage d'Oxley et de Lobb, c'est-à-dire par des *Isonandra*.

Le gouverneur de Cochinchine prévenu fit savoir à M. Sérullas qu'en présence de cette découverte, il n'y avait pas lieu d'envoyer à Saïgon les arbres de Perak, et il l'invitait à justifier préalablement à Paris de la réalité du fait botanique qu'il annonçait.

A ce moment, M. de Lanessan, délégué du Gouvernement français, allait passer par Singapore pour rentrer en France; il se rendit à la jungle. Je lui ai demandé de me faire savoir ce qu'il pensait de cette assertion et il m'a écrit qu'il était convaincu que l'arbre trouvé par M. Sérullas était réellement l'*Isonandra gutta* et probablement même un descendant des individus qui ont servi à la fixation de l'espèce.

En janvier 1888, M. Sérullas faisait une ample moisson de fleurs; il les rapportait à Paris, puis il revenait en juillet pour effectuer la récolte des graines. Il s'installa seul dans les bois, mais il fut pris, dès le commencement de ce travail, d'une fièvre violente et il dut être aussitôt rapatrié.

Il a rapporté plusieurs plants d'isonandra dans de petites serres portatives de son invention, où ils ont végété normalement pendant la traversée, par suite des dispositions ingénieuses qui permettent de les maintenir vers 28 degrés, dans un air renouvelé et débarrassé d'émanations salines. Une de ces serres était à l'Exposition, où M. Seligmann me l'a montrée, ainsi que son intéressante collection personnelle de feuilles et de latex de gutta-percha.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il paraît que les plantations de Cochinchine n'ont pas mieux réussi qu'autrefois celles de Java tant qu'on n'a pas suivi les dispositions savantes prises à Buitenzorg, sous la direction de M. Treube, et qu'on n'a pas transporté les sujets, devenus assez forts, dans des forêts convenablement situées, qui paraissent être pour eux un habitat nécessaire.

Va-t-on échouer au port? Va-t-on laisser perdre le fruit du travail sagace et opiniâtre de deux hommes de science dont l'un a vu sa santé fort ébranlée dans ces missions périlleuses? Va-t-on abandonner à la Hollande le soin de diriger nos communications électriques à travers les océans?

La pharmacie a reçu deux grands prix; un pour chacun des groupes dans lesquels peuvent être rangés tous les exposants.

Il est de notoriété vulgaire que beaucoup de pharmaciens, dans les villes surtout où la place est exiguë et l'habitation chère, ont cessé de préparer un grand nombre de médicaments que leurs anciens tenaient à honneur d'exécuter. Ce n'est pas ici le lieu de discuter les causes de cette transformation qui, rationnelle pour diverses formes médicamenteuses, mieux préparées en grand et à la machine qu'en petit et à la main, devient, au contraire, extrêmement regrettable lorsque, dépassant toute mesure, elle a pour conséquence de changer l'officine du pharmacien en un magasin où l'on débite, sans essai préalable, les produits des autres et où l'on se contente d'exécuter les ordonnances du médecin. Quoi qu'il en soit, c'est un fait, et un fait irrémédiable : il existe aujourd'hui un groupe de pharmaciens, les fabricants de produits pharmaceutiques.

Leurs usines ne sont pas, comme celles des fabricants de produits chimiques, spéciales à une ou à quelques substances; c'est par centaines, par milliers qu'on les compte, et la plupart exigent un dosage exact, compliqué de ce fait que le dosage est variable d'un produit à l'autre. Si l'on ajoute enfin que la matière, une fois fabriquée en gros ou en demi-gros, est subdivisée par grammes ou même par centigrammes, pour être envoyée à chaque pharmacien, on sera surpris d'apprendre qu'il n'y a jamais eu une erreur grave, qui aurait été certainement reconnue par suite de la production d'accidents similaires, au même moment, dans des pays différents.

Le grand prix a été attribué à la PHARMACIE CENTRALE, vaste association de pharmaciens entre eux, qui, dans les mains de MM. Genevoix et Buchet, a conservé la suprématie que lui avaient acquise ses fondateurs, Ménier, puis Dorvault.

Le second groupe des exposants est constitué par les spécialistes, propriétaires souvent d'un seul produit ou d'un petit nombre dont la vente a lieu sous le nom et le cachet de leur auteur.

Les spécialités, sauf celles en nombre très minime qui ont été inscrites au *Codex* ou approuvées par l'Académie de médecine, n'ont pas d'existence légale, et c'est en partie ce qui constitue leur succès. Leur objectif est, soit de répandre un produit préférable à ceux que contient l'arsenal, immense cependant, de la thérapeutique légale, soit

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'atténuer les inconvénients d'odeur, de saveur que présente l'administration de beaucoup de médicaments.

Plusieurs spécialités constituent de véritables découvertes, utiles à l'hygiène et à l'art de guérir, beaucoup représentent d'heureuses innovations; un très grand nombre sont sans valeur et ne réussissent qu'en raison de la crédulité humaine et par la toute-puissance de l'annonce : l'ivraie étouffe le bon grain. L'Administration a lutté quelque temps contre cette invasion; dans l'attente vaine d'une loi qui remplace celle de l'an XI, elle a rendu les armes. Quel est le magistrat, le fonctionnaire qui n'achète pas aujourd'hui quelque spécialité?

Il n'est que juste d'adresser les plus vifs remerciements au comité d'installation de la classe 45 pour l'énergie et le tact qu'il a montrés en accueillant l'innovation utile ou heureuse, et en écartant la spécialité banale qui recherchait dans l'Exposition une prime à la vente par la publicité exceptionnelle qu'elle lui apportait.

Le grand prix a été accordé à un savant de premier mérite, M. Tanret; son exposition est celle d'un inventeur, car c'est lui qui a découvert tous les produits qu'il avait exposés; les uns n'ont pas reçu d'application et sont par conséquent justiciables des académies plutôt que des jurys d'exposition; les autres rendent aujourd'hui de réels services à la thérapeutique : l'ergotinine, la pelletierine, le terpinol, les sels doubles de caféine.

Ces matières présentent ceci de particulier que ce sont des substances définies, des espèces chimiques véritables, et il ne sera pas sans utilité de rappeler que les lois sur la pharmacie s'opposent, avec juste raison d'ailleurs, à ce que toute invention intéressant la santé publique devienne une propriété particulière, comme l'obtention d'une couleur ou la découverte d'un procédé de fabrication. Tanret a publié la manière de préparer ces substances, et elles sont dans le domaine public depuis le jour où elles ont été isolées.

La classe avait donné l'hospitalité à une exposition scientifique collective, et en partie rétrospective, des pharmaciens français. C'était une idée heureuse qui a eu, entre autres buts, celui de montrer au public, même instruit, ce qu'il ignore généralement à savoir que la pharmacie, glorieuse dans le passé, n'est pas sans honneur dans le présent, et que tout pharmacien, digne de ce nom, n'est pas simplement un homme qui exécute des ordonnances, qu'il est, à un degré plus ou moins élevé, doublé d'un savant. Je me contenterai de rappeler ce que J.-B. Dumas, qui s'est toujours honoré d'avoir commencé son instruction dans une pharmacie, disait dans l'éloge de son confrère et ami Balard, qui avait été longtemps pharmacien à Montpellier avant d'être professeur :

..... Les opérations de la pharmacie constituent, on ne le sait pas assez, la meilleure des écoles pour un esprit pénétrant et réfléchi. Elles s'exercent sur des productions provenant des minéraux, des plantes ou des animaux. Elles apprennent à observer les résultats de leur action réciproque, à tenir compte des effets de l'air, de la chaleur et des dissolvants sur chacune d'elles; c'est-à-dire à mettre

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

à profit, pour la défense de la vie de l'homme, les matières et les forces dont il dispose. Elle opposa pendant de longs siècles les leçons de choses à l'esprit de système; elle dissipa les rêves de l'alchimie, présida à la naissance de la chimie moderne et donna l'essor à l'étude des plantes. Les plus humbles de ses laboratoires, souvent témoins de ces méditations salutaires et fécondes sur les lois de la nature, ne perdraient ce privilège qu'au détriment de la science et du pays.

Le grand prix avait été décerné sans discussion, je puis dire par acclamation, à cette exposition collective par le jury de la classe.

Le jury supérieur a cru devoir supprimer cette haute récompense, non parce qu'il l'a cru trop élevée, mais pour des raisons exclusivement administratives que voici. Cette exposition était purement scientifique, en conséquence elle ne devait pas figurer au groupe V, dans la classe 45, mais dans le groupe II, aux Arts libéraux, parmi les expositions scientifiques des ministères, des académies, etc. De fait, on ne savait à quelle personnalité attribuer la récompense: ce n'est pas à l'une ou à l'ensemble des écoles de pharmacie de France, parce que le plus grand nombre des membres de l'exposition collective n'appartenait pas à l'enseignement. Ce n'est pas davantage aux producteurs des objets exposés, car beaucoup sont décédés, et plusieurs depuis de longues années.

On est tout aussi embarrassé si, abandonnant la collectivité, on se propose de récompenser individuellement les exposants vivants, car les objets exposés sont de trois sortes : des produits chimiques; des livres, des thèses ou des études microscopiques; des appareils pharmaceutiques ou chimiques. Si la classe 45 peut récompenser des produits, elle n'a aucune qualité pour juger des livres, des publications qui ressortissent au groupe II, non plus que des appareils dont l'examen est attribué au groupe VI, classe 51.

Dans ces circonstances, le jury supérieur, tenant à montrer toute l'importance qu'il attache à cette exposition remarquable à des points de vue divers, a accordé la médaille d'or à M. André-Pontier, son organisateur, et la lui a décernée en qualité de collaborateur de l'exposition collective des pharmaciens de France, et non comme exposant; ce qui implique que la collectivité dont il émane avait droit à une récompense supérieure à la sienne, c'est-à-dire à la plus élevée de toutes, au grand prix qu'avait proposé la classe.

L'exposition pharmaceutique révèle, depuis 1878, une marche rapide en avant, dans une autre voie que celle du remplacement du travail à la main par celui de la machine; c'est la substitution, de plus en plus fréquente, des substances simples aux mélanges complexes dont l'ancienne pharmacie faisait surtout usage, en employant les drogues naturelles et des matières amorphes. L'avantage est manifeste; il met aux mains du médecin des éléments exactement dosés, à la place de produits nécessairement infidèles parce que le principe actif est disséminé en proportions souvent très variables dans des matières inertes, ou même plus ou moins modifié par l'existence, dans le composé naturel ou amorphe, de corps doués d'une activité d'un autre ordre. L'art de guérir a fait de précieuses acquisitions dans les glucosides et surtout dans les alcaloïdes,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dont plusieurs, poisons redoutables, sont, à doses infinitésimales, des agents médicamenteux de première valeur.

La thérapeutique ne cherche plus seulement ces médicaments dans les corps de la nature et dans leurs dérivés; elle a fait une ample moisson, depuis 1878, dans les dérivés de la houille qui, après avoir étonné le monde par les couleurs les plus variées et les plus belles, rivalisent aujourd'hui pour lui donner des parfums et des médicaments de premier ordre.

Le nombre des remèdes nouveaux empruntés à ces deux sources est très grand; la plupart n'ont pas tenu ce qu'un premier examen superficiel avait fait espérer à celui qui les avait essayés, et ils n'ont eu qu'une existence éphémère; il en est cependant, comme la cocaïne et l'antipyrine, qui rendent à la thérapeutique des services équivalents à ceux de la morphine et de la quinine.

En parcourant l'exposition de la classe, on était émerveillé par le nombre et la beauté des produits cristallisés. Il est clair qu'il y a dans ces superbes exhibitions beaucoup de substances dites *d'exposition;* néanmoins il faut espérer que l'abondance, la profusion de ces matières dans les vitrines des spécialistes notamment, est l'indice d'une modification heureuse, d'un réveil de notre fabrication, dont il y aurait une deuxième preuve dans ce fait que plusieurs maisons de spécialités se sont assuré le concours de chimistes de valeur.

C'est une tendance qui mérite le plus grand encouragement parce qu'elle aurait pour résultat de diminuer l'importation en France des produits allemands qui envahissent notre marché, et il n'est pas sans intérêt de rechercher les causes de notre infériorité pour arriver à l'atténuer ou à la faire disparaître.

Une première est le droit qui pèse sur certaines matières premières et qui a été surélevé depuis 1870. Le moment actuel, où l'on prépare la revision de notre régime douanier, est tout à fait indiqué pour étudier à fond cette question, et l'abaissement de plusieurs de ces taxes peut ne pas susciter des difficultés insurmontables, car la plus-value résultant de l'accroissement des importations compenserait vraisemblablement la perte résultant de la diminution du droit d'entrée dans un grand nombre de cas.

A ce sujet, il est bon de rappeler que les écorces, les fruits, les graines, venant des pays d'origine, entrent généralement francs de droit de douane, tels que le quinquina, la noix vomique, etc. Si nos fabricants payent 5 et 6 francs, c'est parce qu'ils n'importent pas ces matières directement et qu'ils les font venir par navires étrangers; ce droit faible d'ailleurs, nommé *surtaxe de pavillon*, a été établi pour favoriser notre marine marchande.

Un autre argument, le principal même au dire des intéressés, est le prix comparativement plus élevé, dans notre pays, de l'alcool et de l'éther qui sont les principaux facteurs du traitement et de la purification des produits organiques; pour eux cette différence de prix équivaut à l'impossibilité de fabriquer un certain nombre de ces substances.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ces plaintes reposent sur un fondement sérieux, néanmoins il est juste de reconnaître que l'Administration a fait de larges concessions en faveur de l'industrie consommatrice d'alcool et d'éther, et il n'est pas impossible d'admettre qu'elle continue dans cette voie.

Sous l'empire de la loi du 8 décembre 1814, les spiritueux employés à des usages industriels étaient exonérés de tout impôt à la condition d'avoir été dénaturés en présence du service. Celui-ci étant devenu impuissant à prévenir les fraudes, une décision ministérielle du 18 octobre 1833 frappa les alcools industriels des mêmes taxes que les alcools de bouche.

Une ordonnance du 25 juin 1844, visant une loi du 24 juillet 1843 qui faisait revivre, en le restreignant, le principe de la loi de 1814, décida que les alcools d'industrie seraient dénaturés par l'addition, en proportions variables, de certaines huiles essentielles (goudron de bois, de houille, térébenthine, huile de schiste, de naphte, etc.). La quotité du droit variait suivant la proportion des essences et suivant l'importance des localités où les alcools étaient mis en œuvre.

En 1871, l'élévation de 75 à 125 francs, en principal, du droit de consommation sur les alcools, surexcita la fraude consistant à revivifier l'alcool de son mélange avec les huiles essentielles, et, d'autre part, divers industriels qui n'avaient pas la possibilité d'adopter ce procédé de dénaturation se plaignaient amèrement du tort considérable que leur causait l'exclusion *de fait* qui frappait leur fabrication.

La loi en date du 2 août 1872 et plus tard le règlement d'administration publique du 29 janvier 1881 ont eu pour double objectif de donner au Trésor un supplément de garanties, en réservant exclusivement aux industriels proprement dits la faculté de dénaturer les alcools, et d'accorder en même temps à ces industriels des facilités plus grandes d'admission au bénéfice de la modération de la taxe.

C'est ce dernier règlement qui régit la dénaturation actuelle des alcools, dont le droit est fixé à 37 fr. 50 par hectolitre d'alcool pur.

Le Comité consultatif des arts et manufactures, c'est-à-dire une réunion où l'élément scientifique et industriel est largement représenté par les personnes les plus honorables et les plus compétentes, détermine pour chaque branche d'industrie les conditions dans lesquelles doit être opérée cette dénaturation.

Le principe de la dénaturation est d'ajouter à l'alcool de l'esprit de bois (méthylène) dans la proportion d'un neuvième. Si ce moyen est admis par le fabricant, aucune difficulté n'a lieu; toutes les fois que cet agent de dénaturation est considéré par l'industriel comme nuisible à la fabrication, il indique lui-même le procédé qu'il désire substituer à l'emploi de l'esprit de bois et le Comité consultatif juge. Le type du méthylène, fixé par le Comité en 1879, était, à dessein, très impur; son emploi ayant soulevé de justes réclamations, parce qu'il altérait certaines substances, qu'il avait une odeur très désagréable et que les vapeurs de certains des corps étrangers qu'il contient pouvaient ne pas être sans inconvénient pour les ouvriers, au point de vue

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de l'hygiène, le comité changea en 1881 le mode de dénaturation. Il s'opère aujourd'hui par de l'alcool méthylique, titrant 90 degrés au moins, renfermant 65 p. 100 d'alcool méthylique pur et 35 p. 100 de matières parmi lesquelles l'acétone doit représenter 20 à 25 p. 100.

Le bénéfice de la taxe réduite a été successivement accordé à la demande des fabricants, et les produits principaux admis à en bénéficier sont l'éther simple, les éthers composés, le fulminate de mercure, le chloroforme, l'iodoforme, le chloral, le collodion, les insecticides alcooliques, les savons transparents, la présure liquide, les alcools à l'usage des teinturiers et des chapeliers, les alcools d'éclairage et de chauffage, le tanin à l'alcool, les alcaloïdes divers et les extraits pharmaceutiques.

Des procédés de dénaturation spéciaux sont employés pour les éthers, le fulminate de mercure, le chloroforme, le chloral, le collodion. Ces procédés consistent, en principe, à mélanger, devant un employé de l'Administration des contributions indirectes, l'alcool avec les matières qui serviront à préparer le composé : ainsi la dénaturation pour le bromure d'éthyle s'opère en mélangeant l'alcool avec du brome et du phosphore amorphe dans les proportions nécessaires pour la fabrication de ce produit.

A l'origine, les alcools livrés aux fabricants restaient enfermés sous une double clef et il ne pouvait en être pris livraison qu'en présence d'un agent de l'Administration. Aujourd'hui les industriels, qui réclament le crédit des droits, sont soumis au régime des distillateurs de profession et des marchands en gros de boisson; le droit n'est acquitté qu'à la sortie.

Ils ont un compte d'alcool en nature et un compte d'alcool dénaturé. Pour les produits qui ne retiennent pas l'alcool ou dans lesquels le service ne peut reconnaître sa présence, les quantités d'alcool réel à inscrire sont évaluées d'après une base de conversion convenue entre les fabricants et l'Administration; tels est le cas notamment pour les éthers et les divers alcaloïdes.

L'industriel doit inscrire, jour par jour, les quantités qu'il a prises, leur emploi, les quantités rentrées en magasin, et là se présente une complication très gênante pour le fabricant en raison des rôles divers de cet alcool, et aussi une perte notable de cet alcool. Lorsque l'alcool est changé en préparations pharmaceutiques, dans lesquelles il reste en nature, il suffit de noter les sorties puisqu'elles payent le plein droit.

Si l'alcool disparaît dans le travail pour être transformé en un produit différent, comme le chloral, un employé de l'Administration doit assister à la mise en train de la dénaturation spéciale à ce corps; en général, ce travail est rapidement terminé, néanmoins c'est une gêne pour l'industriel qui doit attendre que le service puisse être présent.

Quand l'alcool sert à faire des extraits, des épuisements, la complication devient grande parce qu'il y a une partie d'alcool récupérée qui rentre en magasin avec un degré différent, et c'est là surtout que surgissent des difficultés avec l'Administration, difficultés qui s'accroissent de ce que le même fabricant a, au même moment, des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

alcools en cours de travail pour des préparations de toute sorte, dans les diverses conditions qu'on vient d'énumérer, sans compter celles qui peuvent se faire avec l'alcool dénaturé au méthylène.

En outre, dans la dernière classe des opérations dont on vient de parler, il y a de l'alcool perdu, des *manquants* qui payent le droit plein comme si cet alcool entrait dans la consommation.

Si cette question était soumise à une commission mixte d'agents de l'Administration et de fabricants, on arriverait vraisemblablement à une simplification que le service et les industriels ont, tous deux, intérêt à réaliser. Les fraudeurs sont l'exception et c'est une habitude, aussi fâcheuse qu'immorale, de les admettre à transiger; une condamnation publique, avec les résultats qu'elle entraîne, en aurait efficacement raison.

La fabrication française des substances dans lesquelles entre l'alcool est protégée contre les produits étrangers, en dehors du droit de douane, par une taxe perçue à l'entrée sur l'alcool, dénaturé ou ordinaire, qui a dû servir à fabriquer ces produits étrangers, ou qui a été perdu dans le traitement et l'évaporation si l'alcool ne sert que comme agent de dissolution et de purification; il en est de même pour les substances à base d'éther. C'est le Comité consultatif qui évalue les quantités d'alcool et d'éther dont on doit grever ces matières étrangères importées en France.

Les préparations et les médicaments qui retiennent l'alcool et dans la composition desquels ce liquide exerce une action thérapeutique ne sont pas admis au bénéfice de la modération d'impôt, mais la pharmacie française a été protégée jusqu'à ce jour par la prohibition des médicaments composés, et l'on comprend sous cette désignation les poudres de substances, les extraits médicamenteux eux-mêmes.

On n'accorde que de très rares admissions de médicaments composés; elles ne peuvent être données que si le produit est inscrit dans un formulaire officiel étranger, et sur un avis de l'École supérieure de pharmacie de Paris qui est chargée d'évaluer le droit protecteur.

Donc, d'une part, ce n'est pas l'Administration proprement dite qui règle toutes les questions de dénaturation : c'est un conseil aussi désintéressé qu'instruit, le Comité consultatif des arts et manufactures, qui a toujours fait preuve d'un grand libéralisme; d'autre part, la pharmacie est protégée contre la concurrence étrangère, et cette protection a été très fructueuse aux intéressés, car, si la pharmacie de détail est dans l'état le plus précaire, malgré ce que croit le public et même le public éclairé, la spécialité est dans une situation des plus prospères. L'exportation en est considérable; elle a été pour l'année 1888 :

	Poids.	Valeur.
Eaux distillées alcooliques	66,074 kil.	330,370 fr.
Eaux distillées sans alcool	316,729	316,729
Autres médicaments composés	2,784,311	13,921,555
Totaux	3,167,114	14,568,654

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Et pour l'année 1889 :

Eaux distillées alcooliques.....	40,219 lit.	201,095 fr.
Eaux distillées sans alcool.....	424,268	272,561
Autres médicaments.....	4,660,584	13,981,752
TOTAL.....	5,125,071	14,455,408

En face d'aussi brillants résultats qui portent, en définitive, sur un petit nombre de maisons, est-il patriotique, est-il même prudent pour elles de rester tributaires d'une nation étrangère dans la fabrication de matières aussi importantes que les alcaloïdes et les nombreux produits organiques nouveaux? Supposons une interruption de nos rapports avec cette puissance; comment les spécialistes approvisionneront-ils la France et les autres pays où ils trouvent un si fructueux débouché?

Depuis le système de dénaturation par l'alcool ne contenant qu'un neuvième d'alcool méthylique acétonique, la plupart des opérations peuvent être exécutées avec l'alcool dénaturé; il me semble que nos fabricants ne l'emploient pas autant qu'ils le pourraient et le devraient. Je vois, par exemple, dans le rapport de la Chambre syndicale des produits chimiques et pharmaceutiques de Paris, à propos de notre infériorité sur ce point, qu'on parle de l'alcool pour séparer les alcaloïdes du quinquina; or on prépare aujourd'hui le sulfate de quinine sans alcool et, si l'on s'en sert encore pour le traitement des eaux mères, je crois que l'alcool dénaturé est susceptible d'être employé; dans ce cas, c'est le droit de 37 fr. 50 et non pas celui de 156 fr. 25 (que le rapporteur transforme en 186 francs) qui est acquitté.

D'autre part, on livre maintenant au commerce de l'alcool méthylique dont le prix est moindre que celui de l'alcool acquittant le plein droit et qui est susceptible encore de baisser; or son pouvoir dissolvant est, dans un grand nombre de cas, équivalent à celui de l'alcool vinique.

Je ferai une observation du même ordre pour l'éther. Il existe des produits légers du pétrole qui peuvent remplacer l'éther dans beaucoup de circonstances et qui ont l'avantage de présenter des volatilités variables, de telle sorte qu'il est possible d'en choisir une sorte appropriée au but à atteindre : on les utilise à peine en France.

Les usines françaises que j'ai visitées sont mal outillées; il en est dans lesquelles la plupart des opérations se font à feu nu, même des distillations de matières organiques.

Elles sont situées dans les grandes villes, ou à leur porte, à Paris même, c'est-à-dire dans les plus fâcheuses conditions pour les salaires, les loyers, le prix du charbon, tandis que j'ai vu dans les pays voisins des fabriques merveilleusement installées : les appareils à épuisement sont hermétiquement clos et disposés par séries pour que la matière soit lavée méthodiquement et économiquement; les transvasements sont exécutés sans perte; l'alcool restant est enlevé par la chaleur produite, au moyen de vapeur qui

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

arrive dans un double fond, puis par un jet de vapeur intérieur qui entraîne les dernières portions qu'on redistille; de telle sorte que l'alcool perdu ne représente qu'une fraction négligeable de celui qui est mis en œuvre.

Combien serait avantageux, pour une industrie où les matières premières sont si encombrantes et les produits fabriqués si faibles en poids, l'établissement d'une usine, munie de tous les perfectionnements modernes, près d'un port dans lequel arrivent les matières à traiter et les charbons d'Angleterre ou de Belgique!

La science est la base de l'industrie moderne; c'est aux pays où elle est le mieux cultivée qu'appartiendra la suprématie. Cette notion paraît évidente, car les nations civilisées s'efforcent à la fois d'élever le niveau de l'instruction scientifique et d'accroître le nombre de ceux qui étudient les sciences pures et appliquées. Jetons un coup d'œil sur l'enseignement technique en France et spécialement sur les améliorations accomplies depuis l'Exposition de 1878.

L'enseignement donné par l'État ne s'est pas dirigé du côté de la chimie; les écoles d'arts et métiers n'ont été dotées d'une chaire de chimie qu'en 1873; aujourd'hui encore, cet enseignement est très limité et la théorie n'est pas accompagnée par la pratique du laboratoire.

Lorsque l'École centrale des arts et manufactures, cette œuvre remarquable de l'initiative individuelle, fut cédée à l'État, l'étude de la chimie conserva l'organisation primitive. L'enseignement est le même jusqu'au milieu de la seconde année pour les élèves des diverses spécialités; à partir de ce moment, les cours et les travaux pratiques restent communs à tous et il n'y a de différence que dans quelques-uns des projets que l'on donne à établir.

Il en résulte que le chimiste, sortant de l'École, a le précieux avantage de connaître les divers services d'une usine et qu'il est apte à en diriger tous les travaux : constructions, appareils de mécanique, de chauffage, etc.; aussi cette école a-t-elle produit un nombre considérable d'hommes éminents dans toutes les branches des sciences et de leurs applications; l'Exposition de 1889 a été son triomphe. Néanmoins cet élève est un ingénieur plutôt qu'un chimiste, parce que, si l'organisation de l'École était excellente pour 1829, alors que la chimie ne représentait qu'un domaine restreint, elle est insuffisante aujourd'hui que l'étude de la chimie, des autres sciences et des arts a pris un développement gigantesque; le nombre des leçons de chimie est trop limité et le temps que les élèves chimistes consacrent aux manipulations devrait être considérablement augmenté.

Il faudrait qu'une quatrième année fût entièrement appliquée à la spécialisation, ou mieux que la majeure partie des études théoriques qui remplissent la première année fût supprimée : ce qui n'est possible qu'à la condition de surélever le niveau du programme d'admission en soumettant les candidats dans les lycées à une préparation spéciale, moins littéraire et plus scientifique; l'École industrielle des Vosges est entrée

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dans cette voie en supprimant de l'enseignement de la première année la chimie des métalloïdes et des métaux.

L'École des mineurs de Saint-Étienne, les Écoles spéciales des mines, des ponts et chaussées, des tabacs, constituent, avec l'École centrale, les établissements de l'enseignement supérieur officiel. La chimie est enseignée dans ces écoles, mais le nombre des élèves est tellement restreint et la spécialisation si étroite, qu'elles ne préparent pas des chimistes à l'industrie.

A la tête du système se trouve le Conservatoire des arts et métiers, dans l'enseignement duquel la chimie, confiée, comme dans les établissements précédents, à des savants éminents, possède plusieurs chaires; ces cours rendent de grands services aux industriels, mais ne leur forment qu'un petit nombre de sujets.

L'initiative individuelle et les municipalités sont venues en aide à l'État d'une manière très efficace en fondant des écoles techniques, des sociétés industrielles, et en instituant des cours publics, visant plus spécialement les industries de chaque région. De son côté, le Gouvernement a reconnu ces services en subventionnant une grande quantité de ces établissements; leur nombre dépasse la centaine, et le chiffre des subventions, pour 1889, s'est élevé à 344,984 francs.

La plupart de ces institutions donnent une instruction très élémentaire; un grand nombre font figurer l'étude de la chimie dans les programmes, mais l'enseignement est le plus souvent rudimentaire au point de vue théorique et nul en pratique.

Il existe un certain nombre d'exceptions qui méritent d'être connues, parce qu'elles font le plus grand honneur à ceux qui ont fondé et qui entretiennent ces établissements dont l'utilité se fait, de jour en jour, sentir plus efficacement; n'étant pas taillés dans le moule officiel, ils s'orientent plus rapidement dans le sens des industries pour lesquelles ils ont été créés et ils se transforment plus aisément suivant les tendances et les nécessités des fabrications. Bordeaux, Nantes, Rouen et surtout Lille, Reims, Épinal, Nancy, Lyon et Paris ont pris part à ce mouvement.

La ville de Bordeaux a fondé une École supérieure du commerce et de l'industrie, en 1874, avec le concours de la Société philomathique, du conseil général et de la chambre de commerce; l'enseignement de la chimie n'y paraît pas suffisamment développé; la Société philomathique a organisé de plus des cours publics de physique et de chimie industrielles.

La ville de Nantes possède une école municipale professionnelle de garçons, créée par la Société industrielle en 1883; le cours se fait en quatre années et porte sur la chimie générale et la chimie analytique; néanmoins la partie chimique est effacée par la partie mécanique, et l'enseignement du commerce domine celui de l'industrie.

Il a été créé à Rouen, en 1849, une école professionnelle municipale à laquelle a été annexée, en 1886, une section commerciale et industrielle par suite d'une convention entre le Ministre du commerce et la ville de Rouen; elle semble peu appréciée au point de vue chimique jusqu'à ce jour, car la plupart des industriels de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Rouen recrutent de préférence leur personnel parmi les Alsaciens-Lorrains, ce qui doit tenir, en partie d'ailleurs, à ce que plusieurs, étant venus de cette région, tiennent à aider leurs compatriotes.

La ville de Lille et le département du Nord ont fondé en 1872, à Lille, une école d'enseignement technique supérieur qui porte le nom d'*Institut industriel du Nord de la France*.

L'enseignement théorique et pratique de la chimie est fortement organisé, comme celui de la physique, de la mécanique, de l'art des constructions, de la métallurgie; les professeurs sont choisis dans les facultés, dans le lycée et parmi les ingénieurs distingués de la ville. Outre les cours de chimie générale, théorique et industrielle et d'analyse, il s'y fait des leçons technologiques sur la sucrerie, la distillerie, la teinture. Les élèves, dont le nombre s'élève à près de 200, sont exercés à la pratique par des manipulations nombreuses dans des laboratoires bien organisés. Les diplômes accordés à la fin de la troisième année sont pris en grande considération par les industriels de la région. Une société industrielle très florissante patronne cette école, propose des prix, fait des conférences et publie un bulletin trimestriel.

La ville de Roubaix, centre industriel d'une grande importance dans le département du Nord, se maintient en état de grande prospérité par le soin avec lequel elle suit le mouvement scientifique, et elle a réussi à installer avec profit un double enseignement, celui du tissage et celui de la teinture.

La municipalité de Reims a institué, en 1875, avec le concours de la Société industrielle et de la chambre de commerce, une école professionnelle divisée en trois sections, industrielle, commerciale et agricole; le nombre des élèves dépasse 200. La chimie est enseignée surtout au point de vue de ses applications à l'industrie de la région; l'organisation des laboratoires est très bien comprise; les élèves y sont exercés à l'analyse qualitative, et spécialement à l'essai des alcalis, des savons, des huiles, des matières colorantes des tissus, et à la pratique de la teinture. L'école forme surtout des contremaîtres. La Société industrielle de Reims est divisée en six sections, dont l'une a le titre de *Comité des arts chimiques*.

L'École industrielle des Vosges a été établie par le ministère de l'instruction publique au collège d'Épinal, en 1871, pour offrir aux jeunes gens de l'Est un centre d'études de la même nature que celui de Mulhouse, enlevé à la France. Elle est destinée à former des chefs de maisons, des directeurs de tissage et de filature, des mécaniciens, des chimistes, etc. Les élèves, devant connaître les métalloïdes et les métaux à leur entrée, sont mis de suite à l'étude de la chimie organique; la seconde année est consacrée aux analyses et à la technologie. Néanmoins il n'y a que deux heures de chimie théorique et quatre heures de chimie pratique par semaine et il est difficile d'y introduire l'élément principal de la force de l'école de Mulhouse, le travail au laboratoire sous la direction effective de chimistes de valeur.

Le département de Meurthe-et-Moselle est encore privé d'enseignement industriel.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le conseil municipal de Nancy et les conseils généraux de Meurthe-et-Moselle ont voté, depuis 1885, des sommes importantes pour créer, avec le concours de l'État, un Institut chimique spécial; cet établissement est construit et l'aménagement intérieur se termine. Il comprendra, outre les cours théoriques de chimie de la faculté des sciences, un enseignement pratique très développé, exécuté dans des laboratoires établis à cet effet et munis de tous les perfectionnements modernes.

La ville de Lyon est dotée d'un enseignement technique à trois degrés : l'ancienne école de la Martinière, qui date de 1831, établie avec des fonds légués par le major général Martin à sa ville natale, constitue le premier degré. Elle prend des enfants de 12 à 13 ans qu'elle ne prépare pas à l'exercice spécial d'une profession déterminée, mais qu'elle cherche à rendre aptes à entrer dans l'industrie par une étude élémentaire des sciences. Au deuxième degré est l'École centrale lyonnaise, née en 1865 de l'initiative individuelle, où l'enseignement théorique et pratique de la chimie et de la physique est donné à une soixantaine d'élèves, en même temps que celui des sciences mathématiques et mécaniques élémentaires. La teinture est enseignée plus spécialement, parce que beaucoup d'élèves trouvent leur place dans cette industrie.

On voit par ce nouvel exemple et par l'existence de diverses autres institutions, telles que l'École de Flers, les cours de chimie tinctoriale au Conservatoire des arts et métiers de Paris et à la Société industrielle d'Amiens, que, de tous les arts chimiques, c'est celui de la teinture qui est le mieux doté en France.

En haut de l'échelle de l'enseignement technique est une institution remarquable dont nous n'avons pas encore cité d'exemple et qui fait le plus grand honneur à la faculté des sciences de Lyon, dont elle est une émanation, et surtout à M. Raulin, qui est directeur de cette école en même temps que professeur à la faculté des sciences. Elle a son siège dans cette faculté, où elle a été fondée en 1883.

Les élèves sont reçus au concours et la première année en compte 14 au maximum. Ils suivent les cours de chimie minérale de la faculté des sciences : trois leçons par semaine et une leçon de chimie industrielle. Ils sont admis en seconde année après un concours éliminatoire, le nombre maximum des élèves est de 9; ils suivent les cours de chimie organique de la faculté des sciences : quatre leçons par semaine et une leçon de chimie industrielle.

Dans l'une et l'autre de ces années, ils fréquentent le laboratoire, sauf aux heures des cours, tous les jours, de 8 h. 1/2 à 11 h. 3/4 et de 2 à 6 heures. En outre, les élèves de première et de seconde année suivent un cours de physique appliquée à la chimie et un cours de minéralogie appliquée à la chimie. Après ces deux années, les élèves, à la suite d'un examen dont les notes s'ajoutent à celles de l'année précédente, reçoivent des diplômes d'honneur ou des certificats d'étude et se placent dans l'industrie.

Cependant ceux de ces élèves qui se sont distingués dans leurs études peuvent rester encore deux autres années à l'école, d'abord pour apprendre, sous la direction

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

des maîtres, les méthodes de recherches et ensuite pour faire eux-mêmes des travaux originaux sur des sujets de chimie pure ou appliquée.

Actuellement tous les élèves sortis de l'école sont placés dans l'industrie : teinture, fabrication des produits chimiques, usines à gaz, impression sur tissus, métallurgie, sels ammoniacaux et engrais chimiques, laboratoires d'analyses, etc.; le nombre des élèves sortis est insuffisant pour satisfaire à toutes les demandes.

L'école est subventionnée par la faculté, la chambre de commerce de Lyon, la ville de Lyon, le département du Rhône, le ministère du commerce, le ministère de l'instruction publique.

Voici le principe qui a servi de base à l'organisation de cet enseignement : en Allemagne et à l'étranger, les laboratoires de l'Université sont largement ouverts à tous les jeunes gens qui, à des degrés divers, ont besoin de l'enseignement supérieur et, par exemple, dans les laboratoires de chimie, les jeunes gens qui se destinent à l'industrie sont en majorité. Ce sont eux qui ont donné à l'industrie allemande cette supériorité scientifique qui a été si désastreuse pour la France, et il n'y a pas encore bien longtemps que l'industrie française était obligée de demander des chimistes à l'étranger.

Pourquoi? C'est que nos facultés ne formaient des savants que pour le professorat, et lorsqu'un jeune homme, ayant des aptitudes pour les sciences expérimentales et du goût pour l'industrie, voulait se préparer à la profession d'ingénieur chimiste, il ne savait à quel laboratoire s'adresser.

N'y avait-il pas là une anomalie? Pourquoi interdire aux jeunes gens les laboratoires de nos facultés, par cela même qu'ils ne se destinent pas à l'enseignement? Pourquoi gaspiller les ressources mises à la disposition de l'enseignement supérieur en les rendant moins fructueuses? On a pensé qu'il était temps d'utiliser ces ressources en appelant à en profiter tous les jeunes gens qui, à quelque carrière qu'ils se destinent, ont besoin de connaissances scientifiques. L'industrie lyonnaise nous a prouvé que nous avions raison.

Cette note est de M. Raulin. J'ajouterai que divers travaux de science pure et appliquée ont été déjà publiés à l'Académie des sciences par les élèves de cette école.

Il n'existe pas d'école de chimie industrielle sérieuse de Lyon à Bordeaux, c'est-à-dire dans le Centre, le Sud-Est et le Midi.

Paris est moins bien pourvu que Lyon d'institutions d'enseignement pratique dirigées vers la chimie. On y a établi successivement cinq écoles primaires : Turgot, Colbert, Lavoisier, J.-B.-Say et Arago, dans lesquelles est donné un enseignement industriel, commercial surtout; la chimie élémentaire y est enseignée et les cours fortifiés par quelques manipulations; il en est de même à l'École des hautes études commerciales, à l'École supérieure de commerce de Paris, à l'Institut commercial de Paris. Néanmoins on n'y enseigne pas la chimie technologique en vue des industries en général ou de telle industrie spéciale, comme à l'École centrale de Lyon, à l'Institut du Nord et à l'École de Reims.

Paris a possédé, quelques mois avant la ville de Lyon, une école supérieure d'enseignement technique de la chimie, et c'est à l'Exposition de 1878 qu'il est juste de faire remonter la création de l'École municipale de physique et de chimie industrielles. M. Ch. Lauth terminait son rapport par une lettre au Ministre du commerce écrite à

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la fin de l'Exposition, dans laquelle il faisait ressortir que l'ardeur pour les recherches scientifiques n'était pas aussi grande en France que dans divers pays voisins, et que plusieurs de nos industries étaient gravement menacées par la concurrence étrangère. Après avoir établi qu'il existait entre ces deux faits une relation de cause à effet, il concluait en disant que ce ne sont ni les maîtres ni les élèves qui manquent chez nous, mais bien une école dans laquelle on enseignerait les applications de la chimie et où le professeur, en communion intime avec ses élèves, les habituerait à étudier les moyens pratiques de transformer les données scientifiques en résultats industriels.

Le conseil municipal de Paris, saisi de la question, accueillit l'idée de cette institution avec empressement, décida en principe qu'il y avait lieu de créer une école industrielle de physique et de chimie, nomma une commission chargée de dresser un projet, et l'école était officiellement constituée en août 1882.

Le cadre de l'enseignement est limité aux sciences physico-chimiques, avec la partie des mathématiques nécessaire pour que l'étude de la physique et de la chimie puisse être complète.

Les élèves sont admis de 15 à 19 ans au concours; on en reçoit trente chaque année; ils restent trois ans à l'école et subissent, à la fin de l'année, un examen qui est éliminatoire. Après le troisième semestre, ils se spécialisent en physiciens et en chimistes qui tous suivent les mêmes cours théoriques, mais qui participent à des travaux pratiques différents. La caractéristique de cette école est celle que nous avons signalée pour celle de Lyon; les élèves consacrent la majeure partie du temps au laboratoire où ils travaillent sous la direction du professeur ou de son préparateur.

Cet enseignement pratique, qui a toujours lieu de midi 30 à 4 h. 40, est continué jusqu'à 6 heures du soir s'il n'y a pas un cours. Le rapport du nombre des physiciens aux chimistes est de 1 à 2.

Cette organisation et la direction de l'école ont été confiées à M. Schutzenberger, de l'Institut, l'ancien directeur de l'École de Mulhouse; c'est dire que cette institution, qui ne date que d'un petit nombre d'années, car il n'est sorti encore que quatre promotions, est appelée à réaliser les espérances qu'on est en droit d'en attendre et à combler une lacune dans notre enseignement technique.

Cette innovation importante, consistant dans la création à Paris et à Lyon d'un enseignement industriel supérieur, avec l'industrie chimique pour objectif, n'a pas été la seule modification réalisée depuis l'Exposition de 1878, en vue d'encourager les jeunes gens à se diriger dans cette voie et de donner un nouvel essor aux arts chimiques; il en est une autre dans un sens différent qui exercera certainement une influence heureuse sur le progrès de la chimie : c'est l'introduction de l'élément industriel, à côté de l'élément théorique, dans la Société chimique de Paris.

En 1858, la Société chimique, qui venait de se fonder bien modestement à Paris, cherchait une combinaison pour créer un organe scientifique destiné à publier les tra-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

vaux de ses membres, et un compte rendu des recherches exécutées en France et à l'étranger. D'un autre côté, M. Barreswil étudiait les moyens de réaliser ce second desideratum. Une entente intervint entre ce dernier et M. Wurtz, le représentant le plus autorisé et le plus dévoué de la Société chimique, et deux publications distinctes, quoique unies, parurent le même jour, sous le couvert de la Société chimique, avec le titre : *Répertoire de chimie pure et appliquée,* l'une consacrée à la science théorique et l'autre à la science pratique.

A partir de 1864, ces deux recueils se fondirent en un seul sous la dénomination de *Bulletin de la Société chimique.*

L'idée de créer une publication contenant le résumé des travaux publiés en France et à l'étranger était des plus heureuses, mais le scindement en deux parties n'était pas viable parce qu'il n'y a pas de barrière définissable entre la chimie et ses applications; les mêmes travaux paraissaient dans les deux parties du répertoire, et ce double emploi se compliquait d'appréciations différentes, quelquefois contradictoires.

Une publication, unique dans la direction comme dans l'exécution, s'imposait; mais on commit une faute plus grave que la première en donnant au recueil modifié une allure exclusivement théorique au lieu de lui conserver son double caractère qui aurait eu comme résultat de transformer la Société chimique en un centre de réunion pour les savants de la théorie et de la pratique, et de constituer le bulletin en organe des uns et des autres. Telle est, à mon sens, la cause principale de la faible extension de la société française par rapport aux sociétés du même ordre dans les pays voisins où les publications industrielles ont une étendue et une valeur considérables. La société, réduite à l'élément scientifique, peu nombreux, sans grands moyens d'action, était condamnée à rester stationnaire, car il n'était pas rationnel de penser que l'industriel prendrait la peine d'assister à des séances où l'on ne discutait pas les questions vitales de sa profession, et sans espoir d'y trouver des conseils pour résoudre les difficultés de sa fabrication et en combler les lacunes.

Depuis longtemps, théoriciens et praticiens, tous étaient attristés d'un état de choses si fatal au développement de l'industrie et même de la science, car il n'est guère de découvertes industrielles qui n'amènent au savant de nouvelles études à entreprendre et ne lui fournissent des sujets de recherches; connaissant la cause, ils cherchaient le remède.

L'honneur de l'avoir trouvé revient à l'initiative éclairée des membres de la Chambre syndicale des produits chimiques de Paris, près de laquelle les hommes de science rencontrent toujours un accueil si empressé. Ses présidents, MM. Joulie, Vée et Poirrier, ont successivement, avec une ténacité qui ne s'est pas démentie, cherché à réaliser cette union qui a été accomplie par M. Suilliot. Dans une lettre, en date du 25 juin 1888, il rendait compte du résultat heureux de ses négociations dans les termes suivants :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Monsieur et cher confrère,

Au nom de la Société chimique de Paris et du Syndicat des produits chimiques, nous réclamons votre concours pour arriver à la réalisation, si désirée parmi nous, d'un rapprochement entre les chimistes scientifiques et les fabricants qui, en France, travaillent séparés, tandis que leur collaboration, leur contact de tous les jours, seraient indispensables pour assurer la prospérité de l'industrie nationale.

A l'étranger, chez nos concurrents les plus directs et les plus redoutables, en Angleterre et en Allemagne, de grandes sociétés, dont quelques-unes comptent des milliers de membres, les réunissent. Chacune d'elles dispose d'un journal qui rend compte de ses travaux et qui, puisant à toutes les sources, — faits scientifiques, économiques et statistiques, inventions nouvelles, brevets, descriptions de procédés et d'appareils, — les répand sans retard parmi ses adhérents. En France, chacun de nous, réduit à ses propres moyens, se procure laborieusement les renseignements indispensables quand il en connaît les sources ou quand le défaut d'habitude des langues étrangères ne les lui ferme pas.

Réduits à nos propres forces, nous aurions été entravés, dans la création des réunions et du journal qui nous manquent, par des difficultés peut-être insurmontables. La Société chimique les aplanit en nous faisant profiter de son organisation, nous ouvrant ses séances, son bulletin, et surtout en nous offrant sans réserve le concours des savants éminents qui la dirigent.

Chaque mois se tiendra une séance supplémentaire exclusivement consacrée à la chimie industrielle. Le bulletin en donnera le compte rendu en même temps que des analyses et des extraits des publications qui intéressent les chimistes pratiques.

Ceux qui assistent aux séances de la société et les lecteurs du bulletin ont constaté que ces paroles n'ont pas été lettre morte; ainsi le dernier numéro contient une étude complète, raisonnée, des divers procédés récents publiés dans le monde entier sur la fabrication de la soude et du chlore, et l'on peut être certain que M. Expert-Besançon, le nouveau président de la Chambre syndicale, continuera les efforts de ses prédécesseurs pour accroître le nombre des membres de la Société chimique parmi les industriels et pour donner à ses réunions l'attrait qui leur manquait.

L'Exposition de 1889 vient d'être une heureuse occasion pour les industriels de montrer tout le prix qu'ils attachent à cette union; 136 exposants n'ont pas accepté la somme qui leur était restituée par suite des économies qu'avait réalisées le comité d'installation et ont fait remettre 8,062 francs au trésorier de la Société chimique [1].

Ces deux améliorations sont de trop récente date pour qu'il soit permis d'en citer les résultats précis; cependant il est du plus heureux augure de voir des industriels français s'attaquer à deux des questions les plus ardues : « retirer le chlore des résidus des marais salants rejetés à la mer; — fabriquer l'acide stéarique et la glycérine directement au moyen de la vapeur d'eau », et les résoudre par une combinaison de moyens qui révèlent chez leurs auteurs, outre une conception très claire du jeu des réactions chimiques, la connaissance approfondie des ressources que la physique et la mécanique offrent à l'industrie chimique.

[1] Voir le rapport qui suit.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

RAPPORT DE M. H. SUILLIOT,

TRÉSORIER DE LA CLASSE 45 DES PRODUITS CHIMIQUES À L'EXPOSITION DE 1889.

Le comité d'installation de la classe 45 a eu à procéder à l'érection des vitrines de 338 exposants.

Tout en désirant donner à cette exposition un caractère imposant, en raison même de l'emplacement favorable, quoique restreint, qui lui avait été accordé, il a recherché toutes les économies possibles dans l'intérêt bien entendu des participants.

Il y avait seulement 660 mètres utilisables, déduction faite des voies qui la traversaient. L'architecte choisi par le comité, M. Paul Déchard, s'est acquitté de la mission qui lui avait été confiée d'une façon heureuse et en même temps économique, par l'établissement de vitrines hautes et basses et d'un kiosque central duquel on pouvait évaluer d'un coup d'œil l'importance de l'exposition.

Les devis n'ont donné lieu à aucun mécompte, et non seulement les sommes évaluées comme nécessaires n'ont pas été appelées, mais sur les sommes versées par les exposants il y a eu lieu de rembourser un excédent après l'Exposition.

Le comité d'installation avait décidé que chaque exposant aurait à payer, par mètre courant, 300 francs pour les vitrines hautes et 250 francs pour les vitrines basses.

Il n'a été appelé par le trésorier du comité que 275 francs pour les vitrines hautes et 225 francs pour les vitrines basses.

Les encaissements sur ces bases ont produit, intérêts et agio compris, une somme de		154,544f 80c
Les frais se sont élevés à :		
Vitrines	95,208f 99c	
Honoraires à l'architecte	8,498 51	
Cloisons	7,581 00	
Peintures et décors	6,867 70	
Tapis	4,624 05	
Planchers payés à la direction	4,445 28	134,690 65
Salaires des gardiens et habillement	4,094 45	
Assurance	1,365 85	
Imprimés et frais divers	1,425 87	
Mobilier et bannière	578 95	
Il est donc resté disponible à la fin de l'Exposition une somme de		19,854 15

Le comité d'installation, dans sa dernière réunion, a été d'avis d'en opérer le remboursement à raison de 34 fr. 50 par chaque mètre courant de vitrine.

Il a décidé en même temps de faire un appel aux exposants en faveur de la Société chimique de Paris, à laquelle les sommes non réclamées seraient versées.

136 exposants, considérant qu'ils n'avaient pas eu à verser même les sommes qu'ils s'étaient engagés à payer lors de leur admission, ont laissé la somme qui devait leur être distribuée aux mains du trésorier, pour être versée en leur nom à la Société chimique de Paris par le président du comité.

Ces dons se sont élevés à la somme de	8,062f 00c
202 exposants ont réclamé le remboursement se montant au total de	11,792 15
ENSEMBLE	19,854 15

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La moyenne de prix du mètre courant s'est élevée en totalité à 234 fr. 09, somme inférieure de plus de moitié à celle de l'Exposition de 1878.

Le nombre des exposants a été de :

Pour la France	443
Pour ses colonies	94
Pour les nations étrangères	617
TOTAL	1,154

Le nombre des récompenses attribuées est le suivant :

EXPOSANTS.

Grands prix	17
Médailles d'or	129
Médailles d'argent	148
Médailles de bronze	188
Mentions honorables	197
TOTAL	679

COLLABORATEURS.

Grand prix	1
Médailles d'or	13
Médailles d'argent	34
Médailles de bronze	36
Mentions honorables	15
TOTAL	99

Neuf membres du jury se sont partagé la rédaction du rapport sur l'exposition de la classe des produits chimiques et pharmaceutiques. Ce sont :

classe 45.

MM. LEQUIN, *Produits chimiques de la grande industrie.*
J. ROUX, *Savonnerie.*
Ed. MICHAUD, *Industrie stéarique, utilisation des déchets.*
A. RICHE, *Pétroles, paraffine, vaseline; huile de foie de morue.*
L. SCHUTZENBERGER, *Matières colorantes et couleurs.*
Ch. LORILLEUX, *Encres, cirages.*
CHAPEL, *Industrie du caoutchouc et de la gutta-percha.*
E. JUNGFLEISCH, *Produits à l'usage des sciences, alcaloïdes.*
A. VÉE, *Préparations pharmaceutiques.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

RAPPORT

PAR

M. E. LEQUIN

ANCIEN INGÉNIEUR DES MANUFACTURES DE L'ÉTAT
DIRECTEUR DES FABRICATIONS DE PRODUITS CHIMIQUES DE LA SOCIÉTÉ DE SAINT-GOBAIN
CHAUNY ET CIREY

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE.

INTRODUCTION.

On désigne sous le nom de *grande industrie chimique* l'ensemble des procédés de fabrication qui mettent en élaboration les matières premières fournies par la nature; les produits fabriqués ainsi obtenus étant généralement eux-mêmes des matières premières pour les autres industries.

Ce sont ces procédés et ces produits que la première section du jury de la classe 45 a examinés.

Nous reprendrons l'examen des différentes fabrications au point où M. Troost, notre éminent prédécesseur, les a laissées dans son remarquable rapport sur la grande industrie à l'Exposition de 1878.

Le mouvement scientifique qui s'était manifesté avec succès dans l'étude des procédés industriels pendant la période de 1867 à 1878 ne s'est pas ralenti dans les onze années qui viennent de s'écouler.

En Angleterre, le pays classique de la grande industrie chimique, des capitaux énormes ont été consacrés à l'étude et à la mise au point de procédés nouveaux mettant en pratique les connaissances les plus élevées des arts chimiques et mécaniques.

Ces procédés ont donné lieu, devant les différentes sociétés anglaises, à des discussions d'une haute portée scientifique qui ont fait ressortir la valeur des industriels et des savants qui y prenaient part.

En France, nous connaissons moins ces grandes discussions qui tendent à élever le niveau industriel. Cela tient à ce que nos industries chimiques sont plus fermées par suite de leur organisation constitutive, qui souvent modère l'initiative des fabricants.

Les industries françaises doivent fournir des résultats financiers immédiats; cette considération s'oppose généralement aux tentatives et aux essais qui caractérisent l'industrie anglaise.

On n'en peut pas déduire que la valeur de nos chimistes et de nos ingénieurs est moindre. Pour arriver aux résultats économiques dont nous parlons plus haut et pour compenser les différences provenant du coût des matières premières dans les deux pays, différences qui ne sont pas couvertes par les droits protecteurs frappant les produits fabriqués, nos industriels doivent étudier les perfectionnements de détail qui permettent les économies de la matière en même temps que la meilleure utilisation de la main-d'œuvre. C'est surtout dans cette voie que nos chimistes et nos ingénieurs

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

poussent leurs études; les résultats financiers des sociétés françaises permettent de penser qu'ils ne sont pas restés au-dessous de leur tâche, et les constatations des améliorations faites dans l'application de procédés importés de l'étranger, quelquefois à peine ébauchés, nous permettent d'affirmer que notre industrie nationale n'est pas restée en arrière.

La Belgique était largement représentée à l'Exposition de 1889. Les conditions économiques dans lesquelles se trouve placé ce pays par rapport aux importations anglaise et allemande ne lui ont pas permis de suivre le mouvement de transformation qui s'est produit chez ses voisins. Aussi les anciennes usines ont-elles limité leurs fabrications aux parties qui étaient restées rémunératrices, sans chercher à prolonger la lutte des vieux procédés contre les nouveaux.

La Russie était représentée dans la grande industrie chimique par six établissements importants, témoignant des progrès rapides faits dans ce pays dont les usines n'étaient pas encore très connues.

La Suisse, l'Italie et l'Espagne possèdent des industries chimiques absolument appropriées à leurs besoins intérieurs, aussi n'avaient-elles pas pris une grande part dans notre classe à l'Exposition internationale.

Enfin il nous a été permis de juger des progrès réalisés dans le nouveau monde. Il y a quelques années, ses marchés étaient encore alimentés par les produits anglais, et l'industrie chimique y était à peu près nulle.

La période de dix ans que nous venons de traverser aura sa place marquée dans l'histoire des grandes transformations industrielles auxquelles correspond toujours la mise au jour d'idées et de théories nouvelles.

Ces idées n'arrivent qu'exceptionnellement à maturité dans un délai très court, et pour les grouper en un procédé industriel une génération est quelquefois nécessaire.

Elles sont cependant la caractéristique d'une époque industrielle, et ne serait-ce qu'à un point de vue purement philosophique, et pour faire ressortir l'esprit dans lequel elles se sont produites, nous croyons qu'il est bon de les signaler.

On trouvera donc dans ces notes, à côté de procédés et de perfectionnements entrés dans la pratique, l'indication de procédés nouveaux, ainsi que les idées émanant de savants et d'industriels autorisés sur les procédés existants, toute discussion directe de notre part devant être rigoureusement écartée.

Nous examinerons successivement :

1° L'industrie de la soude;

2° L'industrie de la potasse;

3° Enfin, sous la rubrique *industries diverses*, celles qui ne rentrent pas dans les classes précédentes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PREMIÈRE PARTIE.

INDUSTRIE DE LA SOUDE.

C'est en 1789, il y a juste un siècle, que Leblanc essaya de mettre dans la pratique le procédé qui a immortalisé son nom.

Les études en avaient été faites avec un soin tel, que quatre-vingts ans après son apparition les grandes lignes n'avaient pas été modifiées.

La conception industrielle était complète, puisque dans la même période il avait résisté aux assauts de procédés nouveaux.

Mais dans ces vingt dernières années la fabrication de la soude à l'ammoniaque, dont nous examinerons ultérieurement l'origine et les résultats économiques, est venue s'imposer. En 1873, à l'Exposition de Vienne, elle obtenait de hautes récompenses dans les notabilités industrielles et scientifiques de MM. Solvay et Schlœsing. En 1878, le jury de l'Exposition de Paris décernait un grand prix à M. Solvay, qui obtint encore la même distinction à l'Exposition de 1889 en raison du développement important de cette industrie qui n'a cessé de se perfectionner. Nous avons pu regretter que le nouveau procédé de M. Schlœsing, appliqué en Angleterre chez MM. Bell frères, ne fût pas représenté à cette Exposition.

Le procédé Leblanc exige, pour arriver au produit final, la soude, une succession d'opérations qui fournissent des matières utilisables directement dans d'autres industries; le procédé à l'ammoniaque, au contraire, permet d'obtenir la soude directement.

Le procédé Leblanc est un procédé igné, tandis que le procédé à l'ammoniaque est un procédé par voie humide.

Si l'on tient compte de ce fait que l'obtention directe de la soude est plus économique, il est facile de se rendre compte de la perturbation que devait jeter dans une industrie séculaire l'apparition d'un concurrent aussi redoutable.

Aussi la lutte se dessina-t-elle nettement.

En Angleterre, où le charbon était à prix très bas, les fabricants pratiquant le procédé Leblanc se mirent en devoir de résister en transformant les appareils et modifiant leur groupement pour diminuer les pertes et surtout la main-d'œuvre.

Jusqu'à ce jour c'est dans ce pays que le procédé à l'ammoniaque s'est le moins développé.

En Allemagne, au contraire, la présence d'exploitations de sources salées et le coût relativement élevé du combustible ont amené un développement très rapide du procédé nouveau.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En France, on peut dire qu'un certain affolement se produisit dans l'industrie des soudières quand on vit le développement rapide des usines à l'ammoniaque.

Aussi presque toutes les sociétés françaises étudièrent-elles dans leurs établissements cette fabrication; quelques-uns le firent avec un certain succès : les essais industriels de MM. Péchiney et Cie à Salindres, de la Société des produits chimiques du Nord à Lille, et de la Compagnie de Saint-Gobain aux usines de Saint-Fons, ont permis d'entrevoir la possibilité de monter des appareils donnant de bons résultats. Mais on se rendit compte rapidement que ces installations nombreuses et variées ne pourraient que jeter la perturbation sur le marché de la soude, déjà très avili, et que les dépenses occasionnées par la création d'usines nouvelles donneraient des résultats financiers déplorables.

D'autre part, les essais faits dans le but d'extraire économiquement l'acide muriatique des résidus de fabrication de la soude à l'ammoniaque ayant échoué, ce produit, considéré jusqu'alors comme un résidu du procédé Leblanc, devint, en quelque sorte, un élément principal, car sa production étant restreinte, l'augmentation de prix qui en résulta permettait de combler en partie les différences de prix de revient existant pour la soude dans les deux fabrications.

Aussi les industriels français pratiquant le procédé Leblanc se séparèrent en deux groupes distincts : les uns continuant à lutter et faisant des sacrifices énormes pour porter la fabrication de la soude au plus haut degré de perfectionnement; les autres la réduisant ou même l'arrêtant complètement et limitant la décomposition du sel à la fabrication du sulfate.

Les résultats acquis dans les perfectionnements apportés depuis 1878 sont considérables; nous les examinerons en détail dans les notes qui vont suivre, mais nous croyons devoir les résumer ici en quelques mots :

1° Pour l'acide sulfurique, meilleure utilisation des appareils et emploi des résidus de pyrites en métallurgie;

2° Pour la décomposition du sel, emploi de fours mécaniques et améliorations dans les condensations;

3° Adoption du procédé Deacon, qui améliore d'une manière presque inattendue le prix de revient du chlorure de chaux;

4° Généralisation des fours tournants pour la soude brute et application d'appareils Thélen;

5° Régénération du soufre des marcs de soude, avec utilisation possible du carbonate de chaux obtenu; progrès important dû aux travaux remarquables de M. Chance.

Ces diverses améliorations sont susceptibles de se chiffrer assez rigoureusement et l'on arrive à constater que depuis 1878 le prix de revient du sel Leblanc s'est abaissé de 36 p. 100; nous ne pensons pas que pendant la même période on ait obtenu le même résultat pour le sel à l'ammoniaque.

La Belgique était depuis longtemps entrée dans la voie de limiter l'industrie de ses

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

soudières à la décomposition du sel; elle s'est avancée dans cet ordre d'idées beaucoup plus loin que la France.

Nous allons revoir en détail les perfectionnements apportés au procédé Leblanc en étudiant chacune des fabrications qui le constitue au point de vue économique qui lui est propre, et prendrons successivement :

1° L'acide sulfurique;
2° La décomposition du sel;
3° Le chlore;
4° La soude, les sels de soude;
5° L'utilisation des marcs de soude.

CHAPITRE PREMIER.

ACIDE SULFURIQUE.

Considérations générales sur cette industrie. — Les tableaux suivants indiquent les quantités de pyrites employées pour la fabrication de l'acide sulfurique en Angleterre et en France pendant ces dernières années :

ANGLETERRE.

1880	658,000 tonnes.
1881	551,000
1882	638,000
1883	611,000
1884	577,000
1885	665,000
1886	566,000
1887	607,000
1888 environ	600,000

La fabrication de l'acide au soufre, qui dans ce pays était encore en 1880 de 136,000 tonnes calculées en acide monohydraté, n'était plus en 1888 que de 50,000 tonnes environ.

L'examen de ces chiffres prouve que la fabrication s'est ralentie depuis l'année 1880; il y a une diminution de 10 p. 100 pour l'emploi des pyrites et de plus de 60 p. 100 pour l'emploi du soufre.

Si l'on considère que dans cette période la proportion d'acide employée à la décomposition du sel était :

En 1880 de	550,000 tonnes en SO^3HO
En 1888 de	485,000 tonnes en SO^3HO

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

on voit que la diminution de fabrication de l'acide sulfurique correspond sensiblement à celle de la décomposition.

FRANCE.

1880	142,000 tonnes.
1881	166,300
1882	171,000
1883	163,600
1884	168,900
1885	162,300
1886	180,600
1887	213,700
1888 environ	210,000

En France, l'augmentation de fabrication par la pyrite dans la même période est de 47 p. 100.

Dans ce pays, l'acide au soufre a presque complètement disparu.

Considérant, comme pour l'Angleterre, la proportion employée à la décomposition du sel, on la trouve :

Pour 1880 de	101,000 tonnes en SO^3HO
Pour 1888 de	87,000 tonnes en SO^3HO

réduction qui a mis sur le marché une quantité correspondante d'acide sulfurique, et augmenté par le fait l'écart des quantités d'acides utilisées pour d'autres fabrications dans les années 1880 et 1888.

L'accroissement important de cette consommation, en France, se produit fort heureusement pour les fabricants, concurremment avec la diminution d'emploi au procédé Leblanc. Il est dû pour la plus grande partie au développement considérable de la fabrication des engrais chimiques, soit dans les usines spéciales, soit dans les soudières pour utiliser les chambres que rendaient disponibles la réduction de la décomposition du sel.

Les anciennes usines au procédé Leblanc ont fourni presque en totalité le supplément d'acide réclamé par les autres industries, bien que, dans la période examinée, il se soit élevé quelques petites fabriques d'acide sulfurique. Ces usines n'ont pas encore pris une part importante dans le marché et sont restées relativement peu nombreuses, parce que cette fabrication, pour être pratiquée économiquement, ne doit pas être considérée comme l'accessoire d'une usine; elle exige une grande pratique en même temps que, pour son installation dans de bonnes conditions, elle demande des capitaux considérables.

Ces besoins croissants d'acide ont provoqué dans les soudières des perfectionnements notables. Ces établissements, placés en présence de demandes plus importantes et de l'incertitude du maintien de leur consommation intérieure pour la décomposition du

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sel, ont hésité à monter des appareils nouveaux qui seraient arrêtés par la suite; ils ont cherché à utiliser d'une façon plus complète les chambres déjà montées.

Par une étude plus judicieuse des phénomènes concourant à la fabrication et par une meilleure utilisation des appareils complémentaires, on est arrivé à une augmentation de production sérieuse sans installations nouvelles très coûteuses. En effet, dans toutes les usines, la fabrication par mètre cube et par vingt-quatre heures ne dépassait pas beaucoup en 1878 le chiffre de 1 kil. 80, tandis que dans ces dernières années, le chiffre de 4 kilogrammes a été obtenu par quelques usines, sans que la dépense d'acide nitrique se soit accrue bien sensiblement.

Ces efforts méritaient d'être signalés avant d'aborder l'étude de cette fabrication par le détail.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Soufre. — La plupart des usines d'Europe emploient les sulfures métalliques; cependant l'Angleterre utilise une certaine quantité de soufre, puisqu'elle produit encore ainsi 6 p. 100 de son acide sulfurique, et la Russie, malgré ses progrès, fabrique encore en majeure partie avec cette matière première.

En Amérique, le soufre est consommé en quantités très importantes dans la majeure partie des établissements de produits chimiques.

Nous ne reprendrons pas l'étude complète des gisements de soufre qui a été faite par M. Balard, en 1867; il nous suffira de rappeler que les centres de production principaux sont en Italie (solfatares d'Italie et dépôts des terrains tertiaires de la Sicile). Voici le tableau des exportations pour 1887 :

Amérique	90,000	Report	285,000
Angleterre	31,000	Autriche	8,000
France	57,000	Belgique et Hollande	7,000
Italie	47,000	Russie	14,000
Espagne et Portugal	24,000	Suède et Norvège	1,800
Turquie et Grèce	26,000	Divers	700
Allemagne	10,000	TOTAL	316,500
A reporter	285,000		

On rencontre encore des gisements de soufre en Espagne dans les provinces d'Aragon et de Murcie; dans la haute Silésie; dans la Lozère et le Vaucluse (Apt), en France; aux États-Unis, au Chili et dans les petites Antilles hollandaises en Amérique.

L'exploitation des gisements de soufre en Sicile se fait toujours d'une façon défectueuse et l'on peut estimer qu'il en résulte une perte d'environ 60 p. 100 du minerai contenu dans le sol.

Dans la préparation qui suit l'extraction, on opère encore presque exclusivement par

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la méthode des calcaroni pour isoler le soufre de sa gangue; on obtient ainsi les 19/20 de la production totale. Cette méthode se trouve presque imposée en Sicile en raison du prix élevé du combustible; elle provoque une perte de 35 p. 100 du soufre contenu. On arrive, par suite des deux pertes indiquées ci-dessus, à ne retirer que 25 p. 100 du soufre existant dans le gisement.

Dans les Romagnes et en Silésie, où le prix du charbon est plus abordable, on pratique la séparation du soufre par la vapeur d'eau sèche.

Le coût de l'opération est plus élevé que dans le traitement au calcaroni, mais on réduit la perte à la fusion d'une façon notable, car elle peut être limitée à 5 p. 100. Dans ce cas on récolte donc 30 p. 100 du soufre perdu par la méthode pratiquée en Sicile.

Bien des procédés en dehors de celui de la vapeur d'eau ont été essayés pour améliorer les rendements. Nous citerons celui de M. de la Tour du Breuil, qui obtient la fusion du soufre en plongeant le minerai dans une solution bouillante de chlorure de calcium dont le point d'ébullition est supérieur au point de fusion du soufre; celui de M. Calamel, qui soumet le minerai, chauffé par un jet de vapeur, à la force centrifuge développée par une rotation de 200 tours à la minute; on arrive ainsi, paraît-il, à ne laisser dans le minerai que 2 à 3 p. 100 de soufre.

Des modifications ont été aussi indiquées pour l'établissement des calcaroni. Nous citerons celle de M. Frizzoni, qui les fait traverser par des tuyaux à l'intérieur desquels circulent des gaz provenant d'un foyer; puis celle de M. Rechter, qui règle la combustion dans le calcaroni à l'aide d'un ventilateur aspirant, et produit une augmentation de 5 p. 100 dans le rendement, quand on opère sur des minerais riches.

Nous devons enfin citer l'appareil Gill avec récupérateur de chaleur. Il est constitué par deux fours accolés; les gaz chauds sortant de l'un traversent le minerai froid de l'autre; on retirait ainsi en plus 15 à 20 p. 100 du soufre des minerais.

Le soufre qui provient du traitement des minerais de Sicile est classé en sept catégories suivant son aspect physique :

1re catégorie. — Soufre pur;
2e catégorie. — Soufre premier choix;
3e catégorie. — Soufre jaune renfermant 4 à 5 p. 100 d'impuretés;
4e catégorie. — Soufre jaune sale;
5e catégorie. — Soufre brun mélangé de matières bitumineuses;
6e catégorie. — Soufre brun clair;
7e catégorie. — Soufre brun noir.

C'est généralement la troisième qualité qui est employée pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Nous devons signaler encore comme source de soufre employé dans la fabrication de l'acide sulfurique, bien qu'elle soit peu importante, les matières provenant de l'épuration du gaz. C'est surtout en Angleterre que cette utilisation a lieu.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Hydrogène sulfuré. — L'hydrogène sulfuré provenant du traitement des marcs de soude par les procédés que nous indiquerons plus loin devient maintenant une nouvelle matière première. Son emploi est relativement simple; il n'occasionne aucune main-d'œuvre pour le travail, et s'il ne peut pas, au point de vue du prix de revient, soutenir la lutte avec les sulfures métalliques, il luttera avantageusement avec le soufre quand il s'agira de préparer de l'acide ne contenant pas d'impuretés.

Pyrites de fer et de cuivre. — Parmi les sulfures, les plus employés pour la production de l'acide sulfureux sont les sulfures de fer et de cuivre (pyrites).

En Angleterre, on rencontre quelques gisements, mais ils sont généralement pauvres et peu exploités. Les minerais consommés dans ce pays proviennent presque en totalité d'Espagne et de Portugal.

La Norvège produit des pyrites; le centre d'extraction le plus important est à Wigsnaës. Le minerai est cuivreux dans la variété dure et dépourvu de cuivre dans la variété tendre. Il titre de 48 à 50 p. 100 de soufre et renferme de 3 à 5 p. 100 de cuivre. On l'emploie principalement dans les usines de Belgique et un peu dans le nord de la France.

L'importance qu'ont prise dans ces dernières années les mines d'Espagne et de Portugal nous engage à nous y arrêter.

Le centre le plus important est le district métallifère d'Huelva, qui, dans ces dernières années, a été doté de voies ferrées permettant de relier les différentes exploitations au port d'embarquement de Huelva.

La zone métallifère s'étend de l'Est à l'Ouest sur une largeur de 16 kilomètres et une longueur de 80 kilomètres, depuis El Castillo de la Guardias jusqu'à la frontière portugaise.

San Domingo, qui se trouve à l'extrémité Ouest, est sur le territoire portugais; on rencontre en venant vers l'Est les gisements de Tharsis, de Aguas Tenidas (mine de Confessonarios) et enfin à l'extrémité Est, le plus important de tous, celui de Rio-Tinto.

Les terrains de cette zone appartiennent à l'étage silurien. Ce sont des schistes ardoisiers à travers lesquels se sont fait jour des éruptions de porphyres. Les émanations métallifères se sont produites au contact des schistes et des porphyres et même dans les masses porphyriques.

Au contact des schistes et des porphyres on rencontre des chapeaux de fer qui sont au jour la manifestation d'énormes filons constituant le gisement.

M. Cumenge, en s'appuyant sur des données géologiques précises, a démontré que ces énormes masses métallifères devaient être considérées comme des filons et non comme des amas. Leur puissance atteint dans certaines parties jusqu'à 500 mètres, et dans les exploitations de Rio-Tinto, on rencontre couramment des épaisseurs variant de 100 à 125 mètres.

La pyrite que l'on rencontre dans le gisement de Rio-Tinto est très cuivreuse tant

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qu'on travaille dans le voisinage des affleurements; la proportion de cuivre diminue à mesure qu'on va en profondeur.

A Tharsis le même fait se produit.

A San Domingo et Aguas Tenidas, le minerai est de la pyrite de fer ne contenant pas de cuivre; sa richesse est de 50 à 53 p. 100 de soufre; la gangue est légèrement siliceuse.

La pyrite cuivreuse de Rio-Tinto renferme généralement de 3 à 4 p. 100 de cuivre avec une proportion d'argent et d'or pouvant s'élever jusqu'à 70 grammes à la tonne pour l'argent, et de 1 gramme pour l'or; voici d'ailleurs une analyse complète d'un minerai destiné à l'exportation :

Soufre	48.00 p. 100.
Fer	40.00
Cuivre	3.42
Plomb	0.82
Zinc	traces.
Chaux	0.21
Magnésie	0.08
Thalium	traces.
Arsenic	0.21
Insoluble	5.67
Oxygène	0.09
TOTAL	98.50

Les différentes compagnies qui exploitent le gisement métallifère de Huelva sont syndiquées pour les fournitures qu'elles font en Angleterre.

La compagnie de Rio-Tinto livre à elle seule un contingent de 40 p. 100. L'extraction annuelle est d'environ 1 million de tonnes, dont 600,000 environ sont traitées sur place par différents procédés. Les minerais d'affleurements riches en cuivre sont grillés et passés au four à manche pour fabriquer une masse cuivreuse qui est expédiée en Angleterre; les minerais plus pauvres sont traités soit par un procédé de sulfatisation en tas, sulfatisation que l'on précipite par les émanations sulfureuses provenant de minerais plus riches, soit par un procédé de chloruration à l'aide du perchlorure de fer obtenu par l'action du sel marin sur le sulfate de peroxyde de fer. Dans les deux cas on arrive à une liqueur renfermant le cuivre à l'état de sel soluble d'où on le précipite par cémentation à l'aide de ferraille.

La compagnie d'Aguas Tenidas, qui était représentée à l'Exposition dans la classe 41, arrive à une extraction de 200,000 tonnes.

Ces gisements de la province de Huelva sont considérables; on ne peut, même avec l'extraction actuelle qui est des plus importantes, fixer la durée probable de l'exploitation. Ils sont actuellement entre des mains puissantes disposant de grands capitaux,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

et les travaux sont conduits en mettant en pratique les perfectionnements les plus notables créés dans l'art des mines. Les moyens de communication y ont été multipliés. Grâce à ces diverses mesures, les compagnies de mines qui se sont syndiquées ont pu, pendant ces dernières années, abaisser le prix de l'unité de soufre de moitié; cette baisse a été une des causes qui ont amené l'abandon de certains procédés de récupération du soufre indiqués plus loin.

En France, les seuls gisements importants sont ceux de Sain-Bel, appartenant à la compagnie de Saint-Gobain, et ceux de Saint-Julien et du Soulier exploités par les usines de Salindres.

La pyrite retirée du Soulier et de Saint-Julien a une teneur en soufre variant de 40 à 48 p. 100 suivant l'étage où elle est exploitée; elle ne contient pas de cuivre et est légèrement arsenicale. La production est à peu près complètement absorbée par l'usine de Salindres.

Les pyrites de Sain-Bel donnent deux variétés, les filons tendres et les filons durs. Cette pyrite peut être considérée comme du sulfure de fer (FeS^2) sensiblement pur, et la quantité de soufre que renferme le minerai varie dans des limites très restreintes, de 50 à 53 p. 100; elle renferme seulement des traces d'arsenic.

Elles sont actuellement livrées à la plus grande partie des fabricants français et en Alsace-Lorraine. On les exporte aussi en Belgique et en Suisse.

Les tableaux suivants indiquent les quantités de pyrites employées par les fabricants français, et en regard nous donnons la production des mines de Sain-Bel.

	1878.	1879.	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	1885.	1886.	1887.	1888.
Extraction française....	131,000	120,000	132,000	160,000	180,000	165,000	165,000	168,000	185,000	209,000	"
Importations.....	15,800	26,000	25,000	23,300	17,000	20,600	22,400	18,300	21,100	21,300	"
Total.....	146,800	146,000	157,000	183,300	197,000	185,600	187,400	186,300	206,100	233,300	"
Exportations.....	16,000	10,500	15,000	17,000	26,000	22,000	18,500	24,000	25,500	19,600	"
Consommations françaises.....	130,800	135,500	142,000	166,300	171,000	163,600	168,900	162,300	180,600	213,700	"
Extraction des mines de Sain-Bel.....	94,000	81,200	92,800	118,000	143,000	132,000	131,100	130,300	159,600	185,100	178,000
Extraction de Sain-Bel, p. 100 de la consommation française.....	72.6	59.8	65.3	70.9	83.6	80.7	77.6	80.3	88.4	86,6	"

En Amérique, on a découvert aux États-Unis, dans ces dernières années, deux gisements de pyrites assez importants qui alimentent l'un la Davis Company, à Charlemont, et l'autre la Sulphur Mining Company. Le dernier semble, d'après les reconnaissances, devoir être considérable; le minerai renferme de 45 à 46 p. 100 de soufre.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le gisement de la Davis Company est situé à 200 kilomètres de New-York; le minerai renferme également 45 p. 100 de soufre; il est à gangue siliceuse et renferme 3 p. 100 de silice.

Blende. — Malgré la difficulté qu'on rencontre à griller convenablement la blende pour en extraire la totalité du soufre qu'elle contient, quelques usines en Belgique traitent ces matières, et en France une usine en a de temps en temps l'emploi. En Allemagne, l'usine de la Rhénania les utilise depuis une trentaine d'années.

Le grillage de la blende se trouve lié dans la plupart des cas avec un traitement métallurgique voisin. Les fabricants d'acide sulfurique payent le soufre à un prix très bas et doivent rendre au métallurgiste les résidus désulfurés dans des conditions fixées par un contrat. L'emploi des blendes est très répandu dans les usines allemandes; la proportion d'acide sulfurique ainsi obtenu atteint environ 8.5 p. 100 de la production totale. Dans ce pays, la quantité d'acide fabriquée en utilisant les gaz de grillage des minerais cuivreux a aussi une certaine importance dans les districts métallifères, et s'élève à 10 p. 100.

Fours à pyrites. — Depuis l'Exposition de 1878, les fours à fin se sont généralisés dans les usines de France, excepté à Marseille. La Belgique, la Suisse et l'Angleterre ont également adopté ce système dans la plupart des établissements.

Ces fours ne diffèrent de ceux qu'on signalait il y a dix ans que par des améliorations de construction.

C'est ainsi qu'on a pu voir, dans la classe 51 et dans les expositions de la Belgique, des dalles réfractaires de grandes dimensions permettant de supprimer les sommiers intermédiaires.

Ces perfectionnements dans la fabrication des dalles réfractaires ont permis d'élever le rendement du four en chargeant par couches un peu plus épaisses qu'autrefois.

Le travail de l'ouvrier a été de ce fait mieux utilisé et aussi rendu moins pénible; mais la solution n'est pas encore complète.

M. Michel Perret, qui a résolu le premier la question d'emploi de la pyrite pour la production de l'acide sulfureux, avait déjà fait breveter en 1875 un four rotatif destiné à supprimer le travail de descente des charges. Cet appareil ne paraissant pas devoir donner de résultats satisfaisants, M. Perret a dans ces dernières années essayé l'emploi de prismes entrecroisés et de plaques perforées. Ces différentes dispositions sont encore en essai.

Dans cet ordre d'idées nous devons également signaler un four inventé par MM. Walker et Carter, de Philadelphie, dans lequel les inventeurs, pour supprimer la main-d'œuvre, se décident à employer pour le grillage la chaleur produite par la combustion de houille dans des foyers séparés. Il est constitué par une série de cornues cylindriques en fonte placées les unes au-dessus des autres avec communications

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

verticales chicanées. Un arbre également en fonte et portant des ramasseurs fait circuler la matière d'une extrémité à l'autre; la pyrite est entraînée mécaniquement de haut en bas. Les cornues sont chauffées par les gaz du foyer en sens inverse de la marche de la pyrite.

L'acide sulfureux recueilli se rend dans une chambre à poussière commune.

Pour assurer la conservation des arbres portant les ramasseurs, une circulation d'eau les traverse.

Dans la pratique ordinaire des fours à fin, l'air entre par l'étage inférieur et se mélange avec des proportions d'acide sulfureux de plus en plus fortes à mesure qu'il arrive aux étages supérieurs renfermant la pyrite la plus chargée en soufre.

Quelques industriels ont cru devoir modifier ce mode d'opérer rationnel. Dans un brevet belge, nous trouvons indiquée la marche antiméthodique, c'est-à-dire le passage de l'air de la pyrite riche à la pyrite appauvrie; et à l'usine d'Hautmont, on a essayé des fours à moufle; les gaz de chaque moufle se rendent dans un canal communiquant avec le collecteur des chambres. Les résultats obtenus avec les fours à fin sont très satisfaisants au point de vue de l'utilisation du soufre; le bon grillage a permis aux usines munies de ces appareils d'abaisser le prix de revient de l'acide par la vente des résidus à la métallurgie qui exige une teneur en soufre inférieure à 1.5 p. 100; certains établissements livrent même au-dessous de 1 p. 100.

M. Scheurer-Kestner, dans ces dernières années, a étudié d'une façon complète les phénomènes chimiques qui accompagnent la combustion de la pyrite.

Il a constaté dans cette opération le dégagement d'une assez forte proportion d'acide sulfurique anhydre, ce qui n'avait pas été observé d'une façon satisfaisante précédemment, parce que les chimistes n'avaient pas eu le soin de prendre des échantillons bien moyens des gaz de combustion.

S'entourant de toutes les précautions d'analyses voulues, M. Scheurer-Kestner est arrivé à constater que dans les gaz sortant des fours la quantité d'anhydride sulfurique rapportée à 100 volumes de gaz SO^2 pouvait s'élever jusqu'à 8 p. 100.

Il conclut de ses expériences que, contrairement à ses premières idées, il ne paraît pas y avoir de concordance entre la teneur en acide sulfureux et l'anhydride.

Fours à blende. — On ne peut songer à griller la blende avec les appareils qu'on emploie pour la pyrite, car on laisse ainsi dans les résidus 4 à 5 p. 100 de soufre.

Les usines métallurgiques sont alors obligées de faire une opération supplémentaire dans des fours à réverbère pour donner ce que l'on appelle le *coup de feu final.*

Les dernières portions de soufre sont assez difficiles à enlever; il faut, pour que l'opération réussisse, que le minerai soit porté rapidement à une température élevée, au rouge presque vif; et, pour éviter la formation des sulfates qui seraient perdus dans le traitement métallurgique ultérieur, le minerai doit être soumis à une action oxydante très limitée. Ces conditions ont été réalisées par une disposition imaginée par

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Hasenclever, et indiquée par M. Troost dans son rapport sur l'Exposition de 1878. Dans l'appareil de M. Hasenclever, on distinguait deux phases bien séparées de l'opération : un grillage du minerai sans addition de chaleur extérieure et un grillage final sur sole chauffée. Dans les nouveaux dispositifs imaginés par MM. Eichborn et Helbig, les deux opérations sont simultanées.

L'appareil breveté par l'usine d'Hautmont, dont la maquette se trouvait à l'Exposition, se rapproche beaucoup de la disposition indiquée par ces inventeurs.

Il est basé sur le principe du four à étages employé pour le grillage des pyrites. Les dalles sur lesquelles repose le minerai sont placées sur des carneaux où circulent les gaz chauds venant d'un foyer spécial placé à la partie inférieure.

Les gaz de la houille se rendent directement à une cheminée sans se mélanger aux gaz sulfureux. Ces fours permettent de griller 3,000 kilogrammes de blende par vingt-quatre heures, soit 333 kilogrammes par plaque.

La température s'élève de 700 à 750 degrés dans les plaques du milieu; elle s'abaisse à 660 degrés sur les étages inférieurs et supérieurs. On arrive ainsi à désulfurer presque complètement les blendes qui, après grillage, ne donnent plus que 0.9 à 1.33 p. 100 de soufre.

L'usine de Sainte-Marie-d'Oignies pratique cette opération dans des fours à réverbère étagés et qui sont chauffés extérieurement à la houille. L'acide sulfureux est évacué aussi par des conduits spéciaux, et la richesse des gaz de combustion est assez grande: ils contiennent de 5 3/4 à 6 3/4 de SO^2.

Four à hydrogène sulfuré. — Dans les premiers essais faits pour utiliser l'hydrogène sulfuré à la production de l'acide sulfureux, on avait pensé qu'on ne pouvait employer ce gaz qu'en le faisant brûler au-dessus de la pyrite en combustion.

En Angleterre, le gaz était amené dans un four à roche.

M. Chance reconnut bientôt que la pyrite restait à peu près intacte, que le gaz seul brûlait; et, à la suite, on supprima le four à roche. On fit arriver simplement le gaz dans une capacité chaude où on dirige en même temps l'air nécessaire à la combustion de façon à obtenir la réaction suivante : $HS + 3O = HO + SO^2$. Cette opération exige un réglage très soigné de l'air.

Nous croyons intéressant de donner quelques détails sur le four qui a été imaginé par M. Lombard, directeur de la Compagnie de Rio-Tinto à Marseille.

C'est un four à étages séparé en deux compartiments. Les étages, au nombre de quatre, sont formés par des dalles réfractaires encastrées dans la maçonnerie.

L'étage supérieur occupe toute la surface intérieure du four; il est formé de plaques percées pour laisser le passage aux gaz. Les autres étages sont disposés comme ceux des fours à pyrites ordinaires.

A la partie inférieure se trouvent, dans chaque compartiment, deux brûleurs à hydrogène sulfuré au milieu desquels est placé le tube d'arrivée d'air.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ces brûleurs sont en terre réfractaire; ils portent à la partie supérieure, sur la ligne qui se trouve à l'intérieur du four, des trous pour diviser les gaz. La partie qui se trouve à l'avant du four et qui ne porte pas de trous est reliée avec un tube en fonte portant un robinet de réglage et branché lui-même sur le collecteur de l'hydrogène sulfuré.

Les tubes d'air portent une extrémité en fer qui permet, à l'aide d'une valve, de régler exactement le débit.

La pression du gaz envoyé dans le four est de 4 centimètres d'eau. On a obtenu, paraît-il, avec cet appareil, de très bons résultats.

Nous reprendrons cette question avec l'étude du procédé Chance.

Glower. — Les appareils Glower ont remplacé dans presque toutes les usines le système combiné des réfrigérants et des dénitrantes. On n'a aucune donnée positive sur les dimensions à adopter pour ces appareils; les fabricants, pour déterminer les capacités, s'appuient sur l'expérience, et d'ailleurs elles peuvent varier avec la facilité plus ou moins grande que l'on a d'écouler l'acide concentré. On doit signaler cependant d'une façon générale que les cubes de ces appareils ont été augmentés beaucoup dans ces dernières années. Les formes que l'on rencontre sont aussi variables : certains industriels adoptent la forme ronde, d'autres la forme carrée, d'autres enfin la forme rectangulaire. Ces différentes formes sont dictées par des questions d'emplacement et d'emploi de matériaux de remplissage.

Le soubassement qui porte la garniture intérieure est fait en dalles de laves de volvic; au-dessus, pour les chicanes, on emploie soit des briques de silice, soit des briques de grès ou même, dans quelques usines, du volvic. A la partie supérieure on place généralement des silex.

Les phénomènes qui s'accomplissent dans la tour de Glower ont été étudiés par différents chimistes.

A l'usine de Thann, M. Scheurer-Kestner a constaté qu'il recueillait, en sus des quantités introduites par le ciel, un poids d'acide sulfurique pouvant atteindre 17 à 19 p. 100 de la production. Il en conclut que l'adjonction d'un glower à une chambre augmente sa production.

Des expériences comparatives faites sur un appareil de plus grande dimension à la Compagnie de Saint-Gobain, à l'usine de l'Oseraie, ont donné des résultats concordants avec ceux qui ont été obtenus à Thann.

Cette importante fabrication dans la tour de Glower est un des phénomènes des plus curieux de l'intensivité des réactions qui président à la formation de l'acide sulfurique et qui en rendent la théorie si difficile.

Il résulte, en effet, d'essais faits à l'usine d'Aubervilliers, de la Compagnie de Saint-Gobain, sur un appareil où l'on avait ménagé des prises de gaz et des témoins à acide à différentes hauteurs d'une tour de Glower, que la dénitrification de l'acide nitreux se

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fait d'une façon presque instantanée, et qu'à 1 mètre au-dessous de l'évacuation des gaz à la chambre, les acides sont sensiblement aussi dénitrifiés que quand ils arrivent dans la cuvette.

Chambres. — Il y a quinze ans environ, à la suite de théories sur les mouvements tourbillonnants des gaz, l'industrie anglaise paraissait vouloir adopter des appareils de hauteur réduite et de grande surface; d'autres industriels, au contraire, préconisaient l'emploi de chambres hautes et étroites.

De plus, on paraissait croire, à cette époque, qu'il y avait intérêt à faire des cubes puissants et on allait jusqu'à des capacités de 11,000 mètres.

Aujourd'hui, on paraît être revenu aux idées anciennes. Le cube adopté est de 4,000 à 6,000 mètres et les chambres sont généralement à section carrée avec des dimensions variant de 6 m. 50 à 8 mètres.

Pour économiser le plomb, on est allé, dans ces dernières années, jusqu'à des dimensions de 10 mètres, et quelques industriels ont essayé de tronquer les angles de la partie supérieure pour supprimer des espaces qu'ils trouvent mal utilisés dans les réactions.

Comme modification dans la construction, nous devons signaler celle qui a été apportée dans certaines usines du Midi et qui a pour but d'éloigner les rideaux des poteaux montants; elle consiste à suspendre ces rideaux à une barre de fer ronde soutenue elle-même par les solives qui portent le ciel.

Nous devons également indiquer une disposition qui paraît avoir pris naissance en Allemagne, à Griesheim croyons-nous : c'est l'emploi de tuyaux multiples pour faire communiquer les différents corps entre eux.

Le nombre de compartiments est éminemment variable; certaines usines marchent avec deux corps, d'autres avec trois; dans certains cas, on en rencontre même cinq.

Un fait qui paraît à peu près général, c'est l'adoption d'une petite chambre en queue, dite *tambour,* dans laquelle s'achève la réaction et où l'on n'introduit pas de vapeur pour permettre aux gaz d'arriver aux gay-lussacs privés autant que possible d'humidité.

Différents détails de fabrication. — Certains établissements introduisent encore les vapeurs nitreuses nécessaires à la fabrication en décomposant le nitrate de soude par l'acide sulfurique dans un carneau chauffé par les gaz du four à pyrite.

Les usines fabriquant l'acide nitrique préfèrent employer cet acide qu'on introduit généralement dans le glower ou parfois dans la chambre à l'aide de cascades.

Enfin, on a aussi fait couler directement dans le glower une dissolution de nitrate de soude qui se décompose; le sulfate formé reste dans l'acide s'écoulant de la tour. Cette méthode ne s'est pas généralisée; son inconvénient principal est l'obstruction des chicanes du glower par du sulfate de soude.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La Compagnie de Saint-Gobain a breveté, il y a quelques années, un procédé permettant d'employer les vapeurs nitreuses provenant de la décomposition de l'acide nitrique par la pyrite; le résidu constitué par du sulfate de peroxyde de fer est utilisé par d'autres industries.

Les différents procédés indiqués ont donné à peu près tous des résultats analogues au point de vue de la dépense d'acide nitrique; leur emploi est surtout déterminé par des conditions locales.

En 1874, M. Sprengel avait pris un brevet pour l'emploi de l'eau pulvérisée dans la fabrication de l'acide sulfurique au lieu et place de la vapeur. Les revendications de son brevet portaient sur les points suivants :

1° Pulvérisation de l'eau employée à la place de la vapeur dans les chambres;

2° Acide sulfurique pulvérisé pour absorber les gaz nitreux s'échappant des chambres;

3° Introduction d'acide nitreux pulvérisé dans les chambres;

4° Emploi d'acide faible pulvérisé à l'état globulaire pour recueillir et précipiter les plus fines particules d'acide formé.

La généralité des spécifications de ce brevet est telle, que toutes les études faites depuis dix ans dans cet ordre d'idées ont été prévues par M. Sprengel; il est inutile de les indiquer en détail, elles ne paraissent d'ailleurs pas avoir donné de bons résultats.

Les pulvérisateurs Sprengel ont été essayés par la Compagnie de Saint-Gobain à Aubervilliers et à l'usine de Thann; dans les deux établissements, on a été arrêté par l'abaissement du degré de l'acide des chambres, l'eau n'étant pas utilisée complètement dans les réactions.

Nous citerons plus loin l'opinion de M. Lunge sur l'emploi de l'eau pulvérisée dans la fabrication de l'acide sulfurique.

La vapeur est toujours employée dans les chambres à des pressions relativement basses. M. Sprengel, dans un de ses brevets, propose de marcher à forte pression aux chaudières et d'utiliser l'échappement des machines pour les chambres; le supplément de vapeur nécessaire étant fourni directement par la chaudière munie d'un détenteur.

Pour activer les réactions dans les divers compartiments, signalons aussi la disposition imaginée par M. Luders, désignée sous le nom de *malaxeur à gaz*, essayée par la Compagnie de Saint-Gobain à l'usine d'Aubervilliers.

L'appareil consistait en un aspirateur à vapeur qui prenait les gaz à la partie supérieure de la chambre et les refoulait au bas. L'inventeur espérait opérer ainsi un mélange intime et activer les réactions. L'idée était séduisante, mais l'étude du malaxeur même n'était pas complète et l'on n'obtint pas les résultats attendus.

Gay-Lussac. — Les appareils à acide sulfurique sont tous maintenant munis de tours Gay-Lussac permettant de récupérer les produits nitreux qui s'échappent des chambres. Bien des modifications ont été examinées pour arriver à transformer ces

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

appareils qui, s'obstruant assez rapidement, exigent un nettoyage coûteux et difficile; mais on n'a rien obtenu de satisfaisant et l'on est revenu à la colonne telle que Gay-Lussac l'a étudiée.

D'après certains industriels, presque toute la perte en produits nitreux dans la fabrication est due au mauvais fonctionnement de ces tours; aussi de nombreuses recherches ont porté sur ce point. Citons celles de MM. Benker et Lasne, fondées sur les données théoriques suivantes : ces chimistes ont déduit de leurs essais que l'acide hypoazotique se formant dans les chambres est difficilement absorbé par l'acide sulfurique à 60 degrés, tandis que l'acide azoteux forme, avec cet acide, une combinaison plus stable. Ils ont donc été amenés à injecter au pied du gay-lussac, dans le tuyau d'entrée, de l'acide sulfureux mélangé d'air et de vapeur de façon à transformer l'AzO^4 en AzO^3.

Dans une addition au brevet primitif, ils indiquent en outre comme correctif, de couler sur le gay-lussac, en mélange avec l'acide sulfurique, un peu d'acide nitrique pour transformer le bioxyde d'azote qui peut exister et l'acide sulfureux en excès en acide sulfo-nitreux.

Cette addition est d'ailleurs conforme aux idées émises par M. Fremy, qui conseillait, pour oxyder l'acide sulfureux empêchant l'absorption dans le gay-lussac, de mettre avant cet appareil une tour arrosée d'acide nitrique et recevant au pied une injection d'air.

Les procédés Benker et Lasne ont été essayés dans un certain nombre d'usines : Javel, Thann, Utikon, Compagnie de Saint-Gobain à Aubervilliers, etc., sans donner l'amélioration annoncée.

Nous verrons ultérieurement l'avis de M. Lunge sur ces différents procédés à la suite d'expériences qu'il a faites.

Nous devons signaler, en dernier lieu, un mode d'absorption qui a pour but non pas de remplacer le travail du gay-lussac, mais de retenir les dernières traces d'acide nitreux, et par suite d'empêcher les gaz jaunes de s'échapper des cheminées: c'est celui qui a été indiqué par la Compagnie de Saint-Gobain et qui consiste à faire passer les gaz sortant d'une série de gay-lussacs dans une tour arrosée avec de l'eau.

Procédés divers. — Les inventeurs recherchent depuis longtemps, pour la fabrication de l'acide sulfurique, la suppression de l'emploi des chambres de plomb, de construction coûteuse.

La plupart des études faites dans ces dernières années portent sur leur remplacement par des tours ou colonnes, et les idées qui ont été mises en application avaient été développées en 1873 dans un brevet par lequel M. Bernadec proposait l'emploi de tours remplies de chicanes (coke, plateaux percés, etc.), avec marche à tirage forcé par jet de vapeur ou par ventilateur.

Dans la première colonne munie de plateaux percés de trous on faisait arriver par le

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

bas de l'acide sulfureux, pendant qu'on injectait par le haut de l'acide nitrique, de l'air et de la vapeur. Les gaz passaient de bas en haut dans une deuxième colonne munie de chicanes en forme de vis pour activer le mélange; puis de là dans une troisième colonne à plateaux percés, arrosés d'acide concentré pour recueillir l'acide nitreux. Il y a quelques années, M. Thyss a renouvelé cette expérience. Son appareil se composait d'une série de colonnes (douze) alternativement vides ou garnies de chicanes et constituées par des plaques de plomb de 0 m. q. 80 de surface, percées de 1,750 trous de 1 centimètre. Dans les compartiments vides on injectait de la vapeur par le bas.

Le procédé fonctionnait à Bakou; au moment de son apparition, il a produit une certaine émotion parmi les fabricants d'acide sulfurique, car l'inventeur prétendait produire jusqu'à 300 kilogrammes d'acide à 50 degrés par mètre cube. Un appareil fut monté en France chez MM. Pilon frères, à Nantes.

Lors du passage du jury, M. Buffet, d'abord représentant de M. Thyss, puis associé de MM. Pilon, expliqua que les résultats n'avaient pas été satisfaisants et que l'échec, prévu par certains fabricants, tenait à l'insuffisance de réfrigération par les parois pour une fabrication aussi active.

Nous devons également signaler le brevet pris par M. Coignet en 1885 pour fabriquer de l'acide en colonnes ayant, d'après la description, beaucoup d'analogie avec les tours de Glower; entre les deux colonnes, l'inventeur place des plaques percées d'une multitude de trous, comme dans l'appareil Thyss. Nous devons enfin indiquer les conclusions récentes prises à peu près en même temps par M. Lunge et par M. Sorel à la suite d'études fort intéressantes sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique. Tous deux préconisent l'emploi de colonnes devant, dans leur esprit, permettre la suppression d'une partie des chambres de plomb.

Ces colonnes, d'après M. Lunge, doivent être constituées avec des poteries très résistantes et elles doivent recevoir de l'eau; pour M. Sorel, ce sont simplement des tours de Glower sur lesquelles on fait couler de l'acide à 60 degrés.

Nous examinerons ultérieurement les données théoriques qui ont amené les deux chimistes à proposer ces perfectionnements.

Avant d'abandonner l'outillage de fabrication d'acide sulfurique, nous ne devons pas oublier l'apparition à l'Exposition d'Anvers d'un appareil dit *pulsomètre*, destiné à monter automatiquement les acides et imaginé par MM. Laurent et Zambeaux, des Manufactures du Nord. Cette disposition est maintenant rentrée dans la pratique courante des usines.

Utilisation des résidus de pyrites. — Pendant de longues années, les résidus provenant du grillage des pyrites restèrent inutilisés. Leur mise en tas chargeait la main-d'œuvre de fabrication et nécessitait l'occupation de terrains de prix élevés dans les centres industriels.

Depuis une dizaine d'années, poussés par divers industriels, et en particulier par

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Michel Perret qui avait fait de nombreux essais datant de 1873, les métallurgistes sont arrivés à les utiliser. Ils constituent en réalité un minerai de fer très riche contenant jusqu'à 65 p. 100 de fer métallique, dans lequel les procédés de grillage ont permis d'éliminer la presque totalité du soufre.

Avec une teneur variant de 1 à 1.5 p. 100 de soufre, les résidus de pyrite peuvent facilement se traiter au haut fourneau; beaucoup d'autres minerais de fer employés en renferment une proportion aussi forte. A l'origine une des grandes difficultés pour l'emploi fut l'état physique, la pulvérulence.

Certains métallurgistes les agglomèrent avec de la chaux hydraulique ou de l'argile, en proportion déterminée par le lit de fusion; dans certains cas, quand les résidus sont chargés de soufre, on ajoute du manganèse en poudre, qui en provoque l'élimination presque complète.

En Belgique et en Allemagne, on préfère les introduire par petites parties dans les charges et en passant seulement 10 p. 100; les soufflerles à forte pression ne produisent pas l'effet désastreux que l'on craignait, c'est-à-dire leur entraînement dans les appareils récupérateurs de chaleur.

Aussi ces résidus ont-ils acquis dans ces dernières années une assez grande valeur et actuellement les usines de produits chimiques en tirent un bénéfice qui ne fera évidemment que s'accroître par la suite.

Mais cet emploi immédiat est limité aux pyrites ne renfermant pas de métaux étrangers; celles qui renferment du cuivre doivent être au préalable débarrassées de ce métal, et après le traitement chimique, le minerai de fer qui reste est employé au haut fourneau. Dans l'industrie anglaise, on l'emploie également soit pour faire des garnissages de soles de four à puddler, soit en mélange pour faire des garnissages de fourneaux pour le métal fondu.

Nous allons indiquer comment se fait l'extraction du cuivre et prendrons comme exemple le traitement des pyrites grillées pratiqué par les usines de Rio-Tinto à Marseille. C'est le cas le plus complet, car on retire également les métaux précieux : l'or et l'argent.

Les résidus de grillage, dans lesquels on a soin de laisser une proportion de soufre égale à celle du cuivre, renferment en général 3 p. 100 de ce métal. Par mélange avec d'autres résidus, on amène la teneur à 5 ou 6 p. 100; puis on ajoute 14 p. 100 de chlorure de sodium. On broie le tout et on passe au tamis de 2 millimètres; la matière fine est portée ensuite au four de chloruration, four à moufle dans lequel la charge séjourne quatre heures, temps nécessaire pour que le soufre ait réagi complètement sur le chlorure de sodium; le chlore forme avec les métaux des sels solubles.

La matière est envoyée au lessivage dans des bacs de 10 mètres cubes environ, munis de double fond; elle est traitée par l'eau chaude. Il faut cinq ou six lavages pour l'épuiser.

Les eaux du premier lavage renferment les métaux précieux; on les reçoit dans des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

bassins de dépôt où la liqueur s'éclaircit avant d'être envoyée à l'extraction de l'or et de l'argent.

On emploie pour cette opération l'iodure de potassium dans la proportion voulue pour précipiter l'argent, l'or et le plomb à l'état d'iodures et on fait passer dans les mêmes bacs deux ou trois liqueurs pour augmenter le dépôt qu'on recueille. Ce dépôt est traité par l'acide muriatique chaud pour décomposer les iodures et on a le cément d'argent que l'on vend suivant sa teneur en métaux précieux.

Ce cément renferme généralement 9 grammes d'argent et 1 gramme d'or aux 100 kilogrammes. Dans ce traitement on ne peut extraire que 50 p. 100 de l'argent contenu.

Les eaux dans lesquelles l'argent et l'or ont été précipités vont rejoindre les liqueurs cuivreuses des lavages suivants. On les traite par du fer en barres, en morceaux suffisamment gros; la cémentation est faite à chaud en présence d'un jet de vapeur; elle est ainsi plus complète et plus rapide; le barbotage fait tomber le cuivre et met le fer à nu.

Le cément est bien lavé de façon à enlever le sulfate de soude qui l'imprègne. Le premier lavage est fait à l'eau chaude et en arrosant; le second est fait également à l'eau chaude, mais on préfère alors le turbinage.

Le cément est séché à l'air. Il sert à la fabrication du sulfate de cuivre; après avoir subi une oxydation à l'air dans un four à réverbère, il est traité par l'acide sulfurique.

Quelques industriels, entre autres la Société générale de dynamite, extraient le cuivre des résidus par l'électrolyse.

En Allemagne, certaines pyrites renferment une assez forte proportion de zinc; un chimiste a proposé de compléter le procédé de la chloruration par une série d'opérations permettant de séparer les métaux.

Les eaux résiduaires contenant du fer et du zinc sont neutralisées par de la craie ou par une portion d'hydrate de fer provenant d'opérations antérieures. Après décantation, elles sont montées dans un cylindre en tôle analogue à l'oxydeur de l'appareil Weldon, et on y fait passer en même temps que la vapeur un courant d'air chaud.

Il se dépose un sel de fer basique en même temps que l'excès d'acide est mis en liberté; on le neutralise incomplètement par de la chaux, et le sel de fer ne se dissout plus.

Le précipité est passé aux clarificateurs; il peut de là être employé à la première neutralisation.

Les liqueurs renfermant du zinc sont mises dans un appareil muni d'agitateurs, où le zinc est précipité par la chaux.

Les liqueurs décantées ne renferment plus que des chlorures de sodium et de calcium.

Le précipité d'oxyde de zinc, après lavage à l'eau bouillante, est passé au filtre-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

presse et peut dès lors être utilisé aux fours de calcination pour la préparation du métal.

Ce procédé ne pourrait être employé qu'avec des minerais renfermant une proportion de zinc assez forte, et dans le cas où le prix de ce métal s'élèverait sensiblement. Il met en œuvre des réactions assez nettes, des appareils peu compliqués; c'est surtout ce qui nous a engagé à l'indiquer.

Théories sur la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb. — Les progrès réalisés depuis quelques années dans les procédés analytiques des composés oxygénés de l'azote ont permis aux savants et aux chimistes d'étudier plus complètement les réactions qui se passent dans les chambres de plomb. D'autre part, les méthodes d'expérimentation ont été mieux dirigées, et les conclusions tirées des essais faits sur des appareils industriels en marche courante présentent une certaine valeur pour les fabricants.

Parmi les différents travaux, nous citerons en premier lieu ceux de M. Lunge, qui était pour la Suisse membre du jury de la classe 45, ceux de M. Raschig, et enfin ceux de M. Sorel.

M. Raschig, après avoir étudié l'action de l'acide azoteux sur l'acide sulfureux en liqueur alcaline, généralise sa découverte, admet que les choses se passent à peu près dans les mêmes conditions avec une liqueur acide. Il avance que l'acide azoteux en présence de l'acide sulfureux et de l'eau forme de l'acide dihydroxilamine-sulfureux, lequel donne avec l'acide azoteux de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote.

Appliquant cette manière de voir aux phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb et aux réactions simples et admises généralement, il en substitue une série d'autres qui ont pour caractère la formation de cet acide dihydroxilamine-sulfureux.

A l'aide de cette théorie, il cherche à expliquer les pertes d'acide nitrique, et des formules qu'il établit il conclut à la formation de protoxyde d'azote et d'ammoniaque, donnant à l'appui de son dire des analyses d'acides des chambres qui renfermaient de 0.0028 à 0.0139 d'ammoniaque. Il explique de la même manière pourquoi en travaillant avec un excès de vapeurs nitreuses on réduit la dépense d'acide nitrique, l'acide dihydroxilamine-sulfureux réduisant l'acide nitreux en bioxyde d'azote au lieu de protoxyde.

M. Lunge a fait une critique de cette théorie, a rappelé que les essais sur un appareil en marche présentent un caractère tout différent de ceux effectués par M. Raschig dans son laboratoire, et démontré que la formation de l'acide dihydroxilamine-sulfureux n'a lieu qu'en liqueur alcaline ou neutre; elle n'a jamais été observée dans les chambres, pas plus que celle de l'ammoniaque. Il pense que la constatation d'ammoniaque par M. Raschig dans certains échantillons tient à l'emploi de réactifs impurs.

M. Lunge fait d'ailleurs très justement remarquer que l'hypothèse de la formation

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de cet acide ne permet pas d'expliquer celle de l'acide nitrososulfurique dont la présence est constatée dans la pratique.

Cette critique de M. Lunge a été formulée dans les derniers mois de l'année 1887; elle s'appuie sur les travaux remarquables qu'il a publiés en 1884 et dont nous allons donner un résumé rapide.

Les essais ont été faits par ce savant sur les appareils d'Utikon, en Suisse, et dans l'usine de British Alkali Works, à Widness.

L'appareil d'Utikon comportait trois chambres ayant respectivement les dimensions suivantes :

	LONGUEUR.	LARGEUR.	HAUTEUR.
	mètres.	mètres.	mètres.
Grande chambre	47 00	7 10	7 00
Deuxième chambre	20 00	7 10	7 00
Troisième chambre	11 00	7 10	7 00

Le glower avait 3 mètres de diamètre et 9 mètres de hauteur.

Le gay-lussac, 76 mètres cubes, soit 2.1 p. 100 du cube de la chambre.

La consommation d'acide nitrique était de 2.2 de nitrate p. 100 de soufre employé; cet acide était fourni partie par du nitrique à 36 degrés passé sur le glower, partie par des vapeurs nitreuses provenant de la fabrication de la rouille.

Voici les premiers résultats de ces expériences :

L'acide hypoazotique n'existe pas dans une chambre fonctionnant d'une façon normale; le degré d'oxydation des composés nitreux va en augmentant à mesure qu'on s'éloigne de la tête de l'appareil.

L'acide hypoazotique se forme quand on marche avec grand excès d'acide nitrique et seulement dans la troisième chambre (en vertu d'une réaction secondaire qui n'offre aucun intérêt au point de vue de la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique).

M. Lunge explique cette formation par la précipitation des réactions en tête de l'appareil; la troisième chambre ne travaillant pas et par conséquent contenant peu d'acide sulfureux, l'acide hypoazotique peut exister; l'excès d'oxygène n'en favorise pas la formation.

Il conclut donc :

1° Que dans un appareil fonctionnant normalement l'acide nitreux est l'agent de transport de l'oxygène;

2° Que l'acide hypoazotique ne se forme pas en marche normale, et que s'il se produit c'est toujours en queue de l'appareil; il ne joue d'ailleurs qu'un rôle peu important dans les réactions qui provoquent la formation de l'acide sulfurique;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

3° Que cet acide hypoazotique ne se forme que si l'on marche avec excès de gaz nitreux en roulement et seulement quand l'atmosphère ne renferme plus d'acide sulfurique en suspension ni d'acide sulfureux, ou n'en renferme qu'une faible proportion;

4° La proportion d'oxygène n'a pas d'influence sur la formation de l'acide hypoazotique, qui apparaît même avec un manque d'oxygène si l'on est dans les autres conditions mentionnées, tandis que si l'on ne se trouve pas dans ces conditions on ne constate pas la formation de l'acide hypoazotique, même avec un grand excès d'oxygène.

Passant aux causes de la perte d'acide nitrique dans les réactions, M. Lunge a montré que les vapeurs nitreuses n'étaient pas réduites par l'acide sulfureux au delà du bioxyde d'azote, quand le mélange de gaz renferme une quantité d'oxygène suffisante pour effectuer la transformation en acide sulfurique et que les gaz sont dilués dans l'azote.

Selon lui la perte n'est pas due à la formation d'oxydes inférieurs de l'azote, mais à un entraînement mécanique dû à la mauvaise absorption par le gay-lussac.

Il a remarqué en outre que la perte en acide nitrique due à l'insuffisance de l'absorption est d'autant plus forte, qu'on marche avant l'entrée au gay-lussac avec des carreaux franchement rouges. Ce fait pourrait jusqu'à un certain point justifier le procédé Benker et Lasne, procédé consistant, comme nous l'avons dit plus haut, à introduire à l'entrée de la tour Gay-Lussac une certaine proportion d'acide sulfureux. Cependant, d'après M. Lunge, ce procédé n'a pas donné de résultats satisfaisants à Utikon.

On pourrait, dans ce cas, le regarder comme un correctif permettant de mettre en roulement une grande quantité d'acide nitrique, pour mieux utiliser les appareils.

Au point du vue du travail dans les chambres:

La transformation de l'acide sulfureux se fait avec une très grande rapidité jusque vers le milieu de la première chambre; l'oxydation se ralentit dans la deuxième moitié et elle reprend en tête de la deuxième chambre, après le passage dans le tuyau de communication.

De même, la température des gaz s'élève très rapidement dans la première partie de la première chambre, ce qui confirme d'ailleurs l'énergie des réactions.

L'observation des températures semble confirmer la théorie des mouvements tourbillonnants autour des parois avec noyau gazeux central; il semble aussi, d'après les analyses, que la réaction est plus rapide au voisinage de la paroi.

L'emploi de l'eau pulvérisée ne paraît pas avoir d'influence sur la température des chambres.

Tels sont à grands traits les faits saillants que nous avons relevés dans l'intéressant travail de M. Lunge; ils concordent sensiblement, aux différences d'appareils près, avec ceux que les fabricants ont constatés dans leurs établissements et dont l'observation a permis d'arriver aux résultats que nous avons signalés plus haut pour l'augmentation de la production par mètre cube de chambre.

Nous devons, avant de terminer ce paragraphe, citer les recherches de M. Sorel

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sur la formation de l'acide sulfurique, recherches dans lesquelles cet ingénieur a appliqué d'une façon remarquable les belles théories de Sainte-Claire Deville sur la dissociation que notre maître Schlœsing avait si heureusement adoptées pour les études de chimie industrielle.

Comme M. Lunge, M. Sorel admet que l'acide nitrososulfurique est le véhicule des réactions, mais il pense que le mécanisme chimique qui le produit provient d'une série d'oxydations et de réductions dues à sa tension de dissociation variable dans des atmosphères différentes, comme température et concentration.

Ces formations et réductions de l'acide nitrososulfurique se produisent ainsi, selon que les gaz sont vers les parois des chambres ou dans le noyau central et selon le degré d'hydratation de l'acide sulfurique qui existe en suspension dans l'atmosphère gazeuse des chambres.

Les principales réactions sont :

A. Formation d'acide nitrososulfurique :

$$(1)\quad \begin{cases} 2SO^2 + AzO^2 + 3O + HO = 2SO^3,AzO^3,HO \\ AzO^2 + O = AzO^3. \end{cases}$$

$$(2)\quad 2SO^2 + AzO^3 + 2O + HO = 2SO^3,AzO^3,HO.$$

$$(3)\quad 2SO^2 + 3AzO^3 + HO = 2SO^3,AzO^3,HO + 2AzO^2.$$

B. Décomposition de l'acide nitrososulfurique :

$$(1)\quad 2SO^3,AzO^3,HO + HO = 2(SO^3,HO) + AzO^2.$$

$$(2)\quad SO^2 + AzO^3 + HO = SO^3,HO + AzO^2.$$

La réaction (A 1) montre que le bioxyde d'azote et l'acide sulfureux s'oxydent simultanément pour donner de l'acide nitrososulfurique, ce qui a lieu en présence d'acide sulfurique, relativement concentré, puis l'acide nitrososulfurique venant à se diluer, et élevé à une plus forte température, est décomposé en acide sulfurique et acide azoteux (B 1). Enfin l'acide azoteux peut oxyder l'acide sulfureux pour donner de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote (B 2), ou encore former de l'acide nitrososulfurique (A 1 et A 3).

M. Sorel explique la reprise de la fabrication à l'entrée de la deuxième chambre par la condensation produite dans le tuyau de communication.

Il a été amené par ces diverses considérations à conclure, comme nous l'avons dit dans un paragraphe précédent, à la modification de la disposition actuelle des appareils.

Nous avons terminé avec la fabrication proprement dite de l'acide sulfurique; nous allons maintenant dire quelques mots de la concentration.

Concentrations. — *Concentration à 60 degrés.* — L'acide est concentré à 60 degrés, soit par les glowers, soit dans des cuvettes en plomb. Dans le premier cas, on obtient

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

des produits un peu chargés en fer, l'acide retenant dans les tours les poussières entraînées du four; un dépôt même prolongé n'est pas suffisant pour avoir des produits convenant à tous les usages; en particulier, on peut signaler qu'ils ne conviennent pas pour la concentration à 66 degrés.

Certaines usines écoulant difficilement pour cette raison l'excès de production des appareils Glower sur les quantités nécessaires aux gay-lussacs, on a essayé d'utiliser partiellement la chaleur provenant de la combustion de la pyrite en concentrant l'acide dans des cuvettes de plomb établies sur les carneaux des fours.

En 1880, dans le même ordre d'idées, M. Glower décrivait une disposition par laquelle il installait à la suite des fours un massif creux garni de briques chicanées; il couronnait ce massif de concentrations en plomb ou en platine. Il prévoyait aussi la possibilité de brûler, dans cette capacité, le soufre parfois entraîné des fours en y faisant arriver de l'air préalablement chauffé au contact de la maçonnerie.

Concentration à 66 degrés. — Les appareils de concentration exposés dans des classes autres que la classe 45 n'ont pas été sensiblement modifiés dans leurs formes et leurs dimensions, depuis l'Exposition de 1878.

Les vases de la maison Desmoutis, Lemaire et C^ie^, à cloisons concentriques, et les cuvettes de MM. Matthey, de Londres, de forme oblongue et à fond cannelé, ne diffèrent que par des détails d'exécution de ceux qui ont été décrits par M. Troost. Toutefois un de ces détails est à signaler parce qu'il diminue l'usure et la déformation des appareils. En employant un mélange d'hydrogène et d'oxygène purs, les fabricants de platine sont arrivés à faire les soudures autogènes avec le platine lui-même. Parmi les dispositions imaginées dans ces dernières années, citons cependant :

1° Un vase dû à M. Lasne et monté à l'usine de Javel.

Il se composait d'un fond à double bateau; l'acide en couche mince, 0 m. 06 à 0 m. 07, arrivait à une extrémité et sortait à l'autre, après avoir parcouru la cuvette dans toute sa longueur; cette circulation atteignait 2 mètres. Le chapiteau régnait sur toute la longueur, mais avec une section croissante d'une extrémité à l'autre.

D'après M. Lasne, cet appareil devait produire 10,000 kilogrammes par vingt-quatre heures.

2° Un vase d'origine américaine et construit par la maison Chapuis.

Il se compose d'un cylindre de platine contourné en quatre branches parallèles; l'acide entre par un bout et ressort de l'autre côté au degré voulu; une cloison intérieure le divise en deux parties, de sorte qu'il fonctionne comme deux appareils conjugués. Léché par la flamme en dessous et couvert de sable en dessus, il est présenté comme donnant une sérieuse économie de combustible; son poids, du reste, est peu élevé, la forme cylindrique permettant d'employer de faibles épaisseurs.

Un essai a été fait à l'usine de Javel, dans des conditions assez mauvaises. Il paraît intéressant de reprendre l'expérience.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

3° Enfin la maison Desmoutis fait maintenant des vases dits *à gradins*, en vue d'une meilleure utilisation de la chaleur. Les résultats obtenus à la Compagnie de Saint-Gobain sont satisfaisants.

Quelques usines, pour éviter la dépense de platine concentrent l'acide dans la fonte; la Fabrique de dynamite de Paulille, entre autres, emploie ce système.

Les difficultés portent sur l'alimentation de la cuvette de fonte en acide déjà assez concentré et dans l'adaptation d'un dôme.

M. Nobel, faisant remarquer que la fonte n'est pas attaquée par l'acide fort, quand elle est chauffée, propose un appareil composé d'un cylindre enveloppé par les gaz chauds; à l'intérieur sont placées des cuvettes en grès, formant cascades; l'acide est amené par le haut et sort concentré dans le bas; les vapeurs, donnant des petites eaux, sont condensées à l'extérieur. Signalons également différents essais faits pour concentrer l'acide dans le plomb, en faisant le vide dans le récipient pour abaisser le point d'ébullition et diminuer l'attaque du métal. En Belgique, M. de Hemptime avait breveté, avant 1870, la concentration dans le vide. En France, en 1873, M. Galland a breveté une disposition spéciale; cet inventeur préconise l'emploi d'un vase en plomb assez épais placé à l'intérieur d'une chaudière en fonte montée directement sur le fourneau. On faisait le vide à l'intérieur et à l'extérieur du vase en plomb, pour éviter l'écrasement.

En résumé, les appareils de platine sont toujours employés dans la plupart des établissements; on travaille en couches minces, ce qui permet d'avoir des petites eaux à degré plus réduit et de diminuer dans une assez forte proportion le poids du métal employé.

Acides à degrés plus concentrés. — Dans ces dernières années, la question de production d'acides renfermant une proportion de matière utile plus élevée a pris une certaine importance pour l'industrie des couleurs et celle des matières explosives.

Acide monohydraté. — Le procédé qui paraît avoir donné les meilleurs résultats est celui qui a été breveté par M. Lunge et mis en application par les Établissements Malétra, au Petit-Quevilly.

De l'acide amené à 93 p. 100 de monohydraté dans le platine est ensuite concentré dans la fonte jusqu'à la teneur de 98 p. 100.

A ce degré, il est soumis dans un appareil à froid spécial à une température de 20 degrés au-dessous de zéro. L'acide monohydraté cristallise; on en retire environ 50 à 60 p. 100 par essorage à une température inférieure à zéro. Les eaux mères peuvent être livrées au commerce comme acide à 66 degrés ordinaire ou rentrer dans le cycle de la fabrication du monohydraté.

Acide anhydre. — Il ne nous est pas possible de donner des renseignements sur les fabrications existantes dont les détails sont tenus secrets; nous dirons seulement que les anciens procédés à l'amiante platinée sont complètement transformés.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Aucune usine française ne fait l'acide anhydre.

En 1881, M. Hélouis prenait un brevet pour la décomposition de l'acide sulfurique monohydraté en présence du chlore dans des tubes chauffés entre 700 et 800 degrés.

M. V. Gruber, en 1882, proposait l'emploi des cristaux de chambre de plomb qu'on devait chauffer dans un courant d'air sec en présence de l'acide sulfureux.

En 1887, MM. Hänish et Schrœder proposaient l'emploi d'un mélange d'air et d'acide sulfureux chauffés sous une pression de 3 atmosphères en présence d'une matière de contact dont ils ne font pas connaître la composition.

Les inventeurs prétendent que le contact entre les molécules est rendu plus intime par suite de la compression.

Ce procédé fonctionne en Allemagne, à la Badische-Soda-Anilin Fabrik.

Nous citerons enfin une réaction étudiée par M. Scheurer-Kestner et qui pourrait avoir un intérêt dans cette fabrication.

Quand on calcine au rouge-blanc un mélange en proportions voulues de sulfate de chaux et de peroxyde de fer, tout le soufre disparaît. Il reste dans le creuset une masse fondue, attaquable aux acides faibles qui enlèvent la chaux et laissent le peroxyde de fer insoluble, propre à une nouvelle opération. La plus grande partie du soufre s'est dégagée à l'état d'acide sulfurique anhydre. Il se forme également de l'acide sulfureux et de l'oxygène quand on élève trop la température.

La fabrication de l'acide sulfurique était représentée à l'Exposition par les établissements suivants :

1° *France.* — La Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, possédant 156,500 mètres cubes de chambres de plomb, répartis en six usines;

La Société des manufactures de produits chimiques du Nord, 60,000 mètres cubes de chambres de plomb, répartis en trois usines;

La Société des Établissements Malétra, 32,000 mètres cubes de chambres de plomb, dans trois usines;

La Société des produits chimiques de Salyndres, 25,000 mètres cubes de chambres de plomb;

La Société des produits chimiques d'Hautmont, 19,000 mètres cubes de chambres de plomb;

La Société des produits chimiques de Saint-Denis, 17,000 mètres cubes de chambres de plomb;

La Société des glaces et produits chimiques d'Aniche, 7,000 mètres cubes de chambres de plomb;

La Société de Rio-Tinto, à Marseille, 6,000 mètres cubes de chambres de plomb;

La Société générale de fabrication de dynamite, 6,000 mètres cubes de chambres de plomb;

Berthier et Cie, 5,000 mètres cubes de chambres de plomb;

Pilon frères, de Nantes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

2° *Belgique.* — Higguet, Lefèvre et C^ie^, à Lecken, 23,000 mètres cubes de chambres de plomb;

La Société anonyme de Vedrin, à Risle-Saint-Marc, 13,000 mètres cubes de chambres de plomb;

David et Debouche, à Moustier-sur-Sambre;

La Société des manufactures de glaces, à Bruxelles (grillage de blendes).

3° *Russie.* — Brodsky, à Odessa, usine des plus importantes du pays;

La Compagnie de la fabrique de Tentelevo, fabrique importante;

Lepechkine, à Moscou, emploie le soufre du Caucase;

Nikita-Ponizovkine fils, à Iaroslav, 2,400 tonnes d'acide par an.

4° *République Argentine.* — Devoto, Rocha et C^ie^.

CHAPITRE II.

DÉCOMPOSITION DU SEL.

Dans les dix dernières années, par suite du développement de la soude à l'ammoniaque, la fabrication du sulfate en France a subi une réduction de 8 p. 100, ne prenant aucune part dans l'augmentation de la consommation générale du sel par les soudières. Ainsi, en 1878, on décomposait 78 p. 100 du chlorure de sodium mis en œuvre par l'industrie de la soude, et en 1888 la proportion tomba à 40.7 p. 100.

En Angleterre, il n'y eut pas de réduction pour les anciennes fabrications; la part de la soude à l'ammoniaque fut prélevée sur l'augmentation de consommation. Ainsi, en 1878, on décomposait 98 p. 100 du chlorure de sodium mis en œuvre et la proportion de 1888 est encore de 73 p. 100.

Les deux tableaux ci-annexés donnent les proportions de sel décomposé par rapport à l'emploi total dans les soudières de 1878 à 1888.

FRANCE.

ANNÉES.	SEL TOTAL CONSOMMÉ.	SEL DÉCOMPOSÉ.	P. 100 DE TOTAL.	ANNÉES.	SEL TOTAL CONSOMMÉ.	SEL DÉCOMPOSÉ.	P. 100 DE TOTAL.
	tonnes.	tonnes.			tonnes.	tonnes.	
1878.....	149,906	117,015	78.10	1884.....	223,186	125,695	56.30
1879.....	162,410	118,770	73.10	1885.....	247,541	126,990	51.30
1880.....	173,269	125,317	72.30	1886.....	261,182	120,001	45.90
1881.....	187,253	127,230	67.90	1887.....	264,226	112,024	40.70
1882.....	196,085	123,911	63.20	1888.....	262,992	107,020	40.70
1883.....	211,518	125,655	59.30				

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ANGLETERRE.

ANNÉES.	SEL TOTAL CONSOMMÉ.	SEL DÉCOMPOSÉ.	P. 100 DE TOTAL.	ANNÉES.	SEL TOTAL CONSOMMÉ.	SEL DÉCOMPOSÉ.	P. 100 DE TOTAL.
	tonnes.	tonnes.			tonnes.	tonnes.	
1878.....	577,639	565,447	98.0	1884.....	701,550	//	//
1879.....	625,132	603,186	96.5	1885.....	734,031	607,665	83
1880.....	711,216	679,517	95.5	1886.....	724,521	593,672	82
1881.....	685,901	644,448	94.0	1887.....	742,899	586,619	79
1882.....	690,814	639,608	94.0	1888.....	815,332	599,756	73
1883.....	719,399	656,001	91.0				

On voit que l'emploi total de sel s'est accru, dans cette période, de 76 p. 100 pour les usines françaises et de 41 p. 100 pour les usines anglaises.

L'augmentation correspond à la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

En Belgique, la production du sulfate de soude est réglée par la vente aux verreries; elle subit donc les fluctuations de cette industrie et celle des importations.

Souvent les soudières, et en particulier celles de la France, sacrifient le sulfate pour obtenir l'acide muriatique, très demandé sur le marché intérieur; elles sont donc obligées d'exporter une partie de leur sulfate, quelquefois même dans des conditions onéreuses.

Des progrès assez nombreux ont été faits dans cette partie du procédé Leblanc depuis quelques années. Les usines anglaises ont imaginé des fours mécaniques à grande production supprimant une main-d'œuvre très coûteuse.

En France, ces appareils ont été introduits dans plusieurs établissements, mais les efforts ont surtout porté sur l'amélioration des condensations en raison de la valeur de l'acide muriatique; nous allons passer en revue les différents points de cette fabrication.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Les mines de sel sont assez abondantes dans tous les pays.

En *Angleterre,* on rencontre les gisements du Cheshire, du Worstershire, du Straffordshire et de Durham. Les premiers sont de beaucoup les plus importants; pour l'année 1888, ils ont fourni 73 p. 100 de la production totale, soit 1,505,667 kilogrammes. Ceux de Worstershire et de Durham ont livré des quantités à peu près équivalentes de 12 p. 100.

En *Allemagne,* on trouve les gisements de la vallée du Rhin, de Saxe à Stassfürth, du Hanovre et de Lorraine.

Nous n'avons pas pu noter de perfectionnements notables dans les exploitations de ces différentes mines.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En *Italie,* signalons parmi les produits exposés les eaux salées de Salsomaggiore, dans la province de Parme. Ces eaux renferment des chlorures de sodium, calcium et magnésium, des iodures et des bromures de ces bases.

La composition est sensiblement la suivante :

Chlorure de sodium	11.500
Sulfate de soude (traces)	
Chlorure de calcium (quantité sensible)	
Bromure de magnésium (peu)	2.800
Iodure de magnésium (peu)	
Matières organiques (pas)	
Eau	85.700
TOTAL	100.000

Leur densité est assez constante; elles proviennent d'une dissolution de sel gemme, sont incolores et possèdent une odeur bitumineuse; elles bouillent à 103 degrés et ne gèlent pas avec les froids ordinaires.

Par évaporation, elles fournissent un sel rouge dont la coloration est due au fer; pour obtenir des sels blancs, il suffit de les traiter par la chaux.

Les eaux mères, retirées à 32 degrés Baumé, renferment par kilogramme d'eau : 975 grammes de chlorure de sodium, 45 grammes de chlorure de calcium et 80 grammes de chlorure de magnésium. Le brome et l'iode s'y rencontrent à l'état de sels de magnésie et atteignent la proportion de 5 grammes pour le premier et de 3 grammes pour le second.

En *Grèce,* nous avons examiné les produits des salines de l'État, dont l'exposition avait été faite par le Ministère des finances de cette puissance.

Le climat tempéré et sec de l'été dans ce pays facilite la production du sel, et l'installation des marais salants est favorisée par la nature argileuse des terrains.

Les salines sont au nombre de 10; elles fournissent annuellement 20,000 à 25,000 tonnes; avec des modifications peu coûteuses, on arriverait à 80,000 ou 100,000 tonnes.

Les plus importantes de ces salines sont celles de l'île Leucade, produisant de 8,000 à 10,000 tonnes; celles d'Anaryssos, donnant 5,000 à 6,000 tonnes, et celles de Missolonghi, 3,000 tonnes.

Le système d'exploitation est le même que celui des marais salants de France, mais la disposition en est moins soignée; aussi le prix de revient en est-il élevé : il atteint, en effet, dans certaines exploitations, 16 à 20 francs la tonne. Dans les salines de Leucade et d'Anaryssos, des dispositions plus rationnelles ont permis d'abaisser le prix de revient à 6 et 8 francs.

L'État grec songe à appliquer ces modifications aux autres salines.

Citons, en *Portugal,* les salines d'Almeida et de Samora Correa.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En *France,* les gisements de sel se trouvent répartis sur différentes parties du territoire : Meurthe-et-Moselle, Jura, Basses-Pyrénées; les premiers sont de beaucoup les plus importants.

On exploite par puits et galeries pour obtenir le sel gemme, et par sondages et dissolution pour faire le sel raffiné. Dans le dernier cas, l'évaporation se fait dans des poêles et les perfectionnements introduits portent sur des questions de détail ayant pour but de diminuer la proportion de houille consommée.

Quelques inventeurs ont essayé d'utiliser la vapeur dégagée par l'évaporation des eaux salées pour échauffer le liquide à concentrer. Les appareils à triple effet en usage dans les sucreries n'ont pas été employés, en raison des complications d'installations, mais le procédé inverse a été essayé; il consiste à comprimer la vapeur pour élever sa température à un degré supérieur au point d'ébullition du liquide à échauffer.

Ce principe a été très bien appliqué dans l'appareil Piccard, monté à Bex (Suisse) et à Maixe (Meurthe-et-Moselle); il paraît avoir réussi dans ces usines, mais son emploi ne s'est pas développé, parce qu'il ne donnait pas une sérieuse économie avec les anciens prix des charbons de la Sarre.

Indépendamment des mines qui fournissent le sel aux usines de produits chimiques, dans les pays où la température est favorable les marais donnent un contingent assez élevé.

Le traitement des eaux salées dans le département des Bouches-du-Rhône, à Giraud, a été décrit par M. Troost; nous ne nous y arrêterons donc pas.

La Compagnie des salins du Midi maintient une exploitation très active, et son exposition présentait de beaux échantillons de toutes les qualités de sel demandées par le commerce.

Dans l'Ouest, l'irrégularité de la température a amené une réduction considérable de la production de sel, et les sociétés qui exploitaient les marais dans cette région ont presque toutes cessé leur fabrication.

En Algérie, la Société Malétra a repris dans des conditions très mauvaises les salins importants d'Arzew. Grâce aux efforts de son directeur-administrateur délégué, M. Kniecder, elle est arrivée à s'y créer une exploitation remarquable.

L'installation est faite à 60 mètres d'altitude environ, dans une énorme cuvette à fond argileux constituant le lac d'Arzew. Tous les terrains environnants sont salés; les pluies les lessivent et les eaux recueillies en hiver dans la cuvette ont 17 à 18 degrés; en été, elles se concentrent jusqu'à 25 degrés. On schlotte pour retirer les impuretés et on tire le sel. Au début, on n'avait que du sel coloré.

On a modifié l'exploitation en coupant le lac par une digue, de façon à avoir une dénivellation entre les deux bassins formés. Dans la partie supérieure, on a installé des tables salantes qu'on alimente en faisant monter l'eau de la partie inférieure à l'aide de norias mues par moulins à vent.

La production dépasse 10,000 tonnes et va être beaucoup augmentée.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Appareils de production du sulfate et de l'acide chlorhydrique. — Le rapport de M. Troost signale la généralisation des fours à moufle et l'apparition du procédé Hargreaves. Nous nous arrêterons aux premiers appareils pour relater les améliorations tentées dans ces dix dernières années; nous serons amenés à parler des fours mécaniques inventés en Angleterre, et pour terminer nous indiquerons le développement du procédé Hargreaves, ainsi que les difficultés qu'on y a rencontrées.

Fours à bras. — Les derniers modèles construits sont des fours à moufle avec séparation des gaz de la calcine et de la cuvette.

Les avantages qui ont amené les industriels à adopter ces dispositions relativement coûteuses se traduisent surtout par les résultats suivants :

1° Production d'acide plus pur et à degré marchand;

2° Utilisation possible de la houille pour le chauffage au lieu du coke consommé dans les appareils primitifs.

Ces fours sont munis de cuvettes en fonte ou de cuvettes en plomb; ces dernières sont employées quand on veut fabriquer du sulfate pour les glaceries, le produit ne devant pas renfermer plus de 30 à 40 cent-millièmes de fer.

Grâce à l'étude soignée des détails de construction et au bon choix des matériaux réfractaires pour l'établissement de voûtes étanches évitant que les gaz ne s'échappent par des fissures et ne se perdent par la cheminée, ces appareils fonctionnent dans de bonnes conditions. L'entretien reste cependant élevé, ainsi que la main-d'œuvre. La conduite du foyer est aussi assez délicate, car il importe de faire concorder les deux périodes du séjour des matières dans la cuvette et du travail à la calcine.

En France et en Allemagne, où on chauffe généralement la cuvette par la chaleur perdue du four à moufle, on arrive à ce résultat en réglant par un registre le passage des gaz chauds sous la cuvette et en envoyant l'excédent directement à la cheminée.

En Angleterre, on emploie de préférence les fours avec foyer indépendant pour la cuvette, qu'on protège contre le rayonnement direct par une petite voûte à jour formant écran.

Cette question de conduite du four a engagé à donner aux ouvriers des primes tant pour l'économie du combustible que pour la durée des cuvettes, qui, trop chauffées et chargées ensuite de sel froid et d'acide 60 degrés à température variable, cassent fréquemment si l'on opère sans soin. Pour éviter ces accidents, on dispose souvent sur le carneau une concentration permettant de chauffer l'acide entre deux opérations.

Quelques industriels ont adopté des fours à plusieurs cuvettes dans le but d'arriver à une certaine indépendance dans les deux opérations; on essaye ainsi de pousser plus loin la décomposition dans la première partie et de recueillir par suite une plus forte proportion de gaz purs.

Dans la même voie, la Société des produits chimiques du Nord, à Lille, a monté un appareil formé de deux fours séparés, l'un servant à la calcination, l'autre compr

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

nant trois cuvettes chauffées par les gaz de foyer du premier; cette disposition est basée sur cette constatation, que la pâte des cuvettes, à un certain état, peut être retirée et transportée à la calcine sans dégager de muriatique; ceci se produit quand la moitié du sel est transformée, la composition de la pâte étant sensiblement :

$$NaCl + NaO,2SO^3.$$

Citons, au point de vue des foyers, deux modifications qui ont un certain intérêt : en premier lieu, la marche avec foyers soufflés, qui permet d'utiliser des combustibles moins chers et surtout, établissant une pression dans le four, évite d'une façon absolue le passage du gaz muriatique à travers les petites fissures qui se produisent à la voûte du moufle; en second lieu, la marche avec gazogènes, qui paraît donner satisfaction dans certaines usines anglaises. Dans le premier ordre d'idées, M. Weldon a imaginé un four à deux cuvettes dont la calcine unique est chauffée par un foyer placé en contre-bas de plusieurs mètres.

Pour terminer, nous devons dire que les fours à réverbères, dits *bastringues*, n'ont pas été complètement abandonnés et que, dans les dernières transformations que la Compagnie de Saint-Gobain a faites, elle a cru devoir leur donner la préférence sur les fours mécaniques, en raison de la possibilité d'obtenir de l'acide muriatique au degré réclamé par le commerce.

La production des fours à moufle est très variable; c'est en Angleterre qu'on fait les charges les plus considérables et le plus grand nombre d'opérations par jour. On passe au minimum 2,100 kilogrammes de sel par vingt-quatre heures avec un ouvrier par appareil, et on arrive au double avec des cuvettes de grand diamètre en employant deux et trois hommes pour le travail.

Pour la condensation du muriatique, les usines françaises emploient de préférence la disposition suivante : à la suite des fours, une petite tour en volvic ayant surtout pour but de refroidir les gaz, puis une série assez importante de ballons et enfin une petite colonne en poterie remplie de matériaux convenables pour diviser l'eau qu'on introduit par la partie supérieure. Dans cette colonne s'achève la condensation, et l'acide faible qui s'écoule au bas alimente les ballons. Ordinairement on a des séries de condensations séparées pour les gaz de la cuvette et pour ceux de la calcine. Souvent on a remplacé les petites tours de tête par des réfrigérants à circulation d'eau, où se trouve retenue la plus grande partie de l'acide sulfurique entraîné.

Les usines anglaises préfèrent employer pour les condensations de grandes tours en grès arrosées d'eau et précédées de quelques bachats; elles obtiennent ainsi une condensation parfaite exigée par les règlements, mais elles ont un acide muriatique à degré moins élevé.

Avec une alimentation bien régulière des petites colonnes en queue des condensations, on recueille presque la totalité des gaz et on obtient de l'acide muriatique au degré marchand. La perte d'acide muriatique est en moyenne de 8 à 12 p. 100; elle a

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

été sensiblement réduite par une disposition spéciale adoptée à l'usine du Petit-Quevilly consistant à injecter dans le haut de la colonne de queue de l'eau pulvérisée qui assure un meilleur contact avec les gaz.

Une partie de la perte est due aux gaz qui s'échappent par les portes de travail et qui incommodent beaucoup les ouvriers; on améliore la situation en mettant au-dessus de ces portes de petites hottes d'appel en communication avec les tuyaux amenant les gaz à la condensation, ou aussi en refoulant les vapeurs dans les fours par une légère insufflation d'air.

Fours mécaniques. — Pour réduire les dépenses de main-d'œuvre et rendre le travail indépendant de l'habileté de l'ouvrier, les industriels anglais ont essayé des fours mécaniques.

Les premiers ont été construits par MM. Jones et Walsh; le travail complet était exécuté dans une cuvette en fonte recouverte par une voûte surbaissée que traversait un arbre vertical portant des outils en fer montés sur quatre bras. Il était mû mécaniquement; deux portes permettaient le chargement du sel et la sortie du sulfate.

Ce type fut modifié par MM. Black et Hill pour pouvoir tenir la sole moins éloignée de la voûte et utiliser mieux la chaleur. L'arbre passe alors au centre de la cuvette et la transmission de mouvement se fait en dessous. Les outils sont en fonte, montés de manière à assurer un bon brassage et en même temps amener la matière à la circonférence extérieure, où se trouve la porte de sortie du sulfate. On charge en une fois cinq tonnes de sel et l'opération dure de cinq à six heures.

Cet appareil n'a pas été monté en France. On lui reproche, au point de vue de la condensation, le dégagement très important de gaz au commencement de l'opération et très faible dans la dernière période, ce qui oblige à développer beaucoup cette installation pour éviter les pertes d'acide muriatique au début.

M. Mactear a imaginé une disposition de four différente permettant l'introduction continue du sel et de l'acide, régularisant ainsi le dégagement de muriatique et par suite permettant de réduire l'importance des appareils de condensation. Ce four, installé d'abord à l'usine Tennant, de Saint-Rollox, dont M. Mactear était directeur, fut monté en France en 1881 par la Compagnie de Saint-Gobain à l'usine de Chauny et à Salindres en 1887; en voici la description :

Une sole en briques réfractaires, montée dans une cuvette en fonte munie d'une couronne dentée, est supportée par des galets et roule sur un rail circulaire. Le mouvement est donné par un arbre vertical muni d'un pignon monté sur le côté.

Cet arbre commande également :

1° Les outils qui, traversant la voûte, sont fixes et n'ont qu'un mouvement de rotation propre pour assurer le brassage;

2° La distribution du sel, espèce de vis d'Archimède dont on règle la vitesse et par suite le débit suivant l'allure du four et le produit qu'on veut obtenir.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'acide, dont on règle l'introduction par un robinet, vient tomber avec le sel dans un pot central en briques réfractaires très dures, dans lequel plonge un outil fixe portant un ergot qui opère le mélange du sel et de l'acide; la matière est répartie en débordant sur la sole. Trois autres outils placés dans un même plan diamétral et animés d'un mouvement de rotation achèvent le brassage du produit, qui durcit de plus en plus à mesure qu'il s'éloigne du centre. Le four se vide par trop-plein; le sulfate dont la cuisson est terminée tombe par des gueulards dans la trémie de défournement.

L'étanchéité du joint entre la partie fixe constituant la voûte et la cuvette mobile qui porte une couronne creuse est assurée en garnissant cette couronne d'huile, de sable, etc.; la meilleure solution est l'emploi du sulfate en poudre.

On a d'abord employé le coke comme combustible; puis on a essayé d'utiliser les gazogènes, type Wilson, mais on a dû les abandonner pour revenir d'une manière générale à l'usage du coke. Cette difficulté pour le chauffage n'a pas permis de réaliser les avantages qu'on espérait au point de vue de la dépense de combustible.

Un four Mactear permettant de décomposer 21,000 kilogrammes de sel par vingt-quatre heures avec deux ouvriers remplace dix petits fours à bras, d'où une sérieuse économie de main-d'œuvre.

Le produit est de bonne qualité; la Compagnie de Saint-Gobain a même pu, par une étude convenable des détails, arriver à y fabriquer son sulfate le plus pur.

Dans ces fours mécaniques, les gaz de la combustion étant mêlés aux vapeurs chlorhydriques, la condensation est rendue plus difficile, malgré la grande régularité du dégagement obtenu avec le type Mactear.

On a donc dû développer beaucoup cette partie de l'installation. A la sortie du four, les gaz passent dans une grande chambre à poussière, en fonte, servant déjà de refroidisseur et sur laquelle on a, dans certaines usines, placé des concentrations d'acide; de là, dans une longue conduite, métallique dans la partie chaude et en poterie pour le reste, puis dans des bachats avec jeux d'orgue; ils pénètrent ensuite dans une grande colonne en volvic remplie de coke et arrosée d'acide faible, où s'opère la majeure partie de la condensation, et enfin dans une colonne en bois goudronné, de mêmes dimensions, placée en queue de l'appareil et arrosée d'eau pure. Ce sont les petites eaux de cette dernière tour, marquant en moyenne 3 degrés Baumé, qui alimentent la colonne en volvic.

Pour arriver à une bonne absorption, les gaz doivent entrer dans la colonne en pierre à une température comprise entre 40 et 50 degrés.

Malgré toutes les améliorations, on n'a pu en France obtenir l'acide à plus de 18 degrés Baumé quand on veut maintenir de bons rendements. Dans certaines usines anglaises, on n'arrive qu'à 14 degrés.

Une solution qui permet d'avoir un acide plus riche consiste à placer entre le four et la colonne, après un refroidissement convenable des gaz, une série importante de gros ballons dans lequel le degré s'élève.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On a aussi comme ressource l'enrichissement tel qu'il a été pratiqué à l'usine de Chauny (Compagnie de Saint-Gobain) et qui consiste à revenir aux appareils primitifs de décomposition en cylindres. On obtient d'une part des gaz purs permettant de relever le degré de 18 à 20/21 degrés, et d'autre part du bisulfate qu'on passe avec addition de sel au four Mactear sans réduire la production; cette opération vient augmenter le prix de revient de l'acide muriatique, ayant alors une teneur de 33 p. 100 en HCl.

Des tentatives ont été faites en Angleterre pour avoir de l'acide à degré élevé en plaçant, avant l'appareil dans lequel se fait la calcination, un cylindre en fonte avec arbre muni d'ailettes et chauffé par la chaleur perdue du four. La première partie de la décomposition se fait donc en vase clos et fournit des gaz riches; elle s'achève ensuite sur la sole comme dans le four Mactear. La production de l'appareil de calcination peut atteindre alors 50 tonnes de sulfate et on doit établir un nombre de décomposeurs suffisants pour l'alimenter. Cette disposition paraît abandonnée complètement, comme l'a été le four Commack et Walter construit également pour avoir des gaz riches et purs spécialement en vue de l'emploi au deacon. Ce four était formé uniquement d'un grand cylindre muni aussi d'un arbre à ailettes, mais ayant lui-même un mouvement de rotation.

Il y a évidemment là une lacune dans l'application des fours mécaniques. Tant que l'acide muriatique aura une valeur assez faible pour permettre d'en perdre une quantité importante en maintenant la marche de l'appareil Weldon, on pourra conserver ces appareils; mais du jour où en Angleterre le prix de l'acide muriatique s'élèvera, on sera dans l'impossibilité de les maintenir.

L'entretien des condensations restera toujours coûteux avec les dispositions actuelles, et du moment qu'on peut utiliser les acides à degré faible il semble préférable de songer à l'application du procédé exposé avec beaucoup de clarté par M. Schlœsing dans ces dernières années et qui assure un excellent rendement avec un développement restreint des condensations.

Se fondant sur les théories de la dissociation, M. Schlœsing a mis en lumière ce principe que pour arriver à condenser complètement un gaz on doit le porter en présence du dissolvant à la température où il est réduit en vapeur. Des industriels, en appliquant ces théories, sont arrivés à des dispositions fort simples. En Angleterre, une usine a réduit cette partie de son installation à une seule tour en volvic à la suite du four, tour dans laquelle la température des gaz est maintenue à 100 degrés centigrades, point auquel l'hydrate à 25.2 p. 100 de HCl entre en ébullition. Il ne se dégage de la colonne que de la vapeur d'eau. L'acide est malheureusement condensé à un degré trop faible pour que nous puissions appliquer le procédé en France.

Cet inconvénient de la production des acides faibles a bien été compris par M. Mactear, qui a breveté un nouveau type de son appareil en y appropriant un moufle. Le projet que nous avons eu entre les mains était conçu pour une décomposition de 11 à 13 tonnes de sel par jour.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ce four n'a pas été construit à notre connaissance.

Avant de terminer l'examen des fours mécaniques, citons un appareil de puissance inférieure à celui de M. Mactear, qui, en raison de sa forte production journalière, ne pouvait être utilisé que par des établissements importants; il s'agit d'un four monté à l'usine Saint-Bede, décomposant 10 à 12 tonnes de sel par jour et conçu dans le même esprit que le nouvel appareil breveté par M. Mactear dont nous venons de parler.

La sole est fixe; c'est un système de racloirs qui tourne et ces racloirs peuvent être facilement remplacés en marche tous les huit jours. La cuvette est au-dessus de la calcine et le sulfate arrive à cette dernière par un couloir.

Le four est à moufle comme les fours à bras; des foyers sont établis des deux côtés : les uns chauffent le dessous de la sole et les autres la voûte; tous les gaz passent ensuite sous la cuvette. La condensation était très réduite comme importance; après une souillarde de 5 à 6 mètres en maçonnerie, on avait la grande colonne anglaise dans laquelle les gaz entraient à 70/85 degrés.

Procédé Hargreaves. — Dans son rapport sur l'Exposition de 1878, M. Troost a indiqué les essais faits à l'usine de MM. Holding, Davis et C^ie^ et à la Runcorn Company sur la fabrication directe du sulfate de soude sans passer par celle de l'acide sulfurique.

Ce procédé, dû à M. Hargreaves, consiste à soumettre le sel aggluti né à l'action simultanée de l'acide sulfureux, de l'air et de la vapeur d'eau à une température assez élevée.

Nous l'avions examiné en Angleterre en 1875 et il nous avait semblé appelé à un grand avenir. Son application ne s'est cependant pas beaucoup développée en raison de la délicatesse de la conduite de l'appareil. De plus, l'installation est coûteuse et ne donne pas une économie bien sérieuse sur celle des chambres de plomb et des fours à décomposer, car on doit compter sur une dépense de 450 à 500,000 francs pour le montage d'une série de dix cylindres produisant 20 à 25,000 kilogrammes de sulfate par jour; enfin le prix de revient n'est pas beaucoup inférieur à celui qu'on obtient par le procédé ordinaire.

Trois usines françaises ont, depuis 1878, monté des appareils Hargreaves : Hautmont, Ribemont et la Compagnie de Rio-Tinto à Marseille. La seconde a disparu il y a quatre ans. Les deux autres sont en bonne marche, mais après avoir rencontré des difficultés très grandes dans la conduite des réactions en raison de la différence de nature des matières premières; elles ont dû en outre se préoccuper sérieusement de la question condensation pour obtenir l'acide muriatique à degré marchand.

Un des premiers points est la préparation des agglomérés de sel.

En Angleterre, après bien des tâtonnements, on était arrivé à une préparation convenable des briquettes destinées au remplissage des cylindres avec du sel raffiné seul ou mélangé avec du sel gemme.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En France, on était, au point de vue économique, dans la nécessité d'employer : à Hautmont du sel gemme seul, et à Marseille du sel de marais salants.

On fit de nombreux essais dans le premier de ces établissements avant d'obtenir des briquettes résistantes et ne donnant pas trop de déchets.

Dans la seconde usine, on a dû modifier la texture du sel en détruisant la cristallisation, ce qui a le mieux réussi en le faisant passer sous une meule dans un courant d'eau.

Pour la production de l'acide sulfureux, l'emploi des fours à dalles au lieu des fours à roche en usage en Angleterre pour le grillage de la pyrite a également demandé de nombreux essais. Le four à dalles exige en effet un développement plus grand que le four à roche; il en résulte une déperdition de chaleur par les massifs, et les gaz sulfureux arrivent moins chauds aux décomposeurs. Ce fait avait une assez grande importance pour une réaction qui ne commence qu'à la température de 430 degrés.

On se rend bien compte des soins à apporter à la conduite de ces appareils quand on sait que la marche des réactions est régulière seulement à la condition de maintenir la température entre des limites assez restreintes : 450 à 550 degrés. Il faut donc suivre avec la plus grande attention les relevés de ces températures prises dans chaque cylindre, et les analyses périodiques correspondantes des gaz indiquant le taux de décomposition. Si on laisse la réaction devenir trop active, la masse s'échauffe au point d'amener la fusion dans certaines parties; on est alors obligé d'isoler le cylindre et, après refroidissement, de le vider au pic. Quand on remarque que la décomposition s'élève trop dans un des compartiments, on doit y supprimer de suite le passage des gaz.

On obtient dans cette fabrication un sulfate de très belle qualité et plus riche que celui fabriqué avec les fours ordinaires, car il contient une proportion plus faible de chlorure de sodium indécomposé. On arrive avec du sel gemme à faire du sulfate à 9/4 p. 100 de NaO,SO^3 et avec du sel raffiné de 96 à 97 p. 100.

En Angleterre, l'acide muriatique obtenu à l'appareil Hargreaves ne titre que 16 à 17 degrés Baumé, teneur suffisante dans les usines qui emploient cet acide pour faire du chlorure à l'appareil Weldon. Les conditions économiques d'Haumont étant absolument différentes, il a fallu essayer de produire l'acide à 20/21 degrés.

On y est arrivé en modifiant la condensation par l'adjonction d'un nombre considérable de bonbonnes.

L'entretien n'est, paraît-il, pas exagéré quand l'appareil est bien conduit et que la composition des gaz est bonne, c'est-à-dire quand il ne se dégage pas de chlore qui peut attaquer la fonte malgré la couche protectrice de sulfate.

Les différentes sociétés françaises fabriquant du sulfate et ayant pris part à l'Exposition sont les suivantes :

La Compagnie de Saint-Gobain, qui emploie des fours mécaniques Mactear dans son usine de Chauny, et dans deux autres de ses établissements des fours à bras perfectionnés;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La Société des produits chimiques de Salindres, qui emploie un four mécanique Mactear et des fours à bras.

La Société des produits chimiques Établissements Malétra, la Société des produits chimiques du Nord, la Société des produits chimiques d'Aniche travaillent avec des fours à bras.

La Société des produits chimiques d'Hautmont et la Compagnie de Rio-Tinto emploient les appareils Hargreaves.

CHAPITRE III.

INDUSTRIE DU CHLORE.

Dans une intéressante conférence faite en 1883 devant la Société chimique anglaise, M. Weldon condamnait déjà le procédé qu'il avait imaginé et qui depuis douze ans seulement remplaçait dans la plupart des usines les méthodes anciennes de fabrication du chlore.

Les conditions économiques s'étaient bien modifiées dans cette période. Au début, l'acide muriatique était en excès partout, son prix était avili et, dans la production du chlorure, il n'y avait d'intérêt qu'à réduire autant que possible la consommation du bioxyde de manganèse; en 1883, au contraire, on voyait déjà les progrès rapides de la fabrication de la soude à l'ammoniaque en France, ce qui devait avoir pour conséquence fatale la réduction de la décomposition du sel et, par suite, celle de la quantité d'acide muriatique mise à la disposition de la vente.

Cette modification dans la situation de l'industrie n'avait pas la même importance en Angleterre.

Les chiffres donnés au chapitre II sur l'emploi du sel dans les soudières montrent nettement la différence de situation. Les usines du continent devant maintenir élevés les prix des dérivés du chlore, elle est à l'avantage de l'industrie anglaise qui exporte ses produits et sera seulement amenée à transformer ses appareils le jour où, par suite d'augmentation de la consommation ou du développement plus considérable de la soude à l'ammoniaque dans cette région, le chlore sera devenu, comme l'a dit M. Weldon, « produit principal et non produit résiduaire ».

Nous allons examiner successivement ces différents procédés, mais nous devons au préalable donner le tableau en tonnes des fabrications du chlorure de chaux en France et en Angleterre.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

	CHLORURE DE CHAUX PRODUIT.	
	France.	Angleterre.
1878	18,299 tonnes.	106,725 tonnes.
1879	19,843	117,135
1880	19,943	133,712
1881	19,299	137,999
1882	19,972	137,333
1883	21,986	144,138
1884	24,270	130,709
1885	23,314	134,885
1886	23,176	138,413
1887	24,227	142,163
1888	23,736	//

Si, en présence des chiffres du tableau, nous examinons les quantités en tonnes de chlorure anglais importées en France, nous voyons que l'augmentation de la production de notre pays correspond sensiblement à la réduction de l'importation.

CHLORURE ANGLAIS IMPORTÉ.

1878	5,653	1884	6,379
1879	4,791	1885	3,769
1880	9,834	1886	1,913
1881	9,529	1887	2,320
1882	9,305	1888	1,904
1883	6,797		

Les droits protecteurs frappant le chlorure sont de 3 fr. 50 pour 100 kilogrammes. Ces droits correspondent sensiblement à la différence entre les valeurs relatives de l'acide muriatique dans les deux pays.

On peut donc presque affirmer que les industries françaises, par suite de l'étude approfondie des détails de leurs fabrications, arrivent à compenser par une meilleure utilisation la différence de prix des matières premières (houille, chaux, etc.). Mais il ressort nettement de cet examen que nos usines, pour pouvoir maintenir leur production, doivent continuer à être protégées par ce droit à l'entrée.

Procédé Weldon ancien. — Nous n'avons rien à ajouter à ce que M. Troost a dit dans son rapport de 1878. A cette époque, le procédé Weldon était complet dans sa théorie et son fonctionnement. Les études faites depuis dans certaines usines se sont traduites par des tours de main que les fabricants ne divulguent pas; elles ont amené pour certains une économie de manganèse et de muriatique assez sensible.

Procédé Weldon nouveau. — En 1878, M. Weldon, mettant déjà en pratique les idées

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qu'il développa plus tard dans la conférence rappelée plus haut, prenait un brevet basé sur les réactions suivantes.

Du bioxyde de manganèse et de la magnésie étaient traités par de l'acide muriatique; il se dégageait du chlore et il restait une dissolution renfermant des chlorures de manganèse et de magnésium.

Cette dissolution était concentrée jusqu'au point où l'acide chlorhydrique commence à se dégager, puis mélangée avec un poids de bioxyde de manganèse et de magnésie égal à celui qui devait être employé de prime abord; le tout était moulé en briquettes et desséché.

Ces briquettes étaient passées au four en présence d'un courant d'air et il se dégageait un mélange d'acide muriatique et de chlore; le résidu obtenu était du bioxyde de manganèse et de la magnésie, qui rentraient dans les opérations suivantes. Cette série d'opérations avait donc pour but de retirer le plus de chlore possible en fournissant des résidus pouvant servir indéfiniment.

Ce brevet fut suivi de beaucoup d'autres dans lesquels il conseillait l'emploi des chlorures de manganèse et de magnésium, du chlorure de magnésium pur, et enfin, en dernier lieu, l'emploi du bioxyde de manganèse mélangé avec le chlorure de magnésium.

L'emploi du chlorure de magnésium n'est nettement indiqué que dans le brevet pris par M. Weldon en 1881 et dans lequel il donnait les indications suivantes :

« Le chlorure de magnésium est concentré, mélangé aux résidus d'une opération précédente, puis comprimé en boules ou briquettes.

« Ces briquettes sont traitées à chaud; en présence de l'air, il se dégage de l'acide muriatique que l'on condense et du chlore qui est mélangé à l'azote de l'air. »

« De plus, disait M. Weldon, si dans le mélange on introduit de l'oxyde de fer, il se forme moins d'acide muriatique et plus de chlore. »

Le procédé nouveau à la magnésie avait donc été entrevu par M. Weldon, mais c'est aux établissements de Salindres que revient l'honneur de l'avoir mis en pratique en substituant à l'oxyde de fer la magnésie pour faire de l'oxychlorure de magnésium qu'on décompose ensuite.

Le nouveau procédé, connu sous le nom de *Weldon-Péchiney*, a été décrit dans un brevet à la date du 23 juillet 1884; il a été mis depuis en essai industriel à l'usine de Salindres sous la conduite de M. Boulouvard, qui a combiné des appareils d'une ingéniosité remarquable; nous allons l'examiner en détail.

Procédé Weldon-Péchiney. — Une intéressante discussion s'est engagée en Angleterre sur ce procédé à la suite d'une communication du docteur Dewar, à qui M. Péchiney avait fourni les documents les plus complets pour l'étude du procédé.

M. Péchiney ayant demandé aux membres du jury de se reporter à cette communication, nous résumerons les faits indiqués par M. Dewar, en ajoutant quelques mots sur les points que M. Péchiney a signalés depuis cette discussion.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les opérations qui constituent le procédé, tel qu'il est appliqué à l'usine de Salindres, sont les suivantes :

1° Dissolution de la magnésie dans l'acide muriatique;
2° Préparation de l'oxychlorure de magnésium;
3° Concassage, broyage et tamisage de l'oxychlorure;
4° Dessiccation de l'oxychlorure;
5° Décomposition de l'oxychlorure.

1° *Dissolution de la magnésie dans l'acide muriatique.* — L'acide muriatique employé dans cette opération provient d'opérations antérieures pour une partie et pour le complément des fours à sulfate.

On opère cette dissolution avec grande précaution dans des bacs de saturation analogues à ceux que l'on emploie dans l'appareil Weldon.

Pour éviter que la température ne s'élève d'une façon trop notable, on mélange à la dissolution une certaine quantité d'oxychlorure de magnésium en poussière provenant de la deuxième opération. La dissolution de la magnésie est poussée jusqu'à la précipitation au moins d'une partie des impuretés (fer et alumine); on ajoute également une certaine quantité de chlorure de calcium destinée à précipiter l'acide sulfurique provenant de l'acide muriatique impur.

La dissolution est ensuite amenée dans des déposoirs, où la précipitation des matières insolubles se fait.

2° *Préparation de l'oxychlorure.* — Cette dissolution clarifiée est évaporée jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus que 6 équivalents d'eau; elle est prête à la préparation de l'oxychlorure.

L'appareil dans lequel se fait cette préparation est analogue comme disposition aux fours mécaniques à sel de soude Mactear.

La magnésie, amenée par une chaîne à godets, se mélange avec le chlorure de magnésium versé dans la cuvette tournante de l'appareil où le mélange est brassé convenablement. L'opération dure vingt minutes environ. La masse se solidifie en dégageant de la chaleur; on obtient des morceaux de grosseur variable qui sont tirés en wagonnets et mis dans des cases où la réaction s'achève. La proportion de magnésie qu'on emploie est de 1.33 équivalent par équivalent de chlorure de magnésium.

3° *Concassage de l'oxychlorure.* — L'oxychlorure est amené à la grosseur à peu près uniforme d'une noix, à l'aide de cylindres en fonte munis de pointes qui ne laissent passer que les morceaux de grosseur maxima. On enlève la poussière produite dans l'opération, poussière qui est dissoute dans l'acide muriatique ou réintroduite dans la préparation de l'oxychlorure.

4° *Dessiccation de l'oxychlorure.* — Cette opération présente une assez grande impor-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tance, car la quantité de chlore produite directement est d'autant plus forte que le produit renferme moins d'eau et que la décomposition est faite à plus haute température. On peut enlever à l'oxychlorure de magnésium par dessiccation une forte proportion d'eau sans dégager de muriatique, fait qui ne se produit pas avec le chlorure de magnésium à 6 équivalents d'eau.

Cette opération de dessiccation se fait dans un appareil analogue à celui qui sert à la dessiccation des bois en forêts; c'est une galerie chauffée dans laquelle on fait circuler des wagonnets à tablettes superposées où l'oxychlorure est étalé en couches minces; la température ne doit pas dépasser 300 degrés.

L'emplissage et la vidange de ces wagonnets se font mécaniquement à l'aide d'une disposition très ingénieuse.

Il résulte des renseignements fournis par l'usine de Salindres que dans cette opération il se dégage de 60 à 65 p. 100 de l'eau contenue et qu'il se perd de 5 à 8 p. 100 du chlore contenu dans le produit à l'état d'acide chlorhydrique. L'oxychlorure primitif, qui était à 26.16 p. 100 de chlore, passe, après cette opération, à 33.30 p. 100.

5° *Décomposition de l'oxychlorure.* — Cette partie de l'opération était très délicate; il faut en effet, pour obtenir la décomposition directe en chlore, que le produit soit saisi et porté immédiatement à une température élevée.

Les difficultés ont été résolues de la façon suivante :

Une série de neuf décomposeurs verticaux constituent une pile de fours. Ces décomposeurs ont une section relativement réduite et peuvent être chargés directement par la partie supérieure. L'appareil comporte deux de ces piles.

Un brûleur à gaz mobile, analogue à celui que l'on emploie dans les gros moufles à gaz Wiesnegg, peut se déplacer et venir successivement chauffer une des séries. Ce brûleur, de construction très robuste, était amené, dans la disposition primitive, successivement devant chaque pile en roulant sur des rails disposés comme le sont les chariots de service des gares; il porte, à sa partie centrale, le tube amenant l'air nécessaire à la combustion, et ce tube est entouré des gaz combustibles préalablement réchauffés par les gaz sortant du décomposeur. A l'Exposition, dans un modèle qui figurait à la classe 51, le brûleur est fixe et les fours adossés par deux sont portés sur une plaque tournante et viennent se présenter successivement devant le brûleur.

L'opération se fait de la façon suivante :

On chauffe à l'aide du brûleur l'intérieur de la pile, que l'on doit charger jusqu'à l'amener au maximum de température, puis on conduit le brûleur devant une autre pile dans le cas de la première disposition; dans la deuxième, on manœuvre la plaque tournante pour amener devant le brûleur un autre four, et on introduit l'oxychlorure par la partie supérieure de la pile chauffée.

La décomposition s'opère grâce à la chaleur emmagasinée dans l'appareil; on fait

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

entrer par une ouverture spéciale l'air nécessaire à la transformation du chlorure de magnésium en magnésie, et le chlore se dégage mélangé à de l'acide chlorhydrique.

L'aspiration du chlore se fait au moyen de cloches en plomb plongeant dans un bain de chlorure de calcium. Avant de se rendre à cet aspirateur, les gaz passent par un réfrigérant spécial consistant en une petite tour traversée horizontalement par une série de tubes en verre inclinés, dans l'intérieur desquels on fait circuler constamment un courant d'eau. A la suite ils parcourent une série de bonbonnes en grès et se rendent enfin dans une tour de lavage. Dans ces différents appareils, les gaz se dépouillent de leur acide chlorhydrique qu'on recueille dans un réservoir unique; le liquide ne marque en moyenne à l'aréomètre que 2 degrés Baumé, mais on entrevoit la possibilité d'obtenir un degré plus élevé.

Les proportions respectives du chlore et du muriatique recueillis sont de 53 pour le premier et 47 pour le second; il reste dans les résidus 15 p. 100 du chlore total chargé dans le four.

Le calcul de la perte en chlore rapporté à 100 de chlore mis en œuvre est le suivant :

Chlore perdu	11.27
Chlore non retiré restant en roulement	48.59
Chlore libre	40.14
TOTAL	100.00

Le rendement en chlore libre p. 100 du chlore mis en œuvre est donc $\frac{40.14}{51.41} = 78$ p. 100.

Ce sont les résultats obtenus au moment où la communication a été faite à la Société chimique anglaise; depuis on a réduit sensiblement les pertes dont les causes étaient assez bien déterminées, une des principales résidant dans le chauffage insuffisant du four qui n'était porté qu'à 1,000 degrés centigrades.

Les renseignements économiques fournis par M. Péchiney à cette époque lui faisaient prévoir que les appareils de production d'une tonne de chlore, avec une installation comportant des perfectionnements prévus, ne reviendraient qu'à 118,000 francs. Avec le prix du charbon que l'on a en Angleterre, les résultats seraient comparables en tous points avec le prix de revient de l'appareil Weldon.

La supériorité très nette de ce procédé est dans la dépense de chlore; le coefficient d'utilisation au weldon n'est en effet que de 33 p. 100, tandis que pour le procédé Weldon-Péchiney il est de 78 à 80 p. 100.

M. Schlœsing a breveté aussi un procédé au chlorure de magnésium qui est en essai industriel chez MM. Bell frères, à Middlesborough, sur lequel nous reviendrons en parlant de la soude à l'ammoniaque dont il doit utiliser les résidus.

Procédé Deacon. — Le procédé Deacon, dont la création remonte approximativement

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

à la date de l'apparition de l'appareil Weldon, n'avait pas été développé en Angleterre. Aussi, après la description complète et l'examen des théories qu'il avait suscitées, M. Troost, dans son rapport de 1878, faisait remarquer que, sauf par deux usines, le procédé n'avait pas été généralement adopté.

Depuis, des études plus complètes ont été faites sur la conduite de l'appareil. M. Hurter, le savant ingénieur anglais associé à MM. Deacon, a fait ressortir toute la valeur du procédé; il l'a étudié dans tous ses détails et aujourd'hui, la nécessité d'économiser le muriatique aidant, le procédé, qui n'avait été monté sur le continent qu'à la Rhénania, a été adopté par deux compagnies françaises, la Société des produits chimiques du Nord d'abord, puis plus tard la Compagnie de Saint-Gobain. Le procédé Deacon a en effet pour nous le grand avantage de n'employer pour la fabrication des dérivés du chlore que les 11 dixièmes de l'acide muriatique théoriquement nécessaire.

La série des réactions qui se produisent dans l'appareil est une des plus intéressantes de la chimie industrielle moderne. Elle est un exemple d'équilibre chimique se produisant sous certaines conditions entre une réaction et la réaction inverse.

Nous rappellerons en peu de mots le cycle des opérations :

Un mélange à proportions déterminées d'air et d'acide chlorhydrique gazeux est d'abord porté à une température élevée (400 à 450 degrés). Il traverse ensuite une couche épaisse de fragments de briques imprégnées d'une très faible quantité de bichlorure de cuivre (0.5 de cuivre pour 100 de briques environ) dont la température est également maintenue aux environs de 450 degrés. Il s'établit alors un équilibre chimique dépendant de la température et des proportions des corps en présence entre les réactions directes

$$2CuCl + O = CuO,CuCl + Cl$$
$$CuO,CuCl + HCl = 2CuCl + HO$$

et leurs inverses

$$CuO,CuCl + Cl = 2CuCl + O$$
$$2CuCl + HO = CuO,CuCl + HCl.$$

La présence du sel de cuivre n'est même pas indispensable à la production du chlore; dans ce cas, les réactions d'équilibre se réduisent à : directe

$$HCl + O = Cl + HO$$

et son inverse

$$Cl + HO = HCl + O;$$

seulement, tandis qu'avec les briques cuivrées on peut obtenir un état d'équilibre correspondant à une décomposition permanente de 60, 70 et même 80 p. 100 du gaz HCl, cette décomposition est infiniment moindre avec les briques non cuivrées.

Comme dans les réactions de l'éthérification, le taux d'équilibre dépend de la température et des proportions respectives des différents corps en présence. Plus la quan-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tité d'oxygène introduite pour 1 de HCl est élevée, plus la proportion du chlore libéré au chlore total s'accroît.

On serait donc conduit à augmenter de plus en plus l'introduction d'air, si l'on n'était rapidement arrêté dans cette voie par ce fait que le taux pour 100 en volume du chlore, dans les gaz sortant du deacon, deviendrait excessivement faible, par suite de l'introduction de l'énorme masse d'azote qui accompagne l'oxygène dans l'air atmosphérique. L'absorption ultérieure du chlore par la chaux exige évidemment des appareils d'autant plus considérables que les gaz employés renferment une proportion plus faible de chlore.

Appareils. — La série des appareils et des opérations qui s'y produisent est donc la suivante :

1° *Appareil producteur de l'acide chlorhydrique gazeux.* — Ce sont des fours à sulfate ou plutôt des portions de fours à sulfate. Il faut que le gaz employé ne puisse en aucun cas recevoir le plus léger afflux des gaz du foyer; la présence de l'acide carbonique rendrait en effet impossible la fabrication du chlorure de chaux, et les autres gaz du foyer dilueraient fâcheusement la masse.

On est donc conduit à ne pas employer, par exemple, les fours Mactear actuels, où les gaz du foyer se mélangent en totalité au gaz chlorhydrique, et même, dans les fours à moufle, à n'employer que les gaz des cuvettes.

2° *Appareils de dessiccation des gaz.* — Les gaz de cuvette sont chargés de vapeur d'eau provenant de l'humidité du sel et d'une partie de l'eau contenue dans l'acide sulfurique employé.

On les dessèche en leur faisant parcourir un long développement de tuyaux et appareils en poterie où ils se refroidissent et abandonnent leur eau qui dissout de l'HCl et donne du muriatique fort (21 à 23 degrés Baumé).

3° *Introduction de l'air.* — L'air nécessaire à la réaction est introduit soit par la cuvette, soit en un point choisi des appareils précédents. On règle cette introduction en se guidant sur des analyses de gaz.

4° *Chauffage du mélange gazeux.* — Le mélange gazeux est porté à haute température, en circulant dans un système de tuyaux de fonte appelé *surchauffeur,* chauffé extérieurement par des gaz de foyer.

5° *Enlèvement de l'acide sulfurique et commencement de la décomposition.* — Les gaz traversent ensuite horizontalement une couche de briques cuivrées contenues dans un appareil appelé *purifieur.*

Cet appareil a été appliqué il y a quelques années par M. Deacon; il a pour but, tout en concourant pour 1/5 environ à la production du chlore, de retenir la petite quantité d'acide sulfurique que contiennent toujours les gaz et qui met rapidement les

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

briques cuivrées hors de service, en transformant le bichlorure de cuivre actif en sulfate de cuivre presque inerte.

6° *Continuation de la décomposition.* — La décomposition se continue et arrive à son taux d'équilibre dans l'appareil appelé *décomposeur,* où de nouvelles couches de briques cuivrées sont traversées horizontalement par les gaz.

Les briques de cet appareil doivent être renouvelées lorsqu'elles ont perdu leur activité, soit par l'entraînement d'une partie de bichlorure de cuivre, soit par la formation de sulfate de cuivre. L'adjonction du purificur fait disparaître cette dernière cause de perte d'activité; il est clair, d'autre part, que le contenu du purifieur doit lui-même être renouvelé de temps en temps.

7° *Refroidisssement des gaz.* — Au sortir du décomposeur, les gaz, qui sont formés d'azote, oxygène, chlore et acide chlorhydrique non décomposé, sont très chargés de vapeur d'eau provenant de la réaction. On commence par les refroidir en leur faisant traverser un long développement d'appareils en poterie; il se condense dans ces appareils une partie de la vapeur d'eau et du HCl; on obtient de l'acide au-dessous de 21 degrés Baumé.

8° *Séparation de l'acide chlorhydrique non décomposé.* — Les gaz étant refroidis, on en sépare le restant d'acide chlorhydrique au moyen de colonnes arrosées d'eau. On obtient généralement de l'acide muriatique assez faible, et c'est un des inconvénients du procédé, quand on n'a pas l'emploi des acides faibles pour d'autres fabrications.

9° *Dessiccation des gaz.* — Au sortir des colonnes, les gaz sont desséchés dans une tour où l'on fait couler de l'acide sulfurique à 60 degrés.

10° *Absorption du chlore.* — Les gaz, qui contiennent de 5 à 12 p. 100 de chlore en volume, sont alors dirigés vers une chambre de pierre, formée de plusieurs compartiments garnis de nombreux étages où la chaux est étalée en couche mince et qui sont parcourus méthodiquement par le gaz.

Cette chambre est très coûteuse d'installation, mais elle fonctionne bien et l'absorption y est complète.

On a, dans ces dernières années, fait des essais pour remplacer ces énormes chambres par des appareils mécaniques à production continue dans lesquels on fait circuler la chaux en sens contraire du gaz chlore. On est arrivé à des résultats satisfaisants à la Rhénania (Allemagne) et nous pensons qu'on a également réussi dans les usines de la Société des produits chimiques du Nord, qui tient secret son procédé.

Perfectionnements. — En dehors de l'addition du purifieur, qui date de quelques années, et de modifications de détail dans la construction du décomposeur, il n'a pas été apporté de grands perfectionnements à l'appareil.

MM. Deacon et C^ie^ ont fait breveter dernièrement les additions suivantes :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

1° L'adjonction d'une tour desséchante à acide sulfurique pour compléter la dessiccation des gaz avant leur entrée dans le surchauffeur;

2° L'adjonction d'une tour garnie de briques et arrosée à la partie supérieure avec des boues Weldon qui produisent avec l'acide chlorhydrique non décomposé du chlore et du chlorure de manganèse.

Cela revient, avec certains avantages peut-être (enrichissement des gaz en chlore, main-d'œuvre et vapeur des vases à chlore supprimées), à conserver une petite fabrication Weldon pour y passer les acides faibles.

M. le Dr Hurter, dont nous avons signalé les travaux intéressants sur l'appareil Deacon, se servant de données scientifiques sur les affinités chimiques, a démontré, dans un mémoire sur les combinaisons du chlore, qu'aucun métal n'a aussi peu d'affinité pour ce gaz que le cuivre. Il en conclut, au point de vue purement chimique, que ce procédé aura toujours la supériorité sur tous ceux qui transforment en chlore le muriatique gazeux. Examinant ensuite les cas où l'on met en présence un métal et l'acide muriatique liquide, il conclut à l'emploi avantageux du bioxyde de manganèse; nous avons vu néanmoins que le procédé Weldon-Péchiney, grâce à une étude très soignée des détails, a employé avec succès la magnésie.

Procédé Alsberge. — Dans ces derniers temps, M. Alsberge a breveté un mode de fabrication qui a été essayé par les usines de produits chimiques du Nord. Il est fondé sur les réactions suivantes : quand on traite du bioxyde de manganèse par un équivalent d'acide muriatique, la moitié du chlore se dégage et l'autre moitié s'unit au manganèse pour former du chlorure de manganèse.

Si l'on ajoute de l'acide nitrique au résidu de l'opération et si l'on chauffe à 100 ou 105 degrés, on dégage la seconde moitié du chlore, et le manganèse passe à l'état de nitrate.

Si l'on chauffe le nitrate de manganèse au rouge sombre, on le décompose; on obtient des vapeurs nitreuses que l'on condense à l'état d'acide nitrique et du bioxyde de manganèse qui sert à une nouvelle opération.

Semblable brevet était pris en Amérique par M. John August Just, de Syracuse.

Cette réaction avait d'ailleurs été indiquée en 1862, par M. Schlœsing, dans une communication à l'Académie; la seule différence est que ce savant avait employé un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique pour attaquer le bioxyde de manganèse, réalisant ainsi l'opération complète en une seule phase.

M. Schlœsing a renoncé d'ailleurs à la mise en pratique industrielle, ayant reconnu certaines difficultés et des pertes assez importantes dans la régénération des matières mises en œuvre.

Production du chlore par l'électricité. — Bien que le procédé de préparation du chlore par la décomposition électrolytique du chlorure de magnésium ne fût pas exposé dans

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la classe 45, nous croyons devoir cependant le signaler en raison des essais faits pour le blanchiment des pâtes à papier.

Le procédé dû à M. Hermitte est basé sur l'observation suivante : quand on électrolyse une dissolution à 5 p. 100 de chlorure de magnésium, ce sel est décomposé en même temps que l'eau.

Le chlore et l'oxygène se portent au pôle positif en produisant un composé oxygéné du chlore peu stable et par conséquent doué d'un grand pouvoir décolorant. Les éléments électro-positifs, magnésium et hydrogène, se rendent au pôle négatif; le premier y décompose l'eau en donnant de la magnésie, et l'hydrogène est mis en liberté.

Si dans l'appareil où ces différentes réactions se produisent on introduit des matières végétales colorées, l'oxygène oxyde les matières organiques, le chlore se combine avec l'hydrogène, et l'acide chlorhydrique en résultant attaque la magnésie pour régénérer du chlorure de magnésium.

Le cycle des opérations se ferme donc complètement.

M. Hermitte a imaginé, en collaboration avec MM. Pattinson et Copper, des appareils électrolyseurs spéciaux dont les détails sont très étudiés. Il garantit qu'avec un courant de 1,000 ampères, chacun de ses appareils produit en vingt-quatre heures, avec une dépense de 9 chevaux effectifs sur l'arbre de la dynamo, le même résultat que 100 kilogrammes de chlorure de chaux; de plus une disposition bien combinée permet d'obtenir des résultats très satisfaisants au point de vue de la main-d'œuvre dans les installations spéciales aux fabricants de pâtes à papier.

Avec les garanties que M. Hermitte fournit pour ses installations, l'essai de son procédé ne pouvait tarder à être fait, et en France notamment, deux grandes papeteries l'ont mis à l'étude.

Nous ne sommes pas en situation d'indiquer les résultats obtenus dans ces établissements, avec un procédé qui a été de la part des chimistes anglais l'objet de discussions très vives.

Les établissements producteurs de chlore qui exposaient classe 45 sont les suivants :

La Compagnie de Saint-Gobain, qui emploie un appareil Deacon et un appareil Weldon dans son usine de Saint-Fons et le procédé Weldon dans l'usine de Chauny;

La Société des produits chimiques du Nord, qui produit la majeure partie de son chlore avec deux appareils Deacon;

La Société des produits chimiques de Salindres, qui emploie le procédé Weldon-Péchiney et le procédé Weldon.

La Société des produits chimiques Établissements Malétra, la Société des produits chimiques d'Hautmont et la Compagnie de Rio-Tinto marchent avec le procédé Weldon.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

UTILISATION DU CHLORE.

Chlorure de chaux. — Nous n'avons pas de dispositions nouvelles à signaler dans l'installation des appareils à absorber le chlore; la plupart des usines ont abandonné les chambres en pierre à étages multiples pour y substituer les chambres en plomb, qui sont plus économiques de construction.

La question de la stabilité du chlorure de chaux a toujours beaucoup préoccupé les industriels; elle a été étudiée dans ces dernières années par M. Pattinson; nous croyons intéressant de donner les résultats de ses expériences.

Une première série d'essais lui a montré que dans des tonneaux bien établis le chlorure se conserve aussi bien que dans des flacons, pendant un an, et ne perd dans cet intervalle que 2 à 3 p. 100 de son chlore actif et 1 p. 100 de son chlore total, s'il est maintenu dans des endroits où la température ne s'élève pas au-dessus de 15°,5. A cette température il ne se forme pas de chlorate.

A la température de 20 et 25 degrés, on trouve du chlorate et du chlorure de calcium, mais la proportion de ce dernier ne peut pas être expliquée par la décomposition du chlorure de chaux en chlorate et chlorure de calcium, la quantité fournie par l'analyse étant supérieure à celle qu'indique la réaction. Il faut qu'il y ait décomposition de l'oxychlorure en chlorure de calcium et oxygène.

La perte en chlore peut s'expliquer par la réaction de Lunge et Opl, décomposition de l'oxychlorure en chaux et chlore qui se produit au contact de l'air.

Dans le courant de ses expériences, M. Pattinson a analysé le contenu d'un flacon de chlorure qui a éclaté; il a trouvé après l'explosion la même quantité de chlore total qu'au moment de la mise en expérience; il en conclut que l'explosion est uniquement due au dégagement d'oxygène.

En résumé, il est arrivé à démontrer que le chlore actif disparaît en raison directe du temps de conservation du chlorure et de la température à laquelle il est soumis, le chlore total se retrouvant presque intégralement si on reste entre les limites de température de 20 à 25 degrés.

Ces recherches ont un certain intérêt au point de vue de l'examen d'un chlorure qu'on ne croirait pas avoir été livré dans les conditions de titre voulues; du dosage du chlore total et de la chaux on peut conclure que le produit a été fabriqué au titre voulu ou non.

Eau de Javel. — Dans ces dernières années, quelques soudières ont employé l'excès d'acide muriatique disponible dans leurs fabrications à préparer des chlorures décolorants. Cette opération se fait en général en faisant barboter du chlore dans des lessives de soude caustiques.

Un industriel français, M. Cotelle, avait pris dès 1873 un brevet qu'il a ensuite

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

appliqué en grand dans son usine de Ponthierry pour la fabrication de l'eau de Javel par double décomposition.

Il traite le carbonate ou le sulfate de soude par du chlorure de chaux, en proportion telle que le chlore sature exactement l'alcali; il produit ainsi par des lessivages méthodiques des eaux de Javel neutres et à haut titre (de 30 à 40 degrés chlorométriques) qu'il désigne sous le nom d'*extraits d'eau de Javel.*

Suivant M. Cotelle, les eaux de Javel qu'il prépare ainsi sont beaucoup plus stables que celles qui sont préparées en faisant absorber du chlore par l'alcali; la soude est en effet toujours en excès dans ces dernières, et ce fait est une cause première de leur décomposition.

Il cite à ce sujet l'expérience consistant à ajouter de la soude dans ses eaux neutres; la décomposition commence et ne s'arrête plus.

M. Cotelle indique également qu'il fabrique des eaux de Javel titrant 60 et 80 degrés chlorométriques; il les désigne sous le nom d'*extrait double.*

Un autre exposant, M. Brequin, présente les mêmes produits; il fabrique aussi par double décomposition. Il a gagné un procès avec M. Cotelle, qui voulait lui interdire cette fabrication, et les analyses ne montrent pas de différence de qualité entre les deux produits, tous deux neutres. Il l'appelle *esprit de Javel.*

La vente des eaux de Javel concentrées n'a fait que s'accroître dans ces dernières années; l'importance de ces fabrications est indiquée par ce fait que malgré les concurrences de M. Brequin et des diverses soudières, M. Cotelle fabrique actuellement 950 tonnes d'eau de Javel concentrée, quand en 1874 il ne produisait que 112 tonnes.

Les établissements Malétra à Rouen, la Compagnie de Saint-Gobain dans son usine de Chauny, fabriquent les eaux de Javel par l'absorption directe du chlore dans des lessives caustiques. Les produits que fournissent ces établissements sont assez stables et les résultats qu'ils obtiennent ne paraissent pas confirmer complètement les idées de M. Cotelle.

Ils livrent des produits à 22, 33 et 49 degrés chlorométriques.

CHLORATES ALCALINS.

Chlorate de potasse. — La fabrication du chlorate de potasse a subi depuis cinq ans une transformation assez notable qu'il est intéressant de signaler en détail:

Jusqu'à ce jour on préparait d'abord le chlorate de chaux en faisant barboter du chlore dans un lait de chaux; on le décomposait ensuite par le chlorure de potassium; après concentration, on recueillait du chlorate de potasse par cristallisation; les eaux mères formées de chlorure de calcium et qui retiennent toujours un peu de chlorate étaient évacuées.

En 1883, MM. Muspratt et Eschellmann ont breveté un procédé dans lequel on

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

substitue la magnésie à la chaux; le chlorate de magnésie qui se forme est décomposé par le sel alcalin et on a comme résidu du chlorure de magnésium que l'on peut employer directement après concentration dans les filatures.

Quelques détails comparatifs des deux procédés sont ici nécessaires.

Le lait de magnésie qui doit être préparé avec de la magnésie fraîchement précipitée absorbe moins bien le chlore que le lait de chaux. Aussi on a dans cette opération une moins forte élévation de température, qui généralement ne dépasse pas 43 degrés centigrades, et dans ces conditions la proportion du chlorate au chlorure est presque théorique, ce qui n'a pas lieu avec la chaux. Mais une des difficultés est qu'à la solution concentrée par chauffage il faut ajouter juste la quantité théorique de chlorure alcalin pour éviter la formation des chlorures doubles qui seraient difficiles à séparer du chlorate.

Le chlorate de potasse étant moins soluble dans le chlorure de magnésium que dans le chlorure de calcium, la perte par les eaux mères est moins grande, d'où une nouvelle augmentation du rendement.

L'usine de Salindres, qui peut employer le chlorure de magnésium pour la fabrication du chlore, était tout naturellement indiquée pour monter ce procédé; aussi a-t-elle utilisé pour cette fabrication tout le chlore provenant de l'opération Weldon-Péchiney, et actuellement pour cette fabrication M. Péchiney peut dire que le chlorate de potasse est produit sans perte de chlore ni résidus.

Chlorate de soude. — C'est également à l'usine de Salindres que cette fabrication a été créée et s'est le plus développée en France; en Angleterre, elle est pratiquée à l'usine Gamble.

Le procédé consiste à préparer suivant la méthode ordinaire la liqueur de chlorate de chaux qu'on débarrasse de la plus grande partie du chlorure de calcium qu'elle renferme. Pour cela on la concentre par ébullition jusqu'à 48 degrés Baumé; on l'amène dans des cristallisoirs en tôle où elle se refroidit jusqu'à 10 degrés centigrades. Dans ce refroidissement, une forte cristallisation de chlorure de calcium se produit; les cristaux sont séparés des eaux mères par essorage.

L'eau mère forte de chlorate de chaux ne renferme plus que 1 à 1.5 équivalent de chlorure de calcium par équivalent de chlorate de chaux.

Cette liqueur est additionnée d'une solution saturée et chaude de sulfate de soude; la chaux se précipite à l'état de sulfate, le chlorate de soude reste en solution. On filtre, on lave et le liquide évaporé laisse déposer le chlorure de sodium qu'on pêche à mesure qu'il se produit.

Le liquide est ensuite concentré et mis à cristalliser; les cristaux de chlorate qui se forment ne contiennent que peu de chlorure de sodium, et une seconde cristallisation suffit pour pouvoir livrer au commerce un produit marchand.

L'usine de Salindres fabrique annuellement 200 tonnes de chlorate de soude.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Chlorate de baryte. — Le chlorate de baryte est obtenu en dissolvant à chaud dans la liqueur de chlorate de chaux, dont on a enlevé une grande partie du chlorure de calcium, une quantité convenable de chlorure de barium; par refroidissement, la presque totalité du chlorate de baryte cristallise; une seconde cristallisation suffit pour le purifier complètement.

Ces différents chlorates sont produits actuellement sur une échelle assez importante depuis leur emploi dans l'industrie des matières colorantes.

Chlorate par l'électrolyse. — MM. Gall et de Montlaur ont étudié depuis 1886 les applications de l'électrochimie à la fabrication directe du chlorate de potasse. Les essais industriels ont été faits à Villers, dans l'usine de la Société des produits antiseptiques.

L'électrolyse du chlorure de potassium se fait dans des cuves à compartiments, où la température est maintenue dans les limites de 43 à 48 degrés centigrades. La solution de potasse qui se produit dans un compartiment négatif est utilisée pour absorber le chlore produit au compartiment positif de la cuve suivante. Le chlorate de potasse étant très peu soluble dans la solution de chlorure de potassium, on le retire par pêchage dans la cuve à l'électrolyse elle-même.

On a rencontré des difficultés assez grandes dans l'application de ce procédé, difficultés que MM. Gall et de Montlaur prétendent avoir surmontées:

1° L'attaque des vases;

2° L'attaque par les alcalis des cloisons poreuses, qu'il faut faire solides, de grande surface et très minces pour opposer peu de résistance au courant;

3° Dans la disposition des électrodes.

La conduite de la fabrication exige également beaucoup de soins, car l'opération est continue, des essais analytiques constants sont nécessaires.

D'après les premiers essais, MM. Gall et de Montlaur comptent sur un rendement de 1 gramme de chlorate de potasse par 15 watts, soit 1 kilogramme par cheval-vapeur dépensé par vingt-quatre heures sur l'arbre de la dynamo; la main-d'œuvre est faible, et il n'y a pas de pertes de chlorure et de chlorate puisque la solution de chlorure, qui ne contient plus que 10 grammes par litre, est saturée de nouveau par le chlorure de potassium.

Un clairçage et une cristallisation du chlorate de potasse suffisent pour fournir un produit pur.

Il ressort nettement du chiffre de rendement indiqué que l'emploi de moteurs à vapeur n'est pas possible avec ce procédé, car le kilogramme de chlorate reviendrait à 2 fr. 40. On doit donc pour l'employer se servir des moteurs hydrauliques, et dans ce cas MM. Gall et de Montlaur espèrent arriver à un prix de revient de 65 à 70 francs les 100 kilogrammes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

CHAPITRE IV.

SOUDE LEBLANC.

Nous avons vu précédemment que la fabrication de soude brute s'était maintenue en Angleterre.

Ce fait est dû au développement important de la soude caustique compensant les réductions provoquées pour le carbonate par l'installation du procédé à l'ammoniaque. Il tient aux conditions avantageuses dans lesquelles se trouve l'industrie anglaise pour les matières premières.

Ce mouvement est indiqué dans le tableau suivant :

ANNÉES.	SEL ET CRISTAUX RAMENÉS en NaO,CO^2.	SOUDE CAUSTIQUE RAMENÉE en NaO,CO^2.	NaO,CO^2 TOTAL.	SOUDE CAUSTIQUE en NaO,CO^2 p. 100 de NaO,CO^2 TOTAL.
	tonnes françaises.	tonnes françaises.	tonnes françaises.	
1878	231,191	88,200	320,391	27.5
1879	341,071	90,180	431,251	20.9
1880	275,139	110,845	385,984	28.6
1881	261,823	112,877	374,700	30.0
1882	257,759	121,818	379,577	31.9
1883	258,795	124,978	383,773	32.6
1884	221,183	147,609	368,792	40.0
1885	218,440	151,040	369,480	40.9
1886	208,788	160,426	369,214	43.4
1887	212,344	176,521	388,925	45.3

La lutte peut donc se soutenir assez longtemps encore; à moins que les essais faits pour retirer le muriatique du chlorure de calcium ou du chlorure de magnésium ne réussissent.

En France, la production de soude caustique est peu importante et la diminution pour le procédé Leblanc était inévitable. En dix ans, sa part dans la fabrication totale de la soude est tombée de 78 à 40 p. 100, malgré l'augmentation considérable de l'emploi du sel de soude qui a doublé dans cette période.

Les débouchés du chlore et de l'acide muriatique n'ayant pas cessé de s'accroître, la production du sulfate n'a pas été atteinte et la réduction porte sur la fabrication de la soude. Quelques usines y ont même complètement renoncé.

En Allemagne, le mouvement est encore plus accentué; dans ces dernières années, la vente totale étant de 150,000 tonnes environ, un tiers à peine était livré par les

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

soudières Leblanc. Dans ce pays, le vieux procédé n'a donc plus qu'une importance secondaire.

Ces conditions économiques eurent pour conséquence le ralentissement des études de perfectionnements entreprises dans la période de 1867 à 1878 et signalées par M. Troost dans son rapport. Le remplacement des fours à bras par les revolvers ne permit même pas toujours de maintenir la fabrication de la soude brute; plusieurs de ces appareils sont déjà arrêtés.

Soude brute. — Un des progrès dans la construction anglaise fut l'augmentation de la puissance et des dimensions des fours tournants; on passa d'une production de 30 tonnes à celle de 50 tonnes par vingt-quatre heures.

Comme utilisation de la chaleur perdue, nous citerons le montage à la suite du revolver des appareils d'évaporation de M. Thélen : demi-cylindre en tôle garni d'un mécanisme permettant de pêcher les sels carbonatés précipités par la concentration des lessives.

Un autre type d'appareil du même inventeur, monté également pour utiliser les chaleurs perdues, est en fonte; il porte aussi un mécanisme de palettes avec rouleau-broyeur et sert à calciner les carbonates pêchés pour donner de premier jet des sels marchands.

Dans le travail du four, il se forme, aux dépens de l'azote et du charbon, du cyanure de sodium donnant au lessivage avec le sulfure de fer du ferrocyanure soluble qui se décompose à la calcination.

L'oxyde de fer colore ultérieurement les produits obtenus. Pour éviter cet inconvénient, M. Péchiney a proposé d'introduire au revolver vers la fin de l'opération un peu de sulfate de soude.

M. Weldon, de son côté, pour détruire les dernières traces de sulfure de sodium, a conseillé l'emploi de la craie.

L'usage simultané des deux moyens a été employé par beaucoup de fabricants dont les produits se sont améliorés; parmi les différents procédés indiqués, c'est le seul qui ait donné complète satisfaction.

Pour le lessivage de la soude brute, on n'a apporté aucune modification.

Désulfuration des lessives. — En 1879, M. Pauli propose un mode de désulfuration des lessives en combinant les procédés aux sels de manganèse (brevetés en 1870 par M. Honigmann et en 1875 par M. Frémy pour la Compagnie de Saint-Gobain, pour l'usage des boues régénérées du weldon) à celui de l'insufflation par l'air pratiqué depuis longtemps.

Il introduit dans le liquide à désulfurer un oxyde de manganèse et y insuffle de l'air.

Le manganèse, dans l'opération, se trouve régénéré d'une façon constante, et il

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pourrait servir indéfiniment si l'on n'était pas obligé de le remplacer en raison des impuretés qui s'y accumulent.

M. Scheurer-Kestner a donné à ce procédé la sanction de la pratique et il a reconnu que la méthode proposée par M. Pauli donnait des résultats satisfaisants.

En comparant les désulfurations par insufflation de l'air seulement et par insufflation en présence de l'oxyde de manganèse, M. Scheurer-Kestner a reconnu que la fixation de 100 kilogrammes d'oxygène dans le dernier cas occasionne une dépense de 5,251 kilogrammes de vapeur, tandis que dans le premier cas elle exige 32,512 kilogrammes.

La présence de l'oxyde de manganèse rend donc l'opération beaucoup plus rapide.

Un autre avantage est celui d'obtenir une proportion de soufre oxydé à l'état de sulfate beaucoup plus forte que dans l'oxydation à l'air seul.

M. Hürter a essayé le procédé à l'électricité breveté en 1875 par M. Merle, mais on n'a pu obtenir les résultats que promettaient les essais de laboratoire.

M. Scheurer-Kestner, dans des essais de désulfuration par un courant électrique, a fait cette remarque que le sulfure de sodium était directement transformé en sulfate sans passer par l'hyposulfite.

Signalons enfin le brevet de MM. Deacon et Gaskell. Les lessives sont carbonatées pour précipiter le fer et l'alumine. Lorsqu'on les chauffe sous pression, le ferrocyanure est décomposé et le fer est précipité sous forme ténue se déposant très lentement. Les inventeurs ont pensé que la difficulté est due à la présence de l'acide carbonique, et partant de là ils engagent à caustifier légèrement la lessive par la soude ou la chaux avant de la surchauffer; en la refroidissant ensuite rapidement par un courant d'air, on a un précipité plus dense d'oxyde et de sulfure de fer dont on se débarrasse sans difficulté.

Théorie de la fabrication de la soude. — La théorie de M. Scheurer-Kestner, que M. Troost a rappelée dans son rapport, explique d'une façon absolument nette les phénomènes qui se passent dans le four à soude, et depuis ses dernières publications aucune observation nouvelle n'a été faite.

Ce savant industriel a continué depuis ses études en cherchant dans les différentes parties de la fabrication la confirmation de ses théories.

Il avait démontré que les pertes d'alcali étaient d'autant plus grandes que le calcaire entrait en plus forte proportion dans le mélange, et il avait conclu de son étude que le fabricant devait le plus possible en limiter l'emploi.

Il pensait que la perte était la conséquence de la formation dans le lessivage d'un sel double de chaux et de soude, peu soluble, qui restait dans les marcs. Cette hypothèse avait été admise par la plupart des chimistes après un certain nombre d'essais, mais ce sel n'avait jamais pu être isolé. En 1882, M. Kedeimester l'a découvert en cristaux dans des bassins de dépôt des lessives et dans des appareils à carbonater.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La composition des cristaux est la suivante :

Carbonate de soude	35.8
Carbonate de chaux	33.8
Eau	30.4
TOTAL	100.0

C'est de la gay-lussite.

Les plus beaux cristaux ont été recueillis dans des chaudières à concentrer.

D'après M. Scheurer-Kestner, ce composé se forme par voie humide; il cite à l'appui de son opinion la vigueur avec laquelle le carbonate de chaux, accompagné ou non de la chaux libre, retient dans la caustification le carbonate alcalin. La formation de la gay-lussite dans le lessivage de la soude par l'action de la chaux a lieu surtout en liqueur concentrée.

M. Scheurer-Kestner a aussi signalé que l'existence du vanadium et du phosphate de sodium qu'on avait déjà trouvés dans les lessives a été confirmée par un chimiste allemand.

Soude caustique. — Nous avons indiqué précédemment que la proportion de soude caustique fabriquée en Angleterre représente près de la moitié de la soude produite par le procédé Leblanc.

En France, cette fabrication n'est pratiquée que sur une petite échelle et le seul atelier un peu important est celui de l'usine de Salindres monté d'après les dispositions usitées en Angleterre en vue de diminuer les frais de main-d'œuvre. Dans cet atelier, nous signalerons un appareil très bien combiné par M. Boulouvard, permettant d'obtenir la soude caustique en plaquettes. Il consiste en deux cylindres refroidis par un courant d'eau intérieur, tournant en sens contraire et entre lesquels on coule la soude liquide. Après passage entre les cylindres, elle se détache en plaquettes solides.

L'étude complète que M. Troost a faite de cette fabrication dans son rapport de 1878 nous dispensera d'y revenir; nous nous bornerons à indiquer ce qui a été fait depuis la dernière exposition.

En 1877 et 1878, M. Parnell a pris une série de brevets dans lesquels il conseille de caustifier sous une pression de 4 kilogrammes. Il part de lessives marquant de 20 à 22 degrés Baumé. La caustification, qui se produit à une température variant de 140 à 145 degrés, dure quatre heures; la liqueur ne tombe qu'à 20 degrés Beaumé et contient 90 à 92 p. 100 de la soude à l'état caustique.

On espérait ainsi faire une économie de charbon en obtenant des lessives moins diluées que par le procédé ordinaire, mais la caustification étant incomplète, on a l'inconvénient de retirer par pêchage les sels carbonatés qui se précipitent pendant la concentration des dissolutions.

La caustification sous pression a été appliquée sur une petite échelle par la Compagnie de Saint-Gobain.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La purification des lessives caustiques pour obtenir des soudes d'un aspect irréprochable a toujours beaucoup préoccupé les fabricants. On a employé pour la désulfuration soit le nitrate de soude au moment de la fusion, soit l'insufflation de l'air dans la lessive non concentrée ou à la fin de la concentration, comme l'indique M. Helbig.

Dans ces dernières années, M. Lunge a examiné ces différentes méthodes d'une façon à peu près complète; nous allons résumer rapidement les conclusions tirées de ses études qui permettent aux fabricants d'avoir des données sérieuses sur la valeur des différents procédés.

Le sulfure de sodium se transforme en hyposulfite par l'action de l'oxygène seul. En agitant les lessives au moment de la caustification, au moyen d'un courant d'air, on verra tout le sulfure disparaître; mais ultérieurement, lorsque le liquide sera amené vers 140 degrés, l'hyposulfite se dédoublera en présence de l'excès de soude en sulfure et sulfite; la transformation du sulfure en sulfite serait possible par oxydation à l'air, mais elle serait très légère à des températures inférieures à 360 degrés.

Le sulfite de soude se transforme lui-même en sulfate par l'action de l'air, d'autant plus facilement que la température est plus élevée; au rouge, la transformation est complète.

Le sulfure de sodium peut être oxydé par le nitrate; la réaction commence à partir de 140 degrés; quand l'oxydant n'est pas en excès, il se transforme en nitrite; ce dernier réagit sur le sulfure et donne du sulfite; l'action s'arrête là, le sulfite et le nitrite formés restent en présence jusqu'à 360 degrés. Ce n'est qu'au-dessus de cette température que le sulfite se transforme en sulfate et que le nitrite se décompose en donnant de l'azote.

L'action du nitrate ne donne jamais d'hyposulfite; ce dernier corps ne se forme qu'en présence de l'air.

L'hyposulfite est relativement stable; il ne se détruit que vers 140 degrés, en présence de la soude en donnant du sulfite et du sulfure.

Le salpêtre passe d'abord à l'état de nitrite et ce dernier corps, en présence du soufre oxydable, se réduit avec mise en liberté d'ammoniaque; cette réaction se passe jusqu'à 140 degrés. On observe également de 180 à 300 degrés la formation d'azote, et au-dessus de cette température la formation d'azote est prédominante. On a donc tout avantage à introduire le nitrate de soude à basse température.

Comme conséquence de ces différentes observations, M. Lunge indique comment l'opération de la désulfuration doit être conduite. On oxyde d'abord le sulfure par l'air; au point de dédoublement de l'hyposulfite en sulfure et sulfite, c'est-à-dire à 140 degrés, on introduit le nitrate de soude par petites portions; le moment convenable pour cette opération est indiqué par la présence de sulfure dans le liquide. On ajoute du nitrate jusqu'à 300 à 360 degrés; on tire ainsi le maximum d'effet utile du corps oxydant employé.

Après le traitement au nitrate, le soufre est instable à l'état de sulfite; on sépare les

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

croûtes de sulfite qui se forment, mais la plus grande partie reste dans la lessive et on devra l'oxyder par de l'air au moment de la fusion.

M. Scheurer-Kestner, qui a étudié cette fabrication au point de vue des pertes de soude, avait indiqué que dans l'opération de la caustification il se fait un composé peu soluble renfermant du sodium et du calcium probablement à l'état de carbonate.

Depuis cette étude, M. Jurich a trouvé ce composé en proportion variant de 0.95 à 10.46 p. 100 dans les dépôts pâteux de carbonate calcique.

Les analyses sembleraient indiquer, ce qui est contraire à l'expérience, que la perte serait plus faible quand on a employé un excès de chaux pour la caustification.

La production de la soude caustique pour les raisons que nous avons indiquées plus haut a, jusqu'à ce jour, été presque uniquement concentrée en Angleterre dans les soudières Leblanc.

Dans ces dernières années, un brevet de M. Lœwig, de Breslau, a été mis en essai dans les établissements de MM. Solvay et C^ie^, et à l'usine Mond en Angleterre, qui travaillent par le procédé de la soude à l'ammoniaque.

La caractéristique de ce brevet est la suppression de la chaux pour la caustification et il présenterait aussi l'avantage de fournir des lessives déjà concentrées de 35 à 40 degrés Baumé, d'où une économie très grande de charbon pour la solidification de la soude.

Le procédé consiste à chauffer dans un four clos un mélange de carbonate de soude et d'oxyde de fer exempt de silice et d'alumine; il se forme du ferrite de soude, et l'acide carbonique qui se dégage peut être utilisé. La matière obtenue est ensuite passée dans un four à température plus élevée (modèle des fours revolvers) où l'opération s'achève, le restant de l'acide carbonique étant évacué dans l'air.

Le ferrite de soude ainsi formé se décompose, en présence de l'eau, en soude caustique et en oxyde de fer qui se dépose et peut être réutilisable pour une opération ultérieure.

Il suffit donc de lessiver méthodiquement la matière à basse température pour obtenir des dissolutions de soude caustique concentrées qu'on évapore.

L'oxyde de fer employé doit être en poudre grossière; on se sert de préférence de celui qui provient des battitures. Quand il est trop fin, le dépôt se fait mal et le lessivage est difficile.

On emploie pour 1 équivalent de carbonate de soude 2 équivalents d'oxyde de fer.

MM. Solvay ont exposé des échantillons de soude caustique fabriquée dans leurs usines de Dombasle par ce procédé.

Citons également un procédé présenté par M. Fontaine pour l'extraction directe de la soude caustique du sel marin. Il est fondé sur le traitement du sel par l'oxyde de plomb en présence de l'eau; il se forme de la soude caustique et du chlorure de plomb.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On broie à sec 100 parties de sel marin et 175 parties de litharge, on ajoute au mélange 25 parties d'eau toutes les dix minutes.

Quand on est arrivé à 100 parties d'eau, on triture le mélange pendant un quart d'heure.

On essore et on lave à l'alcool; la soude se dissout et le chlorure de plomb reste insoluble.

En distillant, on sépare la soude caustique, et l'alcool est régénéré.

Le chlorure de plomb chauffé dans un courant d'air chaud se transforme en oxychlorure de plomb, qui peut servir dans une nouvelle opération dans laquelle un équivalent de chlorure est alors inactif.

On a essayé de régénérer le plomb à l'état d'oxyde en le traitant par un lait de chaux. Ce procédé n'a pas eu d'application industrielle.

Enfin, dans ces dernières années, M. de Lalande a proposé un procédé de préparation de soude caustique basé sur la décomposition du sulfure de sodium par l'oxyde de zinc.

La lessive de sulfure de sodium provient du lessivage du sulfure brut obtenu par la réduction du sulfate de soude par le charbon; cette lessive, très concentrée, est additionnée d'oxyde de zinc; on chauffe à l'ébullition pendant un certain temps. Il se précipite du sulfure de zinc, et la liqueur contient de la soude caustique qu'on obtient assez concentrée.

Le sulfure de zinc est grillé pour dégager le soufre à l'état d'acide sulfureux, qui est utilisé dans les chambres de plomb; l'oxyde de zinc rentre dans une nouvelle opération.

Les essais faits au laboratoire central de la Compagnie de Saint-Gobain ont montré que la réaction s'effectuait bien nettement comme l'indiquait l'inventeur. Une des principales difficultés pour l'application industrielle résidait dans la fabrication économique du sulfure de sodium, dans la séparation du précipité et dans la régénération de l'oxyde de zinc, car par le grillage il se forme du sulfate en proportion sensible.

Sels de soude pour le blanchissage. — Quelques expositions comportaient des échantillons de produits destinés au blanchissage. Des industriels ont eu l'idée de présenter au commerce, sous des noms plus ou moins pompeux, des mélanges de carbonate de soude, de soude caustique, de silicate de soude ou sulfate de soude, et de matières saponifiantes.

Pour assurer l'emploi de produits à prix plus élevé, ils les offrent en paquets de plusieurs grosseurs, en indiquant les dosages pour les diverses opérations. La dépense, dans ces conditions, n'est souvent pas plus élevée qu'en employant des sels ordinaires qu'on gaspille volontiers, mais qui produisent des effets aussi bons au point de vue du blanchissage. Nous devons toutefois reconnaître que ces mélanges sont bien préparés.

Les exposants étaient :

M. Picot, *lessive phénix*, fabricant à Paris et Bordeaux, 5,000 tonnes par an;

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Hiernaux, *lessive du génie,* fabricant à Paris-Grenelle, 2,500 tonnes par an;

M. Delaux, *lessive des familles,* à Amiens, sans mélange de silicate ni sulfate de soude, fabrique environ 600 tonnes de produits à l'iris et sans parfum.

M. Moret, dans le même ordre d'idées, a exposé un produit spécial, *sel de soude antiseptique,* verdâtre, composé essentiellement de soude caustique, de sulfure et carbonate de soude. L'action de ce sel est certainement beaucoup plus forte en raison des éléments caustiques qu'il contient. Ce produit est présenté à la fois comme agent énergique pour le dégraissage ou le blanchissage et comme antiseptique.

RÉGÉNÉRATION DU SOUFRE DES MARCS DE SOUDE.

La fabrication de la soude par le procédé Leblanc donne au lessivage un résidu se composant essentiellement de sulfure de calcium, de chaux hydratée, de carbonate de chaux et de charbon.

Ce résidu encombrant était, pour les industriels, un embarras, et les décompositions qui se produisent sous l'influence des agents atmosphériques constituaient une gêne pour les habitations voisines des soudières.

De plus, on laissait, dans ce résidu, la presque totalité du soufre mis en œuvre pour fabriquer l'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du sel. Aussi, a-t-on cherché depuis de longues années à récupérer cette matière première.

Les premiers essais remontent à 1837; c'est M. Gossage qui les entreprit. En nous reportant à un intéressant travail fait par M. Scheurer-Kestner sur cette question et publié dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* en 1868, nous voyons que la régénération du soufre avait été ensuite étudiée successivement par M. Losh en 1852, MM. Noble, Fabre et Spencer en 1855-1856, MM. Townsend et Walker en 1860, M. Mond en 1861-1863, M. Leigthon en 1863, M. Schaffner en 1865, M. Hofmann en 1866.

En 1867, M. Balard décrivait, dans le rapport de l'Exposition universelle, les méthodes les plus variées qui avaient été étudiées et, en 1878, M. Troost indiquait un premier succès dans les applications des procédés : Mond, Schaffner et Helbig et Mactear.

Ces diverses applications étaient faites en vue de cas particuliers; aussi plusieurs chimistes poursuivirent-ils leurs recherches et, dans ces dernières années, on a vu naître des procédés complets dont plusieurs ont même été essayés industriellement. Ils ne pouvaient lutter comme emploi de l'hydrogène sulfuré dans la fabrication de l'acide sulfurique qu'à la condition du maintien du prix élevé du soufre de la pyrite. Le résultat ne se fit pas attendre, le prix de l'unité de soufre dans le minerai s'abaissa, et les nouvelles méthodes ne purent être maintenues utilement. C'est alors qu'un ingénieur-chimiste anglais, M. Chance, proposa un procédé d'une simplicité remarquable et le mit en pratique en le combinant avec les appareils de M. Claus,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

destinés à l'extraction du soufre des matières d'épuration du gaz d'éclairage, pouvant ainsi produire du soufre en nature.

Adopté par un assez grand nombre d'usines anglaises, il a été monté en France par la Compagnie de Saint-Gobain.

Nous allons donc reprendre l'examen de la question au point où M. Troost l'a laissée, en passant rapidement sur les méthodes qui n'ont plus aujourd'hui de valeur qu'au point de vue purement chimique, et nous nous étendrons d'une façon particulière sur le procédé de M. Chance à qui le jury a décerné un grand prix.

Le procédé Chance, s'il était appliqué à la totalité des soudières Leblanc d'Europe, pourrait fournir par an 180,000 tonnes de soufre, soit près de moitié de la production des mines de Sicile. Si donc des considérations étrangères à son prix de revient n'intervenaient pas et ne s'opposaient à son essor rapide, les mines de Sicile seraient dans l'obligation de modifier et perfectionner leurs exploitations pour faire face à la diminution du prix de vente que créerait la concurrence. L'état d'incertitude qui pèse actuellement sur la vitalité du procédé Leblanc rend cette éventualité peu probable; l'Italie doit néanmoins se préoccuper de cette question.

En Angleterre, en effet, la régénération du soufre peut jeter la perturbation sur le marché, car, d'après notre calcul pour l'année 1887, si les fabricants Leblanc avaient tous traité leurs marcs, on aurait pu recueillir environ 60,000 tonnes, ce qui représente sensiblement le double de l'importation de la Sicile.

En France, pour la même année, l'importation du soufre s'est élevée à 57,000 tonnes; la production de la soude en aurait pu fournir 9,000 à 10,000 tonnes; les mines de Sicile ont donc encore une bonne place sur le marché français.

Il semblerait, d'ailleurs, résulter de ces chiffres que la vente du soufre raffiné sera plus avantageuse pour les soudières françaises que pour les soudières anglaises, car la demande en France est beaucoup supérieure à l'offre. Cette situation ne pourra que s'améliorer en raison des débouchés importants créés par le traitement des vignes.

Procédés divers. — *Procédé Schaffner et Helbig.* — Était en essai au moment où M. Troost a fait son rapport; M. Chance l'a mis en application dans son usine d'Oldbury. Ce procédé consiste à traiter les marcs de soude par le chlorure de magnésium. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme de la magnésie en même temps que du chlorure de calcium. Le chlorure de magnésium est régénéré par l'emploi de l'acide carbonique, qui précipite la chaux du chlorure de calcium. Le carbonate de chaux obtenu peut être utilisé dans les opérations de la soude brute.

En Allemagne, on faisait arriver l'acide sulfhydrique dans une solution de chlorure de calcium, concurremment avec de l'acide sulfureux provenant du grillage de pyrites; il se produit par double décomposition du soufre et de l'eau.

M. Chance, dans cette application, s'est attaché simplement à brûler l'hydrogène sulfuré pour fabriquer de l'acide sulfurique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dans un réservoir cylindrique, muni d'un agitateur et contenant du chlorure de magnésium en dissolution, il faisait arriver les marcs de soude par le fond à une température de 50 degrés; la décomposition commençait et le dégagement se faisait pendant quatre heures. Le gaz traversait une couche d'eau, puis des réfrigérants en fonte où la vapeur se condensait; de là, il était amené à un gazomètre.

La carbonatation se faisait dans des appareils verticaux sous une pression de 9 kilogrammes, et la filtration du carbonate de chaux s'effectuait à l'aide de filtres-presses.

Ce procédé a fonctionné deux ans dans ces conditions à Oldbury; on avait dépensé pour son installation 250,000 francs et l'on était arrivé au prix de 0 fr. 31 par unité de soufre, qui était vendue dans la pyrite, à cette époque, 0 fr. 62. La quantité de soufre recueilli par an était de 3,000 tonnes; c'était donc un bénéfice annuel d'environ 90,000 francs.

On s'est trouvé dans l'obligation d'arrêter, par suite de la baisse de prix des pyrites.

Le matériel fut employé par M. Chance pour étudier son procédé que nous décrivons plus loin.

Quant à la marche adoptée en Allemagne et dont nous avons parlé plus haut, M. Chance l'a essayée, mais n'a pas pu éviter la formation des acides inférieurs du soufre et d'acide sulfurique. De plus, on avait de fréquents accidents de fabrication, des pertes d'acide sulfureux et l'on éprouvait d'assez sérieuses difficultés à séparer le précipité de soufre.

Procédé Parnell. — M. Parnell, pour éviter l'inconvénient des acides thioniques qui, en dehors de la perte en soufre qu'ils occasionnent, empêchent le dépôt de celui qui est précipité, a eu l'idée de les neutraliser au moyen du sulfure de calcium. Il envoie donc le mélange d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré dans l'eau tenant ces acides en suspension. Le soufre se dépose nettement et les thionates restent en solution; ces sels sont chauffés sous pression; ils se décomposent en soufre et en acide sulfureux qu'on fait rentrer dans le cours de la fabrication.

Quand l'hydrogène sulfuré est brûlé pour acide sulfureux, la partie qui a échappé à la combustion est reçue dans une dissolution sulfureuse, et on obtient la formation de thionates qui sont décomposés, à leur tour, comme cela a été indiqué plus haut.

Procédé Opl. — A été appliqué en France par l'usine d'Hautmont. Il consiste à transformer le sulfure de calcium insoluble en sulfhydrate de sulfure soluble, et à dégager le soufre par un acide en présence de l'oxygène. Voici comment on conduit l'opération :

Les marcs, mis en suspension dans trois fois leur volume d'eau, sont soumis à un courant d'hydrogène sulfuré dont la provenance sera indiquée plus loin. Le sulfure de calcium se dissout, on filtre et il reste un dépôt de carbonate de chaux et de charbon représentant 33 p. 100 du volume primitif.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les eaux sulfurées sont séparées en deux parties égales : la première est soumise à l'action de l'oxygène et le soufre est précipité par l'acide muriatique; la deuxième partie est traitée par l'acide carbonique provenant d'un four à chaux, et l'hydrogène sulfuré dégagé est dirigé sur les marcs de la nouvelle opération.

Quand les réactions sont bien conduites, on arrive à régénérer 98 p. 100 du soufre contenu, avec une dépense en acide muriatique ne dépassant pas le tiers de la quantité produite dans la décomposition du sel correspondante.

Quand on veut employer directement le gaz pour brûler aux appareils sulfuriques, on peut se dispenser de toute la série d'opérations indiquées précédemment.

On décompose les marcs en suspension dans l'eau par l'acide carbonique; il se forme du sulfhydrate de sulfure. On n'a alors qu'à traiter la solution par de l'acide muriatique, et l'hydrogène sulfuré se dégage. Dans ce cas, on ne peut pas avoir de carbonate de chaux aussi pur que celui qu'on recueille par le traitement précédent.

Procédé Opl et Miller. — MM. Opl et Miller ont breveté un nouveau procédé qui est à l'étude à l'usine d'Hautmont. Il consiste à transformer le sulfure de calcium tenu en suspension dans l'eau en sulfhydrate à l'aide d'une partie de l'hydrogène sulfuré dégagé dans une opération précédente.

La solution de sulfhydrate de calcium, qui atteint 20/22 degrés Baumé, est portée à l'ébullition; l'hydrogène sulfuré se dégage en même temps que la vapeur d'eau et il se forme de la chaux. La vapeur est condensée; moitié du gaz est employée pour une nouvelle opération, la seconde moitié pouvant être utilisée.

La particularité de ce procédé est la suppression des fours à chaux et des pompes à acide carbonique avec production d'hydrogène sulfuré pur.

On n'a pas encore surmonté toutes les difficultés de cette opération; quand la solution de sulfhydrate est abaissée à 5 ou 6 degrés Baumé, le dégagement d'hydrogène sulfuré cesse, d'où une perte importante et des résidus non utilisables.

On essaye d'employer ces liquides dans les opérations ultérieures.

Procédé Grouven. — L'auteur de ce procédé propose de malaxer les résidus avec 10 p. 100 de sciure de bois et 20 p. 100 d'eau chaude. La pâte obtenue est moulée en tubes minces que l'on expose à l'action de l'air pendant quelques jours; on concasse grossièrement et l'on chauffe dans une cornue en présence de vapeur d'eau.

Procédé Chance. — M. Chance met en œuvre la réaction connue et déjà appliquée de l'acide carbonique sur le sulfure de calcium; mais son procédé a une réelle originalité basée sur l'observation suivante :

Quand on fait agir sur du sulfure de calcium en suspension dans l'eau les gaz d'un four à chaux, l'acide carbonique dégage l'hydrogène sulfuré qui se trouve mêlé aux gaz inertes en proportion trop faible pour pouvoir être employé utilement. Si l'on fait

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

traverser à ces gaz un deuxième récipient contenant également du sulfure en suspension dans l'eau, l'hydrogène sulfuré est retenu, les gaz inertes sont seuls évacués et il se forme du sulfhydrate de sulfure pouvant donner ultérieurement, sous l'action de l'acide carbonique, un mélange gazeux de richesse double en hydrogène sulfuré.

En réalité, deux vases ne suffisent pas, et M. Chance, après expérience, a adopté une série de sept cylindres en fonte qu'il groupe convenablement pour obtenir la décomposition complète des marcs dans celui qui reçoit en premier l'acide carbonique pendant le dégagement de l'hydrogène sulfuré et la saturation par ce gaz des marcs d'un des réservoirs suivants. On n'arrive à ce dernier résultat qu'après un certain laps de temps pendant lequel le cylindre qui se sature laisse lui-même encore échapper de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré qu'on doit retenir. L'appareil est conduit ainsi en deux périodes désignées sous le nom de *période pauvre* et *période riche*.

1° *Période pauvre*. — Cinq cylindres sont groupés; dans l'un, généralement le troisième, on produit du sulfhydrate; les précédents se désulfurent, et les suivants retiennent l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique non absorbés. Il ne s'échappe que des gaz inertes; la période dure en moyenne une heure et demie.

2° *Période riche*. — Marche à quatre cylindres. L'acide carbonique entre dans celui qui est le plus pauvre en sulfure et l'épuise. Le gaz riche sort de celui qui contient le sulfhydrate; il est recueilli dans un gazomètre. Cette période de production de gaz riche dure deux à trois heures; la teneur en hydrogène sulfuré est de 30 p. 100 au moins.

Voici comment se font les opérations :

Les marcs sont mis en suspension dans l'eau de façon à former un lait que les Anglais désignent sous le nom de *cream*. On mélange à cet effet 2 tonnes de marcs à 1 tonne d'eau dans un patouillet où l'agitation se continue pour éviter les dépôts. De là le *cream* est passé à travers une toile métallique de 0 m. 006 pour retenir les grugeons; ce qui s'écoule est remonté par une pompe dans les carbonateurs.

Les marcs de l'usine d'Oldbury renferment :

Eau	30 à 33 p. 100.
Soufre	11.4

le *cream* a donc une teneur en soufre de 7.75 p. 100.

Les carbonateurs, au nombre de sept, sont des cylindres de 1 mètre de diamètre sur 4 m. 40 de hauteur. Ils sont munis de conduites de fonte avec nombreux robinets permettant les changements nécessaires aux périodes riches et pauvres; on les remplit aux trois quarts.

La manœuvre des robinets est assez compliquée, et il faut à ce poste un surveillant attentif.

Un dispositif ingénieux permet de déterminer exactement la fin et le commencement des périodes et évite les analyses. On adapte sur la sortie du cylindre en formation de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sulfhydrate un brûleur Bunsen placé en regard d'une lampe; dès que le gaz prend feu et brûle régulièrement, on est sûr qu'il contient au moins 30 p. 100 d'hydrogène sulfuré, et par suite doit être recueilli; dès qu'il s'éteint, c'est qu'il n'est plus assez riche pour être envoyé au gazomètre.

Dans la période pauvre, les gaz évacués contenant encore en moyenne 0.5 p. 100 d'hydrogène sulfuré ne sont déversés dans l'air qu'après avoir traversé un épurateur: il y a de ce chef une perte de 3.3 p. 100.

Le cylindre dont le contenu vient d'être épuisé est aussitôt vidé, puis rempli par du marc frais. On ne trouve plus dans les résidus que le soufre à l'état de sulfure de fer dans la proportion de 0.2 à 0.3 p. 100 de marcs désulfurés; de ce fait on a une nouvelle perte de 3 p. 100.

Le gazomètre dans lequel on recueille le gaz a 15 mètres de diamètre; il plonge dans une cuve à eau recouverte d'une couche d'huile minérale pour empêcher la dissolution de l'hydrogène sulfuré.

Nous venons d'indiquer les pertes éprouvées dans les différentes opérations: le total est de 6.30 p. 100; on peut donc dire que ce procédé permet de retirer 93.7 p. 100 du soufre contenu dans les marcs à l'état de gaz sulfhydrique d'une richesse de 30 à 35 p. 100.

Utilisation du gaz pour acide sulfurique. — Le gaz est brûlé, comme nous l'avons indiqué au chapitre *Acide sulfurique*, dans une chambre en maçonnerie, à l'aide de brûleurs entourés d'un courant d'air réglé; la perte de soufre dans cette opération est de 3.8 p. 100.

Utilisation du gaz pour fabriquer le soufre. — M. Chance utilise à cet effet les fours imaginés par M. Claus.

Ils sont fondés sur les spécifications suivantes de ses brevets :

1° Emploi de l'oxyde de fer anhydre et chauffé par l'absorption de l'hydrogène sulfuré;

2° Addition d'air froid ou chauffé, en quantités déterminées, à l'hydrogène sulfuré avant de le faire passer sur l'oxyde de fer, dans le but d'obtenir un courant continu de soufre libre;

3° Maintien, par l'admission de l'air, de la température nécessaire pour faire absorber à l'oxyde de fer anhydre l'hydrogène sulfuré et pour faire écouler le soufre;

4° Ensemble des opérations formant un procédé continu pour extraire le soufre de l'hydrogène sulfuré à l'aide de l'oxyde de fer anhydre.

Le four Claus se compose d'une cuve cylindrique en tôle garnie intérieurement en maçonnerie réfractaire.

Dans le four une double grille en dalles repose sur des piliers en briques; elle est recouverte d'une couche de 0 m. 50 de limonite d'Écosse.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le gaz sulfhydrique arrive par la partie supérieure mélangé avec l'air, en proportion voulue pour former de l'eau et du soufre. Les introductions sont réglées au moyen de deux compteurs : l'hydrogène sulfuré arrive à l'un sous la pression du gazomètre; l'air est fourni à l'autre par une petite pompe rotative suivie d'une cloche régulatrice pour obtenir une pression constante.

On introduit ainsi 4 volumes d'air pour 5 volumes de gaz à 33 p. 100 d'acide sulfhydrique.

A la mise en marche de l'appareil, on met quelques pelletées de charbon allumé sur la limonite, et on fait arriver le mélange gazeux.

La masse s'échauffe grâce à la réaction qui s'accomplit de suite, et au bout de vingt-quatre heures le four atteint une température variant de 150 à 300 degrés suivant la quantité de gaz passée.

A la sortie, le soufre distillé passe dans une première chambre dont le fond est constitué par une cuvette de fonte munie d'une tubulure d'écoulement; puis les vapeurs non condensées se rendent dans une chambre en maçonnerie de plus grande dimension où le soufre se dépose à l'état de fleur.

Si on veut forcer la production de fleur, on chauffe la cuvette au moyen d'un foyer établi au-dessous; la majeure partie du soufre arrive ainsi à distiller.

Si, au contraire, on veut produire beaucoup de soufre coulé, on refroidit le fond de la première chambre et on arrive ainsi au maximum de condensation. On tire le soufre liquide deux fois par jour, et la chambre à fleur est vidée une fois par semaine.

A la sortie des chambres, les gaz traversent d'abord une colonne garnie à l'intérieur de briques en chicanes et arrosées d'eau. On retient ainsi l'eau produite dans la réaction, l'acide sulfureux qui peut se former et le soufre entraîné. Puis ils passent dans un épurateur qui les dépouille des dernières traces d'hydrogène sulfuré.

Ces mouvements gazeux sont assurés au moyen d'un aspirateur placé à la queue de l'appareil.

Des analyses nombreuses pratiquées après la chambre à fleur ont indiqué que les gaz renfermaient en moyenne 9 gr. 75 de soufre par mètre cube de gaz à l'état de HS ou de SO^2, ce qui constitue une perte de 2.80 p. 100.

Si nous ajoutons à cette perte celle qu'on obtient par les marcs et par les gaz pauvres, on obtient un total de 9 p. 100.

On peut donc dire que dans le procédé Chance on récupère :

1° Quand on fabrique de l'acide sulfurique, 90 p. 100 du soufre contenu dans les les marcs;

2° Quand on fabrique le soufre, soit en fleur, soit liquide, 91 p. 100.

M. Chance estime qu'avec le prix de 0 fr. 31 par unité de soufre, son procédé est parfaitement viable pour la fabrication de l'acide sulfurique, et qu'il doit procurer des avantages sérieux dans la récupération du soufre en fleur ou en canons, avec les prix pratiqués actuellement.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il n'a pas tenu compte d'ailleurs dans ses évaluations du résidu obtenu, le carbonate de chaux, qui peut être employé pour la fabrication des ciments en raison de sa grande finesse.

On peut également l'utiliser dans l'opération de la soude brute d'après les résultats des essais faits dans le courant de l'année 1882, par MM. Brock et Hurter, sur des boues provenant du procédé Schaffner et Helbig, et renfermant un peu de magnésie; ils faisaient espérer qu'on pourrait sans doute en tirer parti.

Avant d'abandonner la question de la régénération du soufre, nous devons indiquer un procédé d'utilisation des marcs dans lequel l'hydrogène sulfuré n'est pas le produit principal.

Ce procédé est dû à M. Lombard, et c'est à ce sujet qu'il a imaginé le four à brûler l'hydrogène sulfuré dont nous avons donné la description à l'article *Acide sulfurique*.

Dans la préparation du phosphate précipité, on attaque le phosphate tribasique par l'acide muriatique, et le phosphate ainsi solubilisé est précipité par du carbonate de chaux finement pulvérisé.

M. Lombard a eu l'idée de faire cette précipitation par un sel de chaux soluble, et à cet effet il a employé les marcs préalablement traités par l'hydrogène sulfuré, qui transforme le sulfure de calcium en sulfhydrate de sulfure soluble.

Dans la réaction du phosphate acide sur le sulfhydrate, une moitié de l'hydrogène sulfuré dégagé sert à solubiliser les marcs pour une opération suivante; l'autre moitié est envoyée au four où elle est brûlée pour produire l'acide sulfureux. On emploie trois satureurs montés à la suite l'un de l'autre; l'hydrogène sulfuré traverse successivement ces trois appareils qui sont munis d'agitateurs pour tenir les marcs en suspension.

Au sortir du troisième appareil, le gaz non absorbé est envoyé aux brûleurs.

CHAPITRE V.

SOUDE À L'AMMONIAQUE.

Origine du procédé. — De nombreuses polémiques se sont élevées dans ces dernières années sur les origines du procédé à l'ammoniaque et sur sa mise en pratique industrielle.

Il y a deux ans, M. Césaro, professeur à l'Université de Lüttich, annonça qu'on retrouvait dans la correspondance de Fresnel la preuve que ce savant avait essayé, en 1811, les réactions du procédé à l'ammoniaque et qu'il avait appelé sur ses recherches l'attention de Thénard, Vauquelin, Darcet et Chevreul. Ces chimistes ne parurent pas attacher une grande importance à l'avenir de la découverte, et une série de lettres que Mérimée écrivait à Fresnel justifie le découragement qui dut s'emparer du savant physicien et l'amena à s'occuper des autres travaux qui l'ont rendu célèbre.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le texte de ces lettres ne sera pas déplacé ici, nous croyons donc devoir le reproduire.

Paris, 15 août 1811.

M. Vauquelin a paru flatté de ta confiance en lui; il va répéter tes expériences. Je suis allé le voir avant-hier, il n'avait pas encore commencé. Je pense, moi indigne, que tu ne t'es pas trompé et, ce qu'il y a de piquant, c'est qu'un très habile fabricant de soude, M. Darcet, a essayé ton moyen.

Paris, 31 octobre 1811.

..... Je te rapporte encore de M. Vauquelin des promesses de faire vérifier tes expériences et l'opinion où il est qu'elles doivent réussir. Ce qui me donne un peu plus de confiance dans ces nouvelles promesses, c'est qu'il doit charger son élève, M. Chevreul, de la besogne..... En attendant, tu pourrais employer tes soirées à répéter un peu plus en grand ton expérience dans le but de déterminer ce que tu perds de carbonate d'ammoniaque.

Paris, 14 avril 1812.

..... Thénard m'a répondu que ton procédé est bon, mais il lui paraît plus dispendieux que celui qu'on suit..... Cependant, il le trouve susceptible d'être exécuté en grand, surtout dans une fabrique de muriate d'ammoniaque.

Ces lettres doivent être rapprochées d'une communication de Fresnel, de laquelle il ressort que ce savant s'est occupé de la préparation économique de la soude avec le sel; et on est forcé de conclure qu'il employait à cet effet le carbonate d'ammoniaque avec production de chlorhydrate.

Ce point original étant établi, reproduisons les conclusions de M. Scheurer-Kestner dans l'étude qu'il a faite pour déterminer à qui revient le mérite de la mise en pratique du procédé. La compétence de ce savant industriel nous paraît indiscutable dans un jugement de cette nature.

Voici les trois derniers paragraphes de ces conclusions qui répondent aux assertions formulées par M. Mond devant la Société chimique de Londres :

Plusieurs tentatives furent faites en Angleterre entre les années 1838 et 1855, pour exploiter le procédé en grand; mais les usines construites à cet effet furent successivement fermées parce que le sel de soude obtenu revenait plus cher que le sel de soude du procédé Leblanc.

En 1855, MM. Schlœsing et Rolland construisirent, comme l'avaient fait plusieurs industriels, une usine modèle à Puteaux. Cette usine ne devait pas servir à une exploitation proprement dite, mais à une démonstration. Il résulte des renseignements et des données numériques fournis par MM. Schlœsing et Rolland, que le sel de soude fabriqué par le procédé utilisé à Puteaux pouvait parfaitement concourir comme prix de revient avec le sel de soude Leblanc; mais l'application abusive et inintelligente du droit fiscal sur le sel découragea les promoteurs de cette entreprise, qui, mieux renseignés, auraient pu, malgré cette cause d'infériorité, lutter avec avantage contre le procédé Leblanc.

A partir de l'année 1861, M. Ernest Solvay parvint, à force de persévérance et d'ingénieuses dispositions, à transformer complètement le procédé au point de vue mécanique, et à abaisser le prix de revient du produit dans des proportions considérables. C'est lui qui a fondé à Couillet, en Belgique, la première grande usine à l'ammoniaque. Son procédé est original, malgré ce qu'avaient fait ses prédécesseurs, et l'on est en droit de dire que c'est lui qui a été le véritable fondateur industriel de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la soude à bon marché, grand service rendu à l'industrie et à l'humanité, quoiqu'il ait porté un coup terrible à l'ancienne industrie soudière.

Importance de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. — Depuis l'année 1878, le développement de la soude à l'ammoniaque en Angleterre a progressé régulièrement, mais sans atteindre le procédé Leblanc autant que dans les autres pays. On trouve dans le tableau suivant les quantités, en tonnes françaises, de sel employées et les proportions de soude à l'ammoniaque, par rapport à la soude totale :

ANNÉES.	SEL TOTAL CONSOMMÉ.	SEL EMPLOYÉ POUR LA SOUDE À L'AMMONIAQUE.	P. 100 DE TOTAL.	ANNÉES.	SEL TOTAL CONSOMMÉ.	SEL EMPLOYÉ POUR LA SOUDE À L'AMMONIAQUE.	P. 100 DE TOTAL.
	tonnes.	tonnes.			tonnes.	tonnes.	
1878.....	577,639	12,192	2.11	1884.....	701,550	//	//
1879.....	625,132	21,946	3.51	1885.....	734,031	116,870	15.92
1880.....	711,216	31,699	4.45	1886.....	724,521	139,415	19.24
1881.....	685,901	41,453	6.04	1887.....	742,899	161,174	21.69
1882.....	690,814	51,206	7.41	1888.....	815,332	215,576	26.43
1883.....	719,399	93,878	13.04				

En France, les résultats sont bien différents, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

ANNÉES.	SEL TOTAL CONSOMMÉ.	SEL EMPLOYÉ POUR LA SOUDE À L'AMMONIAQUE.	P. 100 DE TOTAL.	ANNÉES.	SEL TOTAL CONSOMMÉ.	SEL EMPLOYÉ POUR LA SOUDE À L'AMMONIAQUE.	P. 100 DE TOTAL.
	tonnes.	tonnes.			tonnes.	tonnes.	
1878.....	149,906	32,891	21.9	1884.....	223,186	97,491	43.7
1879.....	162,410	43,640	26.9	1885.....	247,541	120,551	48.7
1880.....	173,269	47,952	27.9	1886.....	261,182	141,181	54.1
1881.....	187,253	60,023	32.1	1887.....	264,226	152,202	57.3
1882.....	196,085	72,174	36.8	1888.....	262,992	155,902	59.3
1883.....	211,518	85,854	40.7				

On peut donc dire que dans notre pays la moitié du sel employé dans les soudières sert à la fabrication du carbonate de soude par les procédés à l'ammoniaque. Si on considère que pour la plus grande part les usines Leblanc arrêtent leurs transformations au sulfate, on voit que la comparaison des quantités de sels de soude fabriquées par les deux méthodes donnerait au procédé nouveau un avantage encore beaucoup plus marqué.

Les usines à l'ammoniaque produisent en Allemagne les deux tiers de la soude et en Belgique la totalité.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les établissements exploitant les brevets Solvay livrent seuls la moitié de la soude employée dans le monde entier; ce sont :

En France, l'usine de Dombasle, fabriquant 100,000 tonnes de carbonate, dont une partie est transformée pour faire 30,000 à 35,000 tonnes de cristaux et une petite quantité de soude caustique;

En Angleterre, les usines Brunner, Mond et Cie, fabriquant 125,000 tonnes;

En Belgique, l'usine de Couillet, fabriquant 16,000 tonnes;

En Allemagne, trois usines fabriquant ensemble 100,000 tonnes;

En Amérique, l'usine de Syracuse, fabriquant 50,000 tonnes;

En Autriche, une usine fabriquant 11,000 tonnes;

En Russie, deux usines en montage.

En France, d'autres sociétés se sont montées : en 1878, celle de Sorgues avec les appareils de M. Boulouvard; en 1885, l'usine de la Madeleine, près Nancy, qui appliqua d'abord les appareils Hennebutte, puis fut remise en route avec ceux de M. Fouliéron et achetée alors par la Société Daguin et Cie; elle fait 10,000 tonnes de sels et 10,000 tonnes de cristaux.

Divers essais industriels faits comme études par les Sociétés des produits chimiques du Nord, à Lille; Péchiney et Cie, à Salindres; Saint-Gobain, à Saint-Fons; Malétra, à Saint-Denis, n'ont pas été suivis de construction d'ateliers importants; cependant le dernier procédé dû à M. Schlœsing a été cédé à une compagnie anglaise, MM. Bell frères, qui l'ont monté dans leur usine de Middlesborough, où il fonctionne d'une manière très satisfaisante.

M. Troost, dans son rapport sur l'Exposition de 1878, a décrit d'une façon remarquable les réactions qui se produisent au cours de cette fabrication; nous n'y reviendrons donc pas.

Les divers procédés adoptés conduisent aux mêmes produits finaux, bicarbonate de soude solide, eau mère contenant tout le chlore et l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque, ainsi que la quantité de bicarbonate de soude pouvant rester en dissolution. On peut cependant les classer en deux séries d'après les cycles de réactions adoptés :

Première classe : Cycle. — Vapeurs ammoniacales venant se dissoudre dans l'eau salée. Bicarbonatation de cette saumure ammoniacale, obtention des deux tiers de la soude à l'état de bicarbonate de soude précipité et d'une eau mère contenant en dissolution le reste de la soude à l'état de chlorure, ainsi que la totalité du chlore et de l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. Distillation de l'eau mère avec de la chaux pour régénérer les vapeurs ammoniacales du commencement du cycle.

Les procédés Kemming et Dyar, Schlœsing et Rolland, Solvay, Daguin, etc., appartiennent à la première classe. Sauf dans les appareils Schlœsing et Rolland, où le gaz était envoyé presque sous pression au milieu de la saumure ammoniacale réduite en

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

gouttelettes par une agitation mécanique, toutes les autres installations de cette classe comportent l'emploi d'acide carbonique fortement comprimé pour lui faire traverser de hautes colonnes de liquide salé ammoniacal.

Le défaut commun à tous ces procédés est que l'absorption d'acide carbonique, très énergique au début, se fait de moins en moins facilement à mesure que les liqueurs approchent plus de la saturation. L'emploi du gaz fortement comprimé occasionne une grosse dépense de combustible; on a invoqué en faveur de ce système le refroidissement produit par la détente des gaz, mais ce refroidissement chèrement acheté ne paraît même pas suffisant et les colonnes doivent encore souvent être refroidies extérieurement par un courant d'eau.

Deuxième classe : Cycle. — Vapeurs ammoniacales arrivant dans une liqueur de carbonate d'ammoniaque. Traitement de la liqueur riche en ammoniaque et faible en acide carbonique par l'acide carbonique. Séparation du bicarbonate d'ammoniaque solide. Traitement de ce dernier par l'eau salée. Obtention de bicarbonate de soude solide et d'une eau mère tout à fait analogue à celle des procédés de la première classe. Distillation de cette eau mère avec de la chaux reproduisant les vapeurs du commencement du cycle. C'est là le deuxième procédé de M. Schlœsing actuellement appliqué avec grand succès chez MM. Bell, en Angleterre.

Procédés de la première classe. — On n'a en général comme renseignements sur les opérations pratiquées dans les usines à l'ammoniaque que les détails incomplets portés dans les brevets; nous ne relèverons donc que les points sur lesquels les industriels ont paru insister dans différentes circonstances.

Solvay. — MM. Solvay paraissent attacher une certaine importance à leur procédé de purification de l'eau salée dans laquelle ils précipitent d'abord la magnésie par un lait de chaux; puis, après décantation et filtration, les sels de chaux restés en dissolution par des quantités très faibles de carbonate d'ammoniaque.

Le carbonateur est une colonne munie de diaphragmes percés au centre; des faux fonds placés au-dessus de ces diaphragmes sont percés de trous. On assure ainsi un mélange bien intime des dissolutions et de l'acide carbonique.

L'alimentation de la colonne se fait sur trois points de sa hauteur : dans le premier tiers en bas, on introduit des liquides carbonatés en partie; dans le deuxième tiers, de la saumure ammoniacale venant des absorbeurs et complètement saturée; enfin par le haut, de la saumure vierge à l'effet de retenir l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque entraînés. Dans le second tiers, on fait arriver également du sel raffiné qui sature la saumure au fur et à mesure de sa bicarbonatation. M. Solvay a insisté sur ce point dans un brevet de 1876.

On passe le bicarbonate sur un filtre à vide. MM. Solvay ont indiqué, à propos de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

cette partie de la fabrication, une disposition spéciale permettant de sécher le précipité en refoulant au travers de l'air chauffé à 50 degrés.

La distillation du chlorhydrate d'ammoniaque s'opère en deux phases; le liquide passe d'abord dans une colonne chauffée où l'ammoniaque libre et le carbonate d'ammoniaque se dégagent, puis dans une série de chaudières contenant de la chaux. Chaque chaudière reçoit une certaine quantité d'eau mère et elles sont successivement traversées par de la vapeur d'eau qui donne la chaleur nécessaire à la réaction. Le liquide d'un réservoir n'est évacué qu'après épuisement complet en ammoniaque.

Les établissements Daguin ont adopté les brevets de M. Fouliéron; les appareils décrits dans ces brevets présentent des combinaisons spéciales pour arriver au même but que M. Solvay; comme dispositions générales, ils se rapprochent davantage des appareils de M. Boutmy que la Compagnie de Saint-Gobain avait installés à son usine de Saint-Fons.

Deuxième classe : Nouveau procédé Schlœsing. — Indiquons seulement les faits chimiques intéressants.

Carbonatation des liqueurs. — Si dans une liqueur ammoniacale maintenue à une température de 18 à 20 degrés on fait passer un courant d'acide carbonique, on observe :

1° Que si la liqueur renferme une proportion convenable d'ammoniaque, la formation du bicarbonate commence avant même que la totalité de l'alcali soit monocarbonatée et cela d'autant mieux que la richesse en ammoniaque est plus grande;

2° Qu'au-dessous de cette proportion et dans une limite assez réduite, la précipitation du bicarbonate commence aussitôt que la monocarbonatation totale s'est effectuée;

3° Qu'enfin si on diminue encore la richesse en ammoniaque, il faut, avant que le bicarbonate commence à se précipiter, non seulement monocarbonater la liqueur totalement, mais en bicarbonater une proportion d'autant plus grande que le titre en ammoniaque est plus faible.

Ces observations conduiraient à employer des liqueurs aussi riches que possible en ammoniaque, mais l'entraînement de l'alcali augmente avec la richesse de la liqueur; on doit donc se tenir dans une juste limite.

Tandis que, avec la saumure ammoniacale, l'absorption de l'acide carbonique se ralentit rapidement et devient très difficile à la fin de l'opération, avec les liqueurs ammoniacales *non salées,* l'énergie de l'absorption, un peu moins forte qu'avec la saumure ammoniacale au commencement, ne diminue qu'extrêmement peu à mesure que la carbonatation s'accentue.

On peut donc opérer dans des tourelles à coke, par conséquent supprimer la compression des gaz et la forte dépense qui en résulte. Le travail mécanique à effectuer se réduit à celui d'élévation des liqueurs, qui est très faible comparativement.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Schlœsing emploie pour cette partie de la fabrication une série de trois colonnes remplissant chacune un but chimique bien défini. Au sortir de la troisième, les liquides chauds et renfermant en suspension une grande quantité de petits cristaux de bicarbonate d'ammoniaque traversent un réfrigérant dans lequel ils sont amenés de 18 à 20 degrés de température.

Filtration. — Ensuite on les fait passer sur des filtres, grands cylindres portant un faux fond sur lequel se trouve une toile. Le filtre se remplit de cristaux et l'eau mère renfermant du monocarbonate est recueillie dans des réservoirs.

Transformation du bicarbonate d'ammoniaque en bicarbonate de soude. — Sur le filtre contenant les cristaux de bicarbonate d'ammoniaque, on fait couler en pluie une dissolution de sel; on recueille en premier lieu du monocarbonate d'ammoniaque qu'on envoie aux réservoirs indiqués plus haut, puis la double décomposition se fait; les cristaux de bicarbonate de soude se soudent entre eux et forment des blocs durs et poreux; l'eau mère du chlorhydrate d'ammoniaque contient un peu d'ammoniaque et du bicarbonate de soude.

Distillation de l'eau mère ammoniaco-sodique. — Le distillateur est un cylindre vertical analogue à celui qu'on avait employé dans l'usine de Puteaux. La distillation, commencée sous l'influence d'une température de 70 degrés, est terminée en présence d'un lait de chaux; on y passe les eaux mères ammoniaco-sodiques et une partie des monocarbonates dont nous avons parlé plus haut.

Il ne nous est pas possible d'insister davantage sur ce procédé. M. Schlœsing, avec une grande libéralité, a bien voulu donner aux membres du jury les renseignements les plus complets sur les appareils qu'il a imaginés et sur les rendements obtenus dans l'application faite chez MM. Bell frères. Nous ne pouvons que regretter qu'une industrie française n'ait pas cru devoir mettre en application ce procédé d'un savant français.

RÉCUPÉRATION DU CHLORE.

Le résidu, dans les procédés des deux classes que nous venons de passer en revue, est une dissolution très étendue de chlorure de calcium renfermant du bicarbonate de soude en dissolution.

De nombreux essais ont été faits pour l'utiliser et en extraire le chlore. Une des difficultés primordiales que l'on rencontre est la dilution des liqueurs; il faut commencer par les concentrer, ce qui occasionne une grande dépense de charbon. Nous allons voir rapidement les différents procédés qui ont été indiqués et qui, jusqu'à ce jour, ne paraissent pas avoir donné de résultats satisfaisants.

MM. Solvay ont pris, en janvier 1877, leur premier brevet pour l'extraction du chlore des résidus de fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Depuis cette époque, ces industriels ont continué cette étude avec un soin tout particulier. Nous allons énoncer rapidement la série intéressante de leurs revendications, ne connaissant pas d'une manière positive les résultats obtenus dans les différentes phases des essais.

MM. Solvay ont fait figurer à leur exposition de l'acide muriatique, mais ce produit n'est pas encore dans leur industrie, croyons-nous, un produit de fabrication courante.

Le premier brevet pris par eux repose sur la décomposition à température élevée du chlorure de calcium ou de magnésium par du silicate d'alumine; il se forme des silicates et aluminates de chaux et il se dégage du chlore. L'opération se fait dans des cylindres chauffés extérieurement; le mélange, moulé en briquettes, est traversé par un courant d'air chaud, et le chlore, mis en liberté, est enlevé par un aspirateur, refroidi, puis envoyé sur de la chaux pour faire du chlorure de chaux.

Quand on veut obtenir de l'acide chlorhydrique au lieu de chlore, on remplace le courant d'air circulant à travers par de la vapeur d'eau.

A la suite des premiers essais, MM. Solvay reconnurent qu'à la température élevée à laquelle on était obligé de soumettre le mélange pour provoquer le dégagement de chlore, on avait souvent fusion des silicates et aluminates de chaux, ce qui rendait la réaction difficile. Pour rendre le mélange moins fusible, ils ont proposé d'y ajouter une partie des résidus provenant d'opérations antérieures. Ils signalent aussi l'utilité du traitement des silicates et aluminates par des acides pour éliminer l'acide carbonique.

Enfin, dans un dernier essai, ils ont indiqué l'emploi d'argile calcinée au préalable; dans ces conditions, il se produit moins d'acide muriatique.

Pour l'absorption du chlore, MM. Solvay avaient proposé des fours analogues aux fours à chaux remplis de boulettes de chaux moulées. Ils ont dû reconnaître que ce procédé était imparfait, car, dans une de leurs revendications ultérieures, ils indiquaient l'emploi de chambres où la chaux pulvérisée forme des lits séparés par des toiles d'amiante; on y fait passer le gaz de haut en bas.

Il est probable que les inventeurs ont reconnu que le procédé ne donne pas de gaz assez riches en chlore pour faire directement du chlorure, car, dans un de leurs derniers brevets, ils indiquaient l'absorption du chlore par un lait de chaux et la décomposition de l'hypochlorite liquide par de l'acide muriatique pour dégager du chlore riche destiné à la fabrication du chlorure solide.

On recueille aussi l'acide muriatique à un état de dilution assez grande. MM. Solvay ont indiqué, comme moyen de l'obtenir à degré marchand, de le recevoir dans une solution concentrée de chlorure de calcium qu'on chauffe et d'où s'échappe du gaz sec.

Un industriel a proposé d'extraire le chlore du chlorure de calcium en formant de l'oxychlorure de calcium, qui est ensuite chauffé en présence d'un courant d'air pour former du chlore, ou de vapeur d'eau quand on veut avoir l'acide chlorhydrique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

D'autres industriels proposent d'extraire simultanément le chlore et l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque. On évapore la dissolution de ce sel; après dessèchement et pulvérisation, on mélange avec de l'oxyde rouge de manganèse. En chauffant à basse température, en présence d'un courant d'air chaud, on dégage l'ammoniaque retenue et le chlorhydrate d'ammoniaque non décomposé. Élevant davantage la température et faisant passer de la vapeur d'eau, on décompose le chlorure ou oxychlorure en acide muriatique et oxyde de manganèse qui peut servir pour une opération ultérieure.

Dans cet ordre d'idées, M. Alsberge a proposé un procédé qui fait suite à celui que nous avons indiqué dans un chapitre précédent; cette partie de son brevet présente seule le caractère d'originalité. Deux modes d'opérer sont indiqués :

1° Les eaux mères contenant le chlorhydrate d'ammoniaque sont portées à l'ébullition pour en dégager le carbonate d'ammoniaque; elles sont traitées ensuite par un mélange de magnésie et de bioxyde de manganèse provenant d'une opération précédente.

Après le départ de l'ammoniaque, on ajoute l'acide nitrique; le chlore est mis en liberté et il reste un mélange de nitrates que l'on calcine.

Les vapeurs nitreuses dégagées sont condensées après oxydation à l'état d'acide nitrique dans des appareils convenables, et le résidu, mélange de magnésie et de bioxyde de manganèse, rentre dans le cycle des opérations.

2° On transforme le chlorhydrate d'ammoniaque en chlorure de manganèse. Les eaux mères, débarrassées de leur carbonate d'ammoniaque, comme dans le premier cas, sont évaporées et amenées à la température de sublimation du chlorhydrate d'ammoniaque; les vapeurs sont condensées dans du bioxyde de manganèse en poudre chauffée, mais à une température inférieure à la précédente; l'ammoniaque est dégagée, condensée et rentre en fabrication. En opérant avec 2 équivalents de bioxyde pour 1 de chlorhydrate, on a un mélange de bioxyde et de chlorure de manganèse qui, traité par l'acide nitrique à chaud entre 100 et 105 degrés, dégage tout le chlore.

Enfin, le nitrate de manganèse, chauffé à une température inférieure au rouge sombre, est décomposé; le bioxyde est régénéré et il se dégage des vapeurs nitreuses que l'on condense comme on l'a indiqué plus haut.

Dans la distillation des eaux mères de chlorhydrate d'ammoniaque, on a trouvé que la magnésie pouvait sans inconvénient remplacer la chaux; le résidu que l'on obtient ainsi est du chlorure de magnésium, auquel on pourrait appliquer le procédé de traitement de M. Péchiney, que nous avons décrit avec détail.

Un nouveau procédé, dû à M. Schlœsing, est aujourd'hui en montage à l'usine de MM. Bell frères, à Middlesborough; les données scientifiques sur lesquelles il est basé sont fort intéressantes.

Il faut d'abord amener le chlorure de magnésium à l'état solide et lui enlever autant d'eau que possible; nous avons vu comment procédait M. Péchiney.

M. Schlœsing commence l'évaporation dans un four à réverbère et obtient ainsi,

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sans perdre plus de 3 à 4 p. 100 de chlore, le chlorure de magnésium à l'état de grumeaux très poreux contenant encore 30 p. 100 d'eau. Si on poussait la calcination plus loin à l'air libre, il se dégagerait en même temps que l'eau de l'acide muriatique et finalement on obtiendrait de la magnésie.

En opérant en vase clos, il y a équilibre chimique à chaque instant entre la vapeur d'eau et l'acide muriatique qui composent l'atmosphère au-dessus du chlorure de magnésium hydraté chauffé, et il se dégage de la masse à chaque instant des quantités variables de vapeur d'eau et de gaz muriatique. Mais si, par quelque artifice, on condense la vapeur d'eau et qu'on restitue à l'atmosphère de l'appareil le gaz muriatique non condensé, on opère la dessiccation dans une atmosphère d'acide muriatique constamment renouvelée; dans ces conditions, de la vapeur d'eau seulement s'échappe et le chlore reste uni au magnésium.

On obtient ainsi un sel ne contenant pas plus de 0.50 à 1 p. 100 d'eau qui, chauffé au rouge sombre dans un courant d'air, donne au commencement du gaz contenant 35 p. 100 de chlore, puis assez rapidement 20 p. 100 et tout à la fin 9 à 10 p. 100, en moyenne sensiblement 20 p. 100.

Malheureusement, la température de fusion est très voisine de celle de réaction, et si, au laboratoire, on peut éviter la fusion qui amènerait l'arrêt du passage de l'air, ce serait une grande difficulté dans la pratique.

M. Schlœsing fait alors des briquettes avec de la magnésie et son chlorure de magnésium anhydre; ces briquettes sont très dures et cependant poreuses; le point de fusion est notablement reculé. On peut les empiler dans un four cylindrique et les faire traverser par un courant d'air; il suffit de la température du rouge sombre pour décomposer le chlorure de magnésium.

CHAPITRE VI.

PROCÉDÉS DIVERS DE LA FABRICATION DE LA SOUDE.

Pour terminer la soude, nous devons indiquer les différentes tentatives de fabrication faites en dehors du procédé Leblanc et du procédé à l'ammoniaque.

L'usine d'Hautmont a mis à l'essai un procédé pour l'extraction directe de la soude du sulfate par l'action d'un gaz composé de parties égales d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; ce procédé, imaginé par MM. Kayser Williams et Yung, a fait l'objet d'un brevet pris en France en 1885.

La réaction sur laquelle il repose est la suivante : si, sur des morceaux de sulfate de soude provenant de l'appareil Hargreaves, on fait passer à une température convenable un mélange de parties égales d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, le sulfate de soude est décomposé, la soude fixe l'acide carbonique pour former du carbonate,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'acide sulfurique est réduit par l'oxyde de carbone et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

L'appareil employé à Hautmont se compose de quatre cylindres de 1 m. 50 de diamètre et de 2 mètres de hauteur, munis de faux fonds et communiquant entre eux par siphon; le gaz chemine de haut en bas; chaque cylindre peut contenir 2,000 kilogrammes de sulfate Hargreaves.

La marche du gazogène adossé aux cylindres est réglée pour donner le mélange gazeux désiré.

Les difficultés rencontrées jusqu'à ce jour dans cet essai sont les suivantes :

1° Désagrégation des briquettes et obstruction empêchant le cheminement des gaz;

2° Difficulté de se maintenir dans les limites voulues de température. La réaction commence en effet à 550 degrés, et à 650 degrés la masse se ramollit et s'agglomère. Il faut éviter la formation nette de sulfure et, par la suite, de polysulfures entraînant la fusion de la masse. Le sulfure se produit avec forte élévation de température quand la réaction est trop vive; cette considération a conduit à adopter une marche très lente de dix à douze jours par cylindre.

Dans les essais, on a obtenu une briquette donnant :

NaO,SO^3	1.70
NaS	0.20
NaO,CO^2	96.20
NaCl	0.10
Insoluble	1.80

On a dû faire de nombreux tâtonnements au point de vue de la composition des gaz et l'on n'a pas encore étudié l'utilisation de l'acide sulfureux dégagé.

Procédé Carey, Gaskel et Hurter. — A pour but de retirer du sel les deux éléments soude et chlore en régénérant les matières servant aux réactions.

Un mélange de sulfate de soude et de sulfate d'ammoniaque, obtenu en broyant ensemble les deux sels ou en évaporant la dissolution de sulfate double provenant d'une opération que nous trouverons ultérieurement, est chauffé à 400 degrés en brassant la masse fondue; quand elle est liquéfiée, on injecte un courant de vapeur surchauffée à 380 degrés; l'ammoniaque qui se dégage est recueillie et il se forme du bisulfate de soude.

Le bisulfate est alors additionné de sel et chauffé au rouge; il se forme du sulfate neutre; l'acide chlorhydrique qui se dégage est condensé.

Le sulfate est dissous; on en précipite le fer et la chaux par addition de carbonate de soude, puis on y fait arriver de l'ammoniaque et de l'acide carbonique; il se précipite du bicarbonate de soude qu'on sèche et calcine; l'eau mère, composée de sulfate de soude et d'ammoniaque, sert à une nouvelle opération.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Carbonate de soude. Procédé Staveley. — La décomposition du sulfate de soude par le lait de chaux a souvent été tentée, mais tous les essais faits dans ce sens ont échoué, parce qu'on n'arrivait à décomposer qu'une proportion trop faible du sulfate. M. Lunge, dans son *Traité de la soude,* signale avoir décomposé par la chaux jusqu'à 25 p. 100 du sulfate employé; cette proportion était encore trop réduite pour donner un produit marchand.

On doit attribuer cet arrêt de la décomposition à ce que, au moment de la mise en liberté de la soude caustique, il se produit une réaction inverse.

M. Staveley, dans ses recherches sur l'extraction des phénols du goudron de houille par la soude, a été amené à étudier cette question; il eut l'idée, pour éviter cette réaction inverse, de mettre, en présence du sulfate et de la chaux, un corps capable de se combiner avec la soude au moment de sa formation.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le crésol ou le phénol.

L'opération est la suivante :

A une solution de sulfate de soude chauffée, on ajoute de la chaux et du crésol ou du phénol; il se forme du sulfate de chaux et du crésylate ou du phénate de soude; on arrive ainsi à décomposer presque la totalité du sulfate.

Le sulfate de chaux est séparé par filtration, et la solution de crésylate ou de phénate de soude est décomposée pour régénérer le crésol ou le phénol.

Différents procédés pour l'extraction du phénol des goudrons de houille, par cette réaction, étaient connus et le phénate de soude qu'on obtenait était décomposé par l'acide sulfurique. La soude était ainsi transformée en sulfate sans valeur.

Au lieu d'acide sulfurique, l'inventeur emploie l'acide carbonique; il se forme ainsi du carbonate de soude en solution et le phénol ou le crésol sont facilement séparés par décantation en raison de la grande différence de densité.

Pour l'opération, on se sert de vases cylindriques à travers lesquels on fait passer un courant d'acide carbonique provenant d'un four à chaux.

La carbonatation terminée, on laisse déposer. Le phénol ou le crésol sont décantés et passent dans une nouvelle opération; le carbonate de soude est évaporé ou bicarbonaté.

Le point capital de ce procédé est la perte de phénol ou de crésol qui est due :

1° A la petite quantité de phénate ou de crésylate retenue dans le sulfate de chaux;

2° A l'entraînement par la vapeur de phénol ou crésol dissous dans le carbonate de soude.

L'inventeur compte cette perte à 90 litres par tonne de carbonate de soude.

Ce procédé n'a pas, à notre connaissance, eu d'application jusqu'à présent.

Production directe de la soude par l'électrolyse. — Les essais sur la décomposition directe du chlorure de sodium en soude caustique et chlore remontent à l'année 1851.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En 1872, un inventeur, M. Faure, avait pris un brevet pour cette décomposition par des batteries thermo-électriques; mais c'est en 1874 seulement que la question fut étudiée à fond par MM. Richardson et Grey, en mettant à profit les derniers travaux sur l'utilisation des machines dynamo-électriques.

Dans une remarquable communication faite en 1888, M. Hürter démontre, en l'appuyant des considérations scientifiques sur l'énergie, que les procédés chimiques de la fabrication de la soude : *procédé Leblanc* et *procédé à l'ammoniaque*, seront toujours supérieurs aux méthodes électrolytiques. Cette supériorité tient à trois causes :

1° Aux pertes résultant de la transformation de la chaleur en énergie mécanique;

2° Aux pertes résultant de la transformation du travail mécanique en courants;

3° Aux pertes qui se produisent pendant l'application du courant.

De plus, dans les procédés actuels, on profite de l'énergie chimique des corps que l'on dégage pour les fixer sur d'autres.

En cas de décomposition directe, au contraire, on peut difficilement s'opposer à l'inversion de la réaction; le chlore se dégage bien à l'électrode positive, mais on ne peut l'empêcher, d'une façon absolue, de rentrer en combinaison avec le corps dégagé au pôle négatif.

Les diaphragmes poreux que l'on intercale dans les cuves de réaction n'y obvient que partiellement et ils ont l'inconvénient d'introduire dans le circuit une résistance qui est de dix à cent fois plus forte que celle rencontrée dans l'électrolyse appliquée à la métallurgie.

Nous avons vu dans ce qui précède que les usines pratiquant le procédé Leblanc utilisent à l'heure actuelle tous les résidus qui étaient sans valeur en 1878, et qu'on a pu ainsi combler une partie de la différence existant entre le prix de revient de la soude et celui que donne le procédé à l'ammoniaque.

Le développement considérable de cette dernière fabrication montre que cet écart est encore important; il fixe la somme dont disposent les fabricants, par le procédé à l'ammoniaque, pour la production du chlore.

Les essais que nous avons signalés permettront-ils de réaliser cette extraction dans ces conditions économiques? c'est ce que l'avenir nous apprendra.

Les sociétés exploitant le nouveau procédé font aussi des efforts pour obtenir des produits caustiques, qui jusqu'alors avaient donné une certaine supériorité au procédé Leblanc.

Toute la question réside donc maintenant dans l'extraction du chlore.

Le procédé Péchiney-Weldon permettant d'utiliser le chlorure de magnésium constitue déjà un pas dans cette voie et l'on compte beaucoup sur le procédé Schlœsing.

Si ces deux modes de fabrication arrivent à donner des résultats économiques, ce ne seront pas les fabricants de soude à l'ammoniaque qui en profiteront le plus, car les gisements de Stassfurt fournissent des résidus de chlorure de magnésium inutilisés

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

jusqu'à ce jour, et leur production est telle, que si l'on pouvait en extraire le chlore, les quantités produites seraient plus que suffisantes pour alimenter les marchés européens.

Si cette éventualité se réalise un jour, il ne restera plus en présence que les fabricants de soude à l'ammoniaque pour la production des sels et les producteurs de chlorure de magnésium pour l'extraction du chlore. On peut dire que ce jour, le procédé Leblanc devra disparaître d'une façon complète et que les pays qui se couvriront par des droits protecteurs suffisamment élevés seront les seuls à pouvoir l'utiliser encore dans certaines de ses parties.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

INDUSTRIE DE LA POTASSE.

Dans l'industrie de la potasse, nous comprendrons les procédés de fabrication des sels potassiques utilisés surtout en raison des propriétés de la base; tels sont les carbonates, les chlorures et les sulfates. La préparation des sels dans lesquels les acides jouent le rôle principal, tels que les chromates, tartrates, prussiates, etc., se fait en général dans des établissements autres que les potasseries; nous les examinerons chacun séparément. L'agriculture emploie de plus en plus les sels de potasse, soit directement, soit en mélange, dans les engrais composés. L'industrie que nous allons examiner devait donc progresser comme l'emploi des engrais chimiques; le tableau des importations pendant les dix dernières années, donné à la fin de ce rapport, en indiquera la marche croissante.

Nous recevons presque tous les sels de potasse de l'Allemagne, dont les gisements de Stassfurt alimentent les marchés d'Europe. Cette nation n'ayant pas pris part à notre Exposition, nous ne nous étendrons pas sur les procédés employés dans les usines qui avoisinent les mines de Stassfurt; cependant nous indiquerons quelques chiffres qui intéressent vivement notre production et notre commerce intérieur.

La majeure partie de la potasse importée en France rentre à l'état de chlorure de potassium. Pour l'année 1885, la vente de ce sel par le Syndicat des mines de Stassfurt atteignait le chiffre de 96,995 tonnes, dont 43 p. 100 environ étaient consommées à l'intérieur, 20 p. 100 étaient exportées en Amérique, 8.7 p. 100 en Angleterre et 6.5 p. 100 (soit environ 6,300 tonnes) en France.

Les minerais exploités à Stassfurt sont employés directement par l'agriculture quand les frais de transport ne les grèvent pas trop. Les plus importants de ces minerais sont la *carnallite* et la *kaïnite*. Le premier renferme de 13 à 18 p. 100 de chlorure de potassium; le deuxième renferme de 20 à 25 p. 100 de sulfate de potasse.

Les chiffres de production de ces deux minerais peuvent montrer combien l'emploi des sels de potasse s'est développé dans ces dernières années.

En 1882, on extrayait en carnallite	1,060,000 tonnes.
En 1888, l'extraction s'est élevée à	1.657,160
Et l'extraction de kaïnite, qui était en 1882 de	150,000
s'est élevée en 1888 à	747,392

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Nous devons ajouter que, dans ce dernier chiffre, 494,574 tonnes ont été employées directement par l'agriculture en Allemagne; l'emploi de cette matière comme engrais a triplé dans ces dernières années.

Quant à la fabrication du chlorure de potassium, qui était ainsi que nous l'avons dit de 96,995 tonnes en 1882, elle s'est élevée en 1888 à 264,000 tonnes. Dans cette même année, les usines ont produit 60,000 tonnes de sulfate de potasse et de sulfate double de potasse et de magnésie.

En France, la fabrication des sels de potasse par les produits naturels non importés est limitée à la production des eaux mères des marais salants.

Les salins de Giraud appartenant à la Compagnie de Salindres fournissent un contingent d'une certaine importance, 1,000 tonnes. Grâce à un procédé économique que nous indiquerons plus loin, cette fabrication sera ultérieurement portée à 5,000 tonnes avec un prix de revient suffisamment bas pour pouvoir lutter avec les sels de Stassfurt.

La Compagnie des salins du Midi fournit également une certaine quantité de ces produits.

La fabrication des sels de potasse utilise beaucoup maintenant les salins de vinasses sous-produits des distilleries.

Cette industrie se trouve localisée dans le nord de la France; sept usines la pratiquent.

La production des salins s'élève à 30,000 tonnes, d'où l'on extrait environ 15,500 tonnes de sels raffinés. La Belgique et l'Allemagne en importent 5,000 tonnes.

Deux établissements importants représentaient cette industrie dans la classe 45 : la maison Veuve Ch. Dècle et C^ie^, de Rocourt, et la maison Porion, à Wardrecques (Pas-de-Calais). La maison Tilloy, Delaune et C^ie^, de Courrières, dont les procédés avaient été remarqués à l'Exposition de 1878, n'avait pas cru devoir exposer.

La maison Dècle produit annuellement 3,500 tonnes de carbonate de potasse et 1,600 tonnes de chlorure.

La maison Porion produit 3,500 tonnes de carbonate.

Nous allons examiner les principaux modes d'extraction de la potasse, en indiquant les proportions de sels de potasse que chacun d'eux fournit au commerce français, et en même temps nous indiquerons les derniers travaux qui ont été faits pour la transformation du chlorure de potassium en carbonate de potasse.

Potasse des cendres. — Les cendres de bois, suivant l'essence, renferment de 11 à 25 p. 100 de potasse à l'état de carbonate, de sulfate et de chlorure. Le traitement de ces cendres est aujourd'hui complètement abandonné.

Potasse des varechs. — L'extraction de la potasse des varechs, dont les cendres contiennent de 10 à 15 p. 100 de chlorure et 5 à 10 p. 100 de sulfate, est liée à l'extraction de l'iode dont nous parlerons plus loin.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'importance de cette industrie ne s'est pas maintenue dans ces dernières années, parce que les eaux mères de cristallisation du nitrate de soude au Chili sont devenues une source importante d'iode.

Localisée d'abord sur les côtes ouest de la France, elle a été établie dans d'autres régions, en Norvège par exemple.

En 1878, la production des salins de varechs était de 2,500 tonnes; elle est actuellement de 1,500 tonnes environ.

Nous reviendrons sur la méthode de traitement quand nous examinerons l'industrie de l'iode.

Potasse des vinasses. — La distillation des mélasses du sucre de betteraves laisse un résidu qui contient tous les sels minéraux cédés par le sol à cette plante. On traite ce résidu par le procédé suivant :

La masse est évaporée jusqu'à consistance de sirop. Par suite de la présence de nitrates et de matières organiques, la masse épaissie, chauffée, prend feu; on la retire du four quand la combustion est terminée.

La matière sèche, ainsi obtenue, a l'aspect de la soude brute; c'est ce qu'on appelle le *salin*.

La richesse du salin est variable avec la nature du terrain qui a fourni la betterave. Voici la composition moyenne du salin de Rocourt :

Carbonate de potasse	41.38
Carbonate de soude	13.91
Chlorure de potassium	13.00
Sulfate de potasse	13.19
Insoluble	15.22
Eau	2.80
TOTAL	99.50

Le procédé de fabrication a été soigneusement étudié dans les usines indiquées plus haut. M. Porion, en particulier, a imaginé un four qui permet une concentration économique; il a l'inconvénient de laisser perdre tout l'azote nitrique et organique.

Depuis quelques années, on fait la séparation du sucre des mélasses par exosmose; cette manière d'opérer fournit des eaux dans lesquelles on retrouve les sels minéraux.

Ces eaux marquent de 35 à 40 degrés Baumé; par cristallisation, elles laissent déposer un mélange de nitrate et de chlorure de potassium avec une faible proportion de sulfate et de sels à acides végétaux.

Ces sels sont employés pour faire des engrais azotés potassiques. Dans ces dernières années, on a essayé d'en extraire le nitrate de potasse en ajoutant à la dissolution une quantité de nitrate de soude équivalente à tous les sels de potasse et en faisant cristalliser.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Potasses de suint. — La potasse existe aussi dans les eaux de lavage des laines à l'état de combinaison avec des acides organiques.

Ces eaux de lavage marquant 7 à 8 degrés Baumé sont évaporées comme les vinasses, et comme pour ce cas la masse épaissie prend feu. On obtient ainsi un salin pouvant renfermer jusqu'à 80 p. 100 de carbonate avec de faibles proportions de chlorure et de sulfate.

On perd dans cette préparation comme dans celle des salins de vinasse tout l'azote organique. M. Violette a essayé de l'utiliser. A cet effet, il arrête la concentration de l'eau de suint au moment où elle devient sirupeuse et y ajoute du phosphate de chaux en poudre fine pour l'agglomérer.

L'extraction des potasses de suint ne présente pas en France l'importance qu'elle pourrait avoir, car beaucoup de peignages de laine laissent encore perdre les eaux de lavage. Cette fabrication se trouve à l'heure actuelle à peu près localisée dans le Nord, où la production annuelle atteint environ 4,500 tonnes.

Cette industrie était représentée dans la classe 45 par la maison Houzeau, de Reims, qui possède deux établissements à Reims et à Fourmies. Elle livre à la savonnerie la majeure partie de ses produits bruts d'évaporation.

Dans les sections étrangères, la maison Wérotte, de Bruxelles, avait également exposé des salins de potasse extraits de suints.

Raffinage des potasses brutes. — On est obligé de faire subir aux salins fournis par les traitements précédents une opération supplémentaire : le raffinage.

Nous avons vu que dans les salins de Rocourt les matières insolubles s'élèvent à 15.22 p. 100 et que le carbonate de soude atteint une teneur de 13.91 p. 100.

La première opération consiste à lessiver le salin dans des bacs munis de doubles fonds. On sépare ainsi les insolubles (silice, carbonate de chaux, charbon, etc.), et il reste une dissolution marquant 25 à 30 degrés Baumé. Outre les sels de potasse, cette dissolution renferme surtout du carbonate de soude.

Pour les séparer, on utilise leur différence de solubilité; mais ce moyen ne permet pas d'obtenir des produits complètement exempts de soude, et leur richesse en sels de potasse n'atteint que rarement 95 p. 100. Voici comment on opère :

Les liqueurs du lessivage sont concentrées à 42/43 degrés Baumé. Pendant cette concentration, la majeure partie du sulfate de potasse et une petite quantité de carbonate de soude se précipitent; on les recueille soit par pêchage, soit en décantant le liquide après un court dépôt.

Le liquide renfermant le chlorure et le carbonate de potasse avec le carbonate de soude est envoyé dans des cristallisoirs où la température s'abaisse jusqu'à 35 degrés.

Le chlorure de potassium cristallise; pendant le refroidissement, on sépare les eaux mères que l'on concentre à nouveau jusqu'à 45 degrés Baumé.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Pendant cette deuxième concentration, le carbonate de soude se sépare à son tour et on le retire.

Cette séparation est imparfaite; pour la pousser assez loin, il faut refondre et faire cristalliser à nouveau deux ou trois fois. La dernière concentration est poussée jusqu'à 58 degrés Baumé; on obtient alors une lessive de carbonate de potasse relativement pure.

Cette lessive est évaporée à sec et calcinée dans un four à réverbère avec flamme oxydante; le travail, analogue à celui de la soude brute, est beaucoup plus pénible par suite de la grande fusibilité du carbonate de potasse.

Le sulfate de potasse, séparé comme il a été indiqué plus haut, est rapidement lavé à l'eau froide pour enlever les sels dont il est imprégné; l'eau de lavage passe au lessivage de la potasse brute.

On opère de même pour purifier le chlorure de potassium cristallisé et le carbonate de soude pêché.

Dans les expositions dont nous avons parlé plus haut se trouvaient des carbonates de potasse raffinés avec des titres en potasse variant de 60 à 96 p. 100 et correspondant aux diverses cristallisations que nous venons d'indiquer.

Dans la maison Dècle en particulier, les potasses à 96 p. 100 ne renferment pas plus de 20 p. 100 de carbonate de soude, ce qui lui permet de livrer son produit à la cristallerie. La maison Porion arrête sa purification au titre de 87 p. 100.

Le sulfate de potasse obtenu titre entre 90 et 92 p. 100 de sulfate réel, le chlorure de 80 à 85 p. 100 et le carbonate de soude de 90 à 95 p. 100.

Le chlorure de potassium livré par cette industrie contient donc une certaine proportion de sulfate de potasse, un peu de sulfate de soude et de sulfate de magnésie, et du chlorure de sodium. Il est moins hygroscopique que le chlorure de potassium pur.

Sels de potasse des eaux mères des marais salants. — Les eaux mères des salins de Giraud sont traitées par le procédé Balard; M. Troost, dans un rapport sur l'Exposition de 1878, a indiqué le procédé employé pour retirer à l'état anhydre le sulfate de soude contenu dans les eaux mères; nous n'y reviendrons pas et indiquerons simplement le traitement des eaux pour en retirer le chlorure de potassium.

Ces eaux mères sont concentrées à 35 degrés Baumé, et à cet état elles renferment 40 kilogrammes de chlorure de potassium par mètre cube; elles sont abandonnées dans des bassins pour laisser déposer du sulfate de magnésie; on les évapore ensuite dans un four Porion.

D'autre part, on concentre du chlorure de magnésium provenant d'une opération précédente et qui sera employé comme précipitant; pour cela on le mélange aux eaux contenant le chlorure de potassium de façon à avoir un chlorure double de potassium et de magnésium renfermant 20 p. 100 de chlorure de magnésium.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ce sel double est traité par un peu d'eau froide qui dissout tout le chlorure de magnésium; le chlorure de potassium reste seul.

Ce procédé de traitement est très simple, et comme il permet d'obtenir du sulfate de soude anhydre et très pur dans une partie de l'opération, on comprend quels résultats économiques satisfaisants on peut en tirer, ce que M. Troost avait entrevu en 1878.

Extraction de la potasse des minerais. — Nous ne pouvons pas terminer cette étude sans indiquer le mode de traitement actuellement employé à Stassfurt, et qui ressemble beaucoup au précédent.

Le minerai qui sert à la fabrication du chlorure de potassium est la carnallite.

Il renferme de 13 à 18 p. 100 de chlorure de potassium; c'est un chlorure double de potassium et de magnésium à 6 équivalents d'eau.

Cette matière est concassée en morceaux de 0 m. 03 à 0 m. 04 de diamètre que l'on place dans une chaudière renfermant de l'eau pure ou des eaux mères d'une opération précédente portées à l'ébullition.

La vapeur qui sert à échauffer le liquide est arrêtée quand la liqueur marque 32 à 33 degrés Baumé à chaud.

On soutire le liquide et il reste dans la chaudière du sulfate de magnésie, du sel marin et de la carnallite non dissoute. On verse de l'eau sur ce résidu; la dissolution se continue en chauffant et on laisse le liquide pauvre en chlorure pour une opération ultérieure.

La solution à 32/33 degrés Baumé est mise à déposer en évitant le refroidissement, puis le liquide décanté est amené dans des cristallisoirs en tôle. Le chlorure de potassium cristallise en trémies qui renferment 60 p. 100 de ce sel et du chlorure de sodium.

On enrichit ces cristaux en les lavant avec de l'eau ou mieux avec une solution saturée de chlorure de potassium qui entraîne le chlorure de sodium et laisse le chlorure de potassium au titre de 80 p. 100. Ce produit est alors séché.

Les eaux mères de la cristallisation, auxquelles on réunit les eaux de lavage, sont employées pour dissoudre la carnallite ou bien évaporées dans une chaudière. Pendant la concentration, il se précipite du chlorure de sodium et du sulfate double de potassium et de magnésium que l'on pêche.

Quand le liquide marque 35 degrés Baumé à chaud, on l'envoie aux cristallisoirs; on obtient ainsi des cristaux de carnallite artificielle qui peuvent être traités concurremment avec la carnallite ordinaire, ou bien employés à la préparation du chlorure de potassium pur.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, le chlorure de potassium est surtout employé comme engrais, seul ou mélangé à d'autres matières; il est aussi la matière première de la fabrication du sulfate et du carbonate de potasse.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On met généralement en pratique pour la préparation de ces deux sels les procédés usités dans la fabrication de la soude Leblanc, mais on obtient des résultats moins satisfaisants.

En particulier, dans la préparation de la potasse brute, il se forme du cyanate et du cyanure de potassium, et la lessive soumise à l'évaporation ne fournit un produit blanc qu'à la condition de faire redissoudre et évaporer plusieurs fois.

Aussi a-t-on essayé, depuis l'apparition du procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque, de se servir d'une réaction identique pour préparer le carbonate de potasse. Le procédé tel qu'il fonctionne pour le chlorure de sodium n'est pas applicable au chlorure de potassium et l'essai qui en a été fait en France n'a pas réussi.

MM. Ortlieb et Miller ont trouvé dans l'emploi de la triméthylamine au lieu de l'ammoniaque un moyen d'effectuer la transformation. Le procédé a été appliqué à l'usine de Croix, près Lille.

La triméthylamine étant devenue un produit industriel, il n'y a aucune difficulté à l'obtenir et il n'est pas nécessaire qu'elle soit pure, les petites quantités d'autres bases qu'on trouve dans le produit du commerce ne gênant pas pour la réaction.

Les inventeurs avaient d'abord déterminé dans quelles conditions agit l'acide carbonique. Ils ont reconnu que l'absorption, d'abord rapide, se ralentit quand on a obtenu le carbonate neutre. Si on la prolonge, il se fait du sesquicarbonate, mais la réaction ne va pas au delà, le bicarbonate ne pouvant persister à la température et sous la pression ordinaires.

Partant de là, on constate que si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans un mélange à équivalents égaux de carbonate neutre de tryméthylamine et de chlorure de potassium en solution saturée à 23 degrés, on précipite une quantité de bicarbonate de potasse représentant 38 p. 100 du chlorure employé. Si on dissout les deux sels non dans l'eau mais dans une solution saturée de bicarbonate de potasse, ou bien si on laisse en suspension un excès de chlorure de potassium, la décomposition du chlorure va à 45 p. 100.

La transformation est limitée par la réaction inverse du bicarbonate de potasse sur le chlorhydrate de triméthylamine et aussi par l'élévation de température, car à 150 degrés l'action de l'acide carbonique sur le mélange de carbonate de triméthylamine et de chlorure de potassium est nulle.

Cette réaction inverse se produit avec dégagement d'acide carbonique, le bicarbonate de triméthylamine ne pouvant pas persister à la pression ordinaire. Elle ne se produit plus à 115 degrés si on empêche le dégagement de l'acide carbonique. L'excès de triméthylamine favorise la réaction, qui est plus complète; ainsi avec 2 équivalents de carbonate de triméthylamine pour 1 de chlorure, on arrive à une décomposition de 97 p. 100.

Les appareils employés dans l'application sont analogues à ceux du procédé Solvay, sauf pour la récupération de la triméthylamine qui nécessite des appareils spéciaux.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

D'autres essais ont été faits dans la même voie dans ces dernières années; nous croyons que les résultats n'ont pas été satisfaisants.

CHAPITRE II.

INDUSTRIE DU SOUFRE.

Malgré l'emploi toujours croissant de la pyrite dans la fabrication de l'acide sulfurique, la production du soufre n'a fait que s'accoître. Ainsi pour l'Italie seule les exportations n'atteignaient en 1883 que 288,381 tonnes; elles se sont élevées en 1887 à 316,500 tonnes, dont 57,000 tonnes ont été importées en France. La même marche progressive est constatée pour les exploitations d'Espagne et des autres pays producteurs.

Ce développement des ventes tient surtout à l'utilisation du soufre pour le traitement des maladies de la vigne et en particulier de l'oïdium. Le viticulteur, obligé de faire plusieurs soufrages, en emploie jusqu'à 60 et 80 kilogrammes par hectare.

Le soufre en fleur est généralement préféré; on se sert cependant aussi de soufre trituré provenant soit de raffinage, soit de minerai brut de bonne qualité.

La consommation augmente également pour la vulcanisation du caoutchouc et la fabrication du sulfure de carbone, mais elle diminue pour la fabrication de la poudre et celle des allumettes dans laquelle les bois paraffinés remplacent en partie les bois soufrés.

Nous avons indiqué dans un chapitre précédent (*Acide sulfurique*) les différentes qualités de soufre livrées par les mines qui traitent la matière première. Les droits de sortie en Italie étant les mêmes pour le produit raffiné que pour le minerai brut, des usines se sont établies à proximité des exploitations en Sicile, dans les Romagnes et les Marches.

En Sicile, une société française, *la Société générale des soufres*, livre ainsi annuellement 35,000 à 40,000 tonnes, et un autre établissement 17,000 à 20,000 tonnes. Dans les Romagnes et dans les Marches existent plusieurs compagnies produisant ensemble 35,000 à 40,000 tonnes.

Examinant en particulier la situation pour la France, on voit par le tableau ci-après la marche des importations pour les trois dernières périodes décennales, ainsi que pour les années 1887 et 1888 :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ANNÉES.	SOUFRE NON ÉPURÉ.	SOUFRE ÉPURÉ.	TOTAL.
Période décennale 1857 à 1866 (moyenne).....	46,724,964	496,385	47,221,349
Période décennale 1867 à 1876 (moyenne).....	41,421,546	1,173,806	42,595,352
1877.....	45,860,979	1,498,934	47,359,913
1878.....	50,559,591	1,463,023	52,022,614
1879.....	70,019,881	876,537	70,896,418
1880.....	70,648,870	3,615,057	74,263,927
1881.....	68,432,425	4,898,291	73,330,716
1882.....	48,128,238	2,408,858	50,537,096
1883.....	60,779,945	2,616,293	63,396,238
1884.....	63,833,989	4,913,663	68,747,652
1885.....	60,444,349	3,579,113	64,023,462
1886.....	59,639,840	3,564,894	63,204,734
1887.....	70,723,319	5,313,795	76,037,114
1888.....	60,180,999	2,715,316	62,896,315

On constate par l'examen du détail de ces importations que celles d'Espagne et d'autres pays augmentent sensiblement.

L'opération du raffinage est concentrée dans les usines de Marseille; les cinq plus importantes étaient représentées à l'Exposition universelle; elles peuvent fournir annuellement 47,000 tonnes de soufre, mais dans ces dernières années elles ont dû ralentir leur production.

En effet, les importations de soufre brut à Marseille se sont abaissées, d'après les états du service des douanes, à :

Pour 1887.....	38,000 tonnes.
Pour 1888.....	28,000

Il convient d'en déduire les quantités réexportées ou employées pour la fabrication du sulfure de carbone et qu'on peut évaluer à 5,000 tonnes par an. Il resterait donc une moyenne de 28,000 tonnes livrées aux établissements A. Boude et fils, Vézian, Esmieux et Chambon, l'usine Dubois traitant principalement les matières qui proviennent de l'épuration du gaz.

Ces industriels ont dû, d'après ce que nous avons dit plus haut, faire de sérieux efforts pour soutenir jusqu'à la rupture du traité franco-italien la lutte inégale qui existait entre les raffineries de Sicile et celles de France.

La maison A. Boude et fils est restée à la tête de ce mouvement de progrès et a pu maintenir sa situation grâce aux améliorations et procédés nouveaux introduits dans la fabrication par M. Frédéric Boude, membre du jury de la classe 45, secondé dans la direction des usines par son frère M. Paul Boude.

Par divers perfectionnements ils ont pu réduire la consommation de combustible de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

près de moitié et parmi leurs brevets on doit citer celui d'une disposition qui supprime presque complètement la formation du *candi* dans les parties chaudes des chambres de condensation. On y arrive en refroidissant les vapeurs de soufre et en les dirigeant dès la sortie de la cornue dans un espace plus considérable.

La proportion de *candi* est ainsi réduite de 24 p. 100 à 5 ou 6 p. 100. Le résultat représente une amélioration assez grande puisque ce produit coûtant aussi cher que la fleur n'est écoulé comme trituré ou en canons qu'à un prix de 2 à 3 francs inférieur.

Le groupe des raffineries méridionales dirigé par M. Vézian comprend les deux usines de la Capelette et de la Caburelle pouvant produire 20,000 tonnes, dont 12,000 tonnes de sublimé.

Ensuite viennent les établissements moins importants de M. Esmieux avec une fabrication de 4,000 à 5,000 tonnes, et de M. Chambon qui s'est fait une spécialité de préparation des mèches soufrées sur toile et des soufrettes marseillaises sur coton fabriquées au modèle des divers pays vinicoles.

Les produits offerts au commerce par ces différentes maisons sont : le soufre sublimé ou fleur de soufre, le soufre trituré préparé par le broyage et le tamisage du n° 2 de Sicile, le soufre trituré raffiné obtenu par la trituration du *candi*, le soufre en canons, le soufre en pains et enfin les mèches soufrées.

Le soufre trituré sert comme la fleur au traitement de la vigne contre l'oïdium; son emploi paraît donner une économie de 3 francs à 3 fr. 50 correspondant à l'écart des prix des deux matières, mais ce bénéfice n'est qu'apparent pour le viticulteur, car la densité de la fleur est beaucoup plus faible, elle adhère mieux à la feuille et a une action plus sûre en raison des petites quantités d'acide sulfureux qu'elle contient.

Depuis quelque temps on prépare également du soufre sulfaté qui est un mélange de soufre sublimé ou trituré avec 5 p. 100 de sulfate de cuivre broyé finement. Cette préparation ne paraît pas devoir prendre de grands développements; elle devait en effet combattre le mildew et le black-rot, mais on a reconnu que l'action du soufre n'était réellement efficace que pour l'oïdium et que, dans ce mélange, le sulfate de cuivre avait seul une action sur les deux autres maladies.

Comme le sulfate de cuivre agit également sur l'oïdium, il est à peu près certain que son emploi, amenant la disparition simultanée des deux maladies, fera peu à peu supprimer dans certains cas l'emploi du soufre.

Avant de terminer ce qui est relatif à l'industrie marseillaise, signalons un procédé indiqué par M. Dubois, basé sur le principe d'un brevet de M. Gerlach, de Kalk, près Cologne.

Il traite les minerais de soufre et les matières d'épuration du gaz contenant environ 45 p. 100 de soufre par un courant de vapeur d'eau surchauffée; il peut ainsi éviter la distillation à haute température et les pertes qui en sont la conséquence.

L'opération se fait dans un cylindre en tôle porté par un axe horizontal et chauffé convenablement par deux foyers. Dès qu'on atteint la température voulue, on fait

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

arriver la vapeur par un des tourillons, et le mélange de vapeur et de soufre distillé sort par l'autre tourillon pour se condenser dans une chambre en maçonnerie.

Pour la matière d'épuration du gaz, on chasse à 400 degrés les matières goudronneuses de la masse Laming, et le soufre distille à 500 degrés; il est léger, très pur et renferme 30 à 40 p. 100 de soufre amorphe.

CHAPITRE III.

ACIDE SULFUREUX.

Bien que l'emploi de l'acide sulfureux prenne de jour en jour plus d'importance, aucune usine en France ne le fabrique en grand ni à l'état d'anhydride, ni à l'état de dissolution.

Les industriels qui en font usage se sont décidés à le produire dans leurs établissements et le reçoivent directement dans les appareils élaborateurs.

Nous citerons en particulier les installations faites dans les fabriques de papier et de cellulose. On a tenté dans ces usines d'utiliser comme matière première la pyrite donnant l'acide sulfureux à un prix relativement bas; de grosses installations ont été faites dans ce but, mais nous ne pensons pas qu'on en ait retiré tous les avantages entrevus.

Nous avons à signaler dans les brevets pris à l'étranger les dispositions de MM. Hœnish et Schrœder qui ont permis de retirer l'acide sulfureux de gaz pauvres provenant du grillage des blendes; ce procédé a été étudié pour répondre aux prescriptions administratives du gouvernement allemand d'après lesquelles les gaz du grillage des blendes doivent être condensés.

Ces chimistes font absorber le gaz sulfureux venant des fours dans une quantité d'eau suffisante pour éviter les pertes, puis le dégagent en chauffant la dissolution.

Ce serait très coûteux si on n'utilisait pas la chaleur des liquides provenant d'opérations antérieures pour amener les dissolutions neuves à une température voisine de celle où le dégagement d'acide sulfureux commence. On n'a alors comme consommation de vapeur que celle qui est nécessaire pour atteindre la température voulue pour déplacer l'acide sulfureux.

Le gaz dégagé est amené à l'état liquide par compression dans un réservoir où il est pris pour le mettre dans de petits récipients résistants pour l'expédier.

L'anhydride sulfureux est employé d'une façon courante pour la fabrication de la glace dans les machines Pictet; cet ingénieur est arrivé à la fabrication industrielle du gaz sulfureux en réduisant l'acide sulfurique du commerce par du soufre dans une cornue en fonte chauffée à 400 degrés.

Le gaz sulfureux est dirigé dans un réfrigérant maintenu à 10 degrés au-dessous

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de zéro; à cette température le gaz se dépouille de ses hydrates qui cristallisent et on le recueille dans un gazomètre. De là on l'aspire et le comprime dans un refrigérant d'où il sera soutiré.

M. Pictet a imaginé également un procédé de préparation des solutions d'acide sulfureux destinées à la fabrication de la cellulose. Les gaz sortant du four sont envoyés dans une tour arrosée d'eau où ils sont absorbés et donnent des dissolutions faibles qui sont amenées dans une série de deux chaudières; on chauffe l'une, et le gaz va se condenser dans la deuxième dont la dissolution est enrichie au point voulu.

SULFITES ET BISULFITES.

La fabrication des sulfites et bisulfites était représentée spécialement à l'Exposition universelle par les maisons Labarre, de Paris, et Wérotte, de Liège. Mais beaucoup de soudières travaillant par le procédé Leblanc fabriquent comme produits accessoires les sulfites et bisulfites alcalins. La préparation de ces corps est des plus simples :

Pour le *bisulfite de soude*, on dirige dans une tour de l'acide sulfureux sur des cristaux portés par des barreaux garnis de plomb;

Pour le *bisulfite d'ammoniaque*, on met en présence du gaz ammoniac provenant de la distillation des eaux du gaz avec de l'acide sulfureux dans un appareil à condenser contenant de l'eau;

Pour le *bisulfite d'alumine*, on dissout de l'alumine hydratée dans un excès d'acide sulfureux;

Pour le *bisulfite de chaux*, on dirige le gaz sulfureux dans un lait de chaux.

La préparation de ce dernier corps est de beaucoup la plus importante dans l'établissement de M. Labarre qui en produit 1,800 tonnes par an à la concentration de 11 à 12 degrés Baumé.

Il est employé dans la décoloration des jus sucrés, dans la préparation de la cellulose, des pâtes de bois, de paille, etc., destinés à la fabrication du papier, dans la draperie, pour le nettoyage en tonneaux. On s'en sert également pour empêcher le cidre de noircir et pour conserver les viandes. Le bisulfite d'alumine est surtout employé dans les colonies pour la décoloration des jus sucrés.

CHAPITRE IV.

SULFURE DE CARBONE ET SULFOCARBONATE.

Le sulfure de carbone se prépare en faisant passer des vapeurs de soufre sur du charbon incandescent. Il se forme à cette température élevée un composé qui distille et que l'on recueille.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Cette fabrication, paraissant au premier abord des plus simples, présentait cependant de sérieuses difficultés et a mis un certain nombre d'années pour arriver au degré de perfectionnement où elle est aujourd'hui.

Cela tient en grande partie aux questions de détail qu'elle comporte et qui doivent être étudiées avec beaucoup de soin pour éviter des accidents graves.

Le sulfure de carbone forme en effet avec l'oxygène un mélange détonant très violent, et l'explosion est accompagnée de la production de gaz délétère. Aussi doit-on procéder avec grande attention tant pour la disposition des appareils que pour leur conduite.

En Angleterre, cette fabrication a été étudiée par M. Ign. Singer d'une façon à peu près complète. Voici la description des appareils qu'il emploie :

Une cornue en fonte placée à l'intérieur d'un fourneau porte sur son couvercle deux tubulures épaisses et larges. L'une d'elles est munie d'un tube de dégagement traversant le plafond du fourneau et fermée d'une valve. Quand on veut introduire le charbon, on fait d'abord évacuer par ce tube les gaz délétères, on referme la valve et par l'autre tubulure on introduit la charge.

Un tube incliné de bas en haut et placé à côté de la tubulure par laquelle on fait la charge sert à l'évacuation du sulfure de carbone; pour éviter que le soufre qui s'y condense, en retombant dans la cornue, ne refroidisse la couche superficielle de charbon incandescent, on le prolonge par un tube en grès jusqu'à l'intérieur de la masse.

Enfin au bas de la cornue se trouve un tube incliné légèrement de bas en haut qui traverse la paroi du fourneau et se rend dans une chambre munie d'une porte. On maintient ce tube fermé pendant l'opération; il sert au passage des cendres qu'on retire une fois par semaine et aussi à l'introduction du soufre fondu qui s'écoule d'une chaudière en fonte chauffée par les gaz perdus.

Le sulfure de carbone volatilisé se rend dans un premier vase où se dépose en majeure partie le soufre entraîné, puis arrive au condenseur suivi d'un récipient partiellement rempli d'eau; les gaz non condensables sont évacués après passage dans une série de colonnes renfermant, la première de l'huile végétale destinée à absorber les vapeurs de sulfure de carbone non condensées, la seconde un mélange de chaux et d'oxyde de fer pour absorber l'hydrogène sulfuré.

Pour retirer le soufre du vase placé à la suite du four, on isole ce récipient du reste de l'appareil.

En France, c'est la maison Deiss, de Marseille, qui tient la tête de cette industrie, créée pour ainsi dire par elle en perfectionnant et rendant pratique l'appareil de Peroncel.

Ainsi, les rendements, qui étaient en 1878 de 88 p. 100 de soufre, sont-ils montés en 1889 à 102 p. 100, et la production, qui était de 2,000 tonnes, est-elle arrivée à 6,000 tonnes.

Les perfectionnements apportés dans les appareils ont porté sur la forme et l'éta-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

blissement des cornues pour éviter les pertes de gaz, faciliter l'introduction du soufre et du charbon, et aussi sur des dispositions spéciales pour retirer le soufre non combiné entraîné par le courant gazeux.

Dans ces dernières années, les études ont été surtout poussées vers l'utilisation des gaz incondensables qui sont constitués en bonne partie par de l'hydrogène sulfuré.

Ce gaz est brûlé à l'aide d'un brûleur analogue aux becs Bunsen, avec la quantité d'oxygène convenable pour produire de l'acide sulfureux que l'on transforme dans des chambres de plomb en acide sulfurique. Ces gaz se prêtent très bien à cette opération, car ils renferment jusqu'à 30 p. 100 d'hydrogène sulfuré. M. Deiss a produit ainsi dans une année 500 tonnes d'acide sulfurique d'une grande pureté.

Une autre utilisation de l'hydrogène sulfuré consiste à l'absorber à la sortie des colonnes, alors qu'il est encore mélangé à un peu de sulfure de carbone, par une solution de potasse. On obtient du sulfocarbonate de potasse très pur qui est employé pour le traitement des vignes contre le phylloxéra.

Plusieurs maisons françaises fabriquent également du sulfure de carbone, mais leurs productions réunies sont bien inférieures à la précédente; elles ne livrent pas plus de 2,600 tonnes. C'est donc en réalité 8,000 à 9,000 tonnes que cette industrie met sur le marché.

Nous devons signaler les progrès faits dans l'usine de M. Hérubel, au Petit-Quevilly, près Rouen, qui fabrique seulement 400,000 kilogrammes par an, mais paraît le faire dans d'excellentes conditions.

M. Hérubel prétend être arrivé par un tour de main à éviter la production d'hydrogène sulfuré. Cette manière de conduire l'opération facilite la condensation du sulfure de carbone et évite la complication de l'utilisation de gaz résiduaires.

Le grand développement de la fabrication de ce produit depuis l'Exposition de 1878 est dû à son emploi de plus en plus important dans l'extraction des corps gras, dans la vulcanisation du caoutchouc et dans la préparation des sulfocarbonates alcalins pour la destruction du phylloxéra.

En raison de ces utilisations, plusieurs industriels ont cherché à préparer des corps permettant d'obtenir des solutions très riches en sulfure de carbone et transportables sans danger; nous avons vu dans la vitrine de M. Noël, de Noyon, un produit de ce genre. C'est un savon trisulfuré fabriqué avec la suintine qui, en dissolution même très étendue dans l'eau (10 à 12 p. 100), jouit de la propriété de retenir facilement jusque 40 p. 100 de sulfure de carbone.

On peut ensuite le mêler à toute proportion à l'eau; c'est donc un insecticide très puissant qui peut être allié en dissolution au pétrole ou au phosphore.

Le sulfure de carbone brut est coloré et contient environ 6 p. 100 de soufre entraîné; on retire facilement par une rectification ce soufre qui chez M. Deiss est remployé dans la fabrication.

Pour arriver à une purification complète et débarrasser le sulfure de carbone en

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

particulier de l'hydrogène sulfuré et des autres gaz qui sont absorbés pendant la condensation, la simple distillation n'est pas suffisante; voici un procédé qui a été indiqué par M. Ign. Singer :

Un vase cylindrique de 1 m. 80 de hauteur et de 0 m. 90 de diamètre est muni à sa partie inférieure d'un serpentin en plomb percé de trous. Le vase est rempli au tiers de sulfure de carbone à épurer. On fait arriver à l'aide d'une pompe dans le serpentin de l'eau de chaux qui, en raison de sa moindre densité, traverse le sulfure de carbone et vient surnager en se combinant à l'hydrogène sulfuré dissous. On continue le lavage jusqu'à ce que l'eau de chaux s'écoule claire. Le sulfure de carbone est alors versé dans un alambic, additionné de 1 p. 100 d'huile à bas prix et couvert d'une couche de 3 centimètres d'eau dans laquelle on ajoute de l'acétate de plomb. On fait distiller au bain-marie et on recueille ainsi un produit très pur.

Nous devons signaler, à propos de la préparation du sulfure de carbone, un appareil imaginé par M. Labois pour extraire de la pyrite le soufre destiné à la fabrication du sulfure de carbone.

Cet appareil consiste en une cornue chauffée dans laquelle on met un mélange de charbon de bois et de pyrite en morceaux. Les vapeurs passent dans un tuyau chauffé où les réactions s'achèvent et viennent se condenser dans les appareils ordinaires. Quand la pyrite a perdu le soufre qu'elle peut dégager, on la porte dans un four où se termine la combustion qui dégage de l'acide sulfureux.

CHAPITRE V.

EAU OXYGÉNÉE.

C'est vers 1870 que l'on commença en Angleterre les premiers essais de l'eau oxygénée comme décolorant. C'était alors un produit de laboratoire d'un prix très élevé qui atteignait 12 fr. 50 le kilogramme. Ce prix tenait en grande partie à l'exagération de celui de la matière première, le bioxyde de barium, qui valait à cette époque 18 francs le kilogramme.

En France, les études de Tessié du Motay en 1873 sur la préparation économique du bioxyde de barium pour fabriquer l'oxygène doivent être considérées comme ayant fait faire dans notre pays un pas énorme à cette question.

Aussi, quand on entrevit la possibilité de blanchir les os et l'ivoire, quand la question du blanchiment des plumes fut résolue par MM. Viol et Duflot, quand enfin M. Pelgrain réussit à blanchir la laine, des usines se créèrent en France.

Jusqu'à 1880, cette industrie n'existait pour ainsi dire pas dans notre pays; on fabriquait dans de petits ateliers, à l'aide du bioxyde de barium venant d'Allemagne, des eaux oxygénées que l'on trouvait chez les droguistes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

A cette époque se fondèrent deux usines : celles de M. Porlier, au Perreux, et celle de M. Pelgrain, à Montreuil-sous-Bois. Après des développements successifs, elles sont arrivées à produire :

La première, 15,000 à 18,000 kilogrammes par mois;

La seconde, réunie en 1886 à l'usine de Saint-Félix sous la raison sociale *Compagnie française de produits oxygénés,* 25,000 à 30,000 kilogrammes par mois.

Le prix de vente a considérablement baissé; il est maintenant de 0 fr. 50 à 0 fr. 60 le kilogramme pour des eaux oxygénées de 10 à 12 volumes.

L'importante réduction dans le prix de revient tient à ce que ces industriels fabriquent eux-mêmes leurs matières premières et qu'ils ne sont plus tributaires de l'étranger, de l'Allemagne en particulier.

Dans leurs établissements, la fabrication du bioxyde de barium s'est même développée plus rapidement que celle de l'eau oxygénée; cela tient à ce qu'ils livrent ce produit à des industries variées fabriquant elles-mêmes les eaux dont elles ont besoin.

Chez M. Porlier, la fabrication du bioxyde de barium atteint de 15,000 à 20,000 kilogrammes par mois, et à la Société des produits oxygénés de 5,000 à 10,000 kilogrammes.

Cette dernière société s'est attachée d'une façon toute particulière à l'utilisation des sous-produits de la fabrication; aussi livre-t-elle à la consommation une quantité de blanc fixe variant de 10,000 à 12,000 kilogrammes par mois.

Le bioxyde de barium produit dans ces conditions est descendu au prix de 1 fr. 50 le kilogramme.

La maison Chauvel exposait aussi des eaux oxygénées; elle emploie le bioxyde d'Allemagne qu'elle paye 1 fr. 50 le kilogramme et produit par mois de 8,000 à 10,000 kilogrammes.

En résumé, la production mensuelle pour les trois exposants de la classe 45 est de 50,000 à 60,000 kilogrammes d'eau oxygénée.

Préparation du bioxyde de barium. — La préparation du bioxyde de barium se fait généralement en partant du nitrate de baryte, obtenu lui-même par l'action de l'acide nitrique sur le carbonate de baryte que l'on trouve dans la nature.

Voici comment on opère dans l'usine de M. Porlier :

Le nitrate de baryte est fondu dans un four spécial muni d'une cornue en terre réfractaire; à cet effet, il est placé dans des boîtes carrées de faible hauteur; on évite la décrépitation et on a de petits pains de 0 m. 10 sans boursouflures.

Les morceaux sont introduits dans des tubes en fonte portés au rouge sombre et traversés par de l'air légèrement humide; en avant, on met un peu de chaux pour purifier cet air. L'extrémité du tube débouche dans une cheminée dont le tirage suffit pour assurer l'appel. L'opération dure six heures et donne du bioxyde industriel à 95 p. 100.

On perd l'acide nitrique; il serait facile de le recueillir.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La Société des produits oxygénés prépare elle-même le nitrate de baryte et possède des fours spéciaux lui permettant de fabriquer du bioxyde à 90 p. 100.

Eau oxygénée. — Pour préparer l'eau oxygénée, on traite le bioxyde de barium finement broyé et délayé dans l'eau par un acide.

Dans les préparations de laboratoire, on se servait autrefois de l'acide chlorhydrique; c'est encore ainsi qu'opère M. Chauvel.

Actuellement, on emploie plus généralement les acides fluorhydrique et phosphorique. M. Porlier a adopté le premier de ces acides. La Société des produits oxygénés, tout en donnant la préférence à l'acide phosphorique, utilise également, suivant les cas, les acides chlorhydrique, fluorhydrique et même l'acide sulfurique, suffisamment étendu, auquel on ajoute peu à peu la bouillie de bioxyde de barium.

Pendant la réaction, la température doit être maintenue au-dessous de 15 à 16 degrés, et il y a intérêt à se tenir vers 10 degrés.

Si l'on opère avec l'acide chlorhydrique, on ajoute, vers la fin, un peu d'acide phosphorique pour avoir plus de stabilité du produit.

Quand le mélange est suffisamment neutre, on décante la liqueur claire, on lave le précipité avec de l'eau pure ou avec les eaux de lavage provenant d'opérations précédentes, et l'on réunit ces liquides à la première liqueur en quantité telle qu'on obtienne des eaux à 10 ou 12 volumes, c'est-à-dire contenant 3 p. 100 d'eau oxygénée.

Les résidus, quand on se sert des acides phosphorique et fluorhydrique, sont traités pour régénérer ces acides, et l'on obtient finalement du sulfate de baryte impur qu'on traite pour en faire du blanc fixe.

L'acide régénéré doit être purifié avec grand soin avant le remploi. Dans les établissements de la Société des produits chimiques du Nord, on est arrivé à fabriquer de l'eau oxygénée à 12 volumes, en faisant agir l'acide carbonique sous pression sur le bioxyde de barium délayé dans l'eau. Le produit renferme un peu de bicarbonate de baryte et, pour lui donner de la stabilité, on y ajoute un peu d'acide phosphorique, jusqu'à le rendre légèrement acide. Nous avons sommairement indiqué plus haut à la suite de quels essais la fabrication de l'eau oxygénée s'est développée en France; nous devons signaler également le grand avenir que l'on entrevoyait en Angleterre pour ce produit que quelques industriels espéraient pouvoir substituer au chlore.

C'est en vue de cette substitution, qui n'a pas, d'ailleurs, pu se réaliser, que M. Mond avait étudié le procédé suivant :

On introduisait dans un four des blocs de carbonate de baryte, de goudron et de houille menue; en chauffant à 1,200 degrés, on obtenait de la baryte qui, après défournement, se transformait sous l'influence de l'air vers 500 degrés en bioxyde. Ce bioxyde, traité à froid sous pression par l'eau et l'acide carbonique, donnait du carbonate de baryte et de l'eau oxygénée.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le carbonate était repris pour une opération suivante.

L'eau oxygénée, additionnée d'un lait de chaux, formait du bioxyde de calcium facilement transportable, que les blanchisseurs auraient traité par un acide pour régénérer le produit décolorant.

L'eau oxygénée est préparée souvent en vue de l'application qu'elle doit recevoir; on livre différentes marques pour l'ivoire, la laine, les cheveux, la plume, les os, la médecine.

L'eau industrielle est livrée à 10/12 volumes, l'eau médicinale à 15/20 volumes.

Pour blanchir l'ivoire, on plonge les objets dans une solution légèrement acide, et on les y laisse jusqu'à ce qu'on ait le blanc voulu.

Pour la plume, on la lave, la savonne, puis on la met dans un bain à 10/12 volumes additionné de 1 à 2 p. 100 d'ammoniaque; pour la blanchir complètement, un second bain est nécessaire.

Pour les os, la Société des produits oxygénés a exposé un appareil permettant le dégraissage préalable par la vapeur de benzine sans dépense sensible en raison de la récupération de ce produit. Cette opération a permis de développer considérablement l'emploi de l'eau oxygénée pour le blanchiment des os, qui jusqu'alors n'avait pas réussi, les matières grasses empêchant l'action complète de cet agent décolorant.

On a vu ainsi se produire successivement les applications au blanchiment des soies, du lin, de la paille, du rotin, des éponges, de la laine, des feutres épais, des bois, etc., et quand on compare les résultats ainsi obtenus avec ceux que donnait le soufre, on ne peut méconnaître la supériorité de l'eau oxygénée.

Nous devons indiquer, en terminant, l'étude faite en France par deux sommités médicales, les docteurs Péan et Baldy, qui, dans des opérations chirurgicales, ont employé avec succès l'eau oxygénée comme désinfectant des plaies.

Dans la thérapeutique, elle produit des résultats remarquables pour le traitement des maladies contagieuses, des maladies de la peau, de la gorge et le diabète. L'usage en a été introduit dans plusieurs hôpitaux.

Pour ces applications médicales, on doit employer un produit riche, parfaitement neutre et d'une très grande stabilité.

CHAPITRE VI.

INDUSTRIE DU PHOSPHORE.

L'industrie du phosphore était représentée à la classe 45 par la maison Coignet et Cie. Cette société est restée pendant longtemps la seule en France à fabriquer ce produit et, aujourd'hui, elle en livre annuellement 120,000 kilogrammes représentant les deux tiers de la production française.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les procédés employés par MM. Coignet sont des plus perfectionnés; nous donnons à ce sujet les renseignements que M. de Bonnard, membre du jury, a fournis.

Les os, matière première employée exclusivement, sont traités par deux méthodes différentes :

1° A l'autoclave, ce qui permet de retirer en premier lieu la gélatine;

2° Par acidulation à l'acide muriatique, procédé dans lequel on retire la matière minérale pour laisser l'osséine d'où la gélatine sera extraite ultérieurement.

Dans le premier, on a obtenu les meilleurs résultats en réduisant, autant que possible, la température, tout en ayant une forte pression.

Dans le second, on a essayé de substituer l'acide carbonique sous pression à l'acide muriatique. Quelle que soit la marche suivie, on arrive finalement à une liqueur muriatique diluée renfermant le phosphate de chaux dissous.

Cette liqueur est traitée par un lait de chaux étendu, et pour obtenir tout le phosphate à l'état bicalcique, on opère en liqueur acide. Après précipitation, les liqueurs restent en circulation pour les opérations suivantes.

Le phosphate bicalcique recueilli sert de matière première pour la préparation du phosphore.

Jusqu'à ces dernières années, on le traitait par de l'acide sulfurique étendu et on réduisait par le charbon. Aujourd'hui, on pousse l'action de l'acide sulfurique plus loin; on fait de l'acide phosphorique ne contenant pas plus de 2 p. 100 de chaux. On le concentre à 60 degrés et on le mélange avec du charbon de bois en excès.

La pâte séchée à l'air libre d'abord, puis dans un four à sole, est introduite sous forme de briquettes dans les cornues de réduction.

Les rendements obtenus dans ces conditions sont, paraît-il, aussi satisfaisants que ceux des meilleures fabriques anglaises.

La maison Coignet exposait du phosphure de cuivre qui rend des services dans la fabrication des bronzes phosphoreux. Ce produit de composition chimique bien définie (il renferme 1 équivalent de phosphore pour 7 de cuivre) permet aux fondeurs de titrer exactement leurs bronzes.

On le prépare en faisant agir pendant six à huit heures des vapeurs de phosphore sur du cuivre en morceaux placé dans une cornue verticale, maintenue au rouge sombre. La fabrication de ce produit atteint, dans les usines Coignet, 5,000 kilogrammes par mois.

CHAPITRE VII.

ALUN ET SULFATE D'ALUMINE.

Dans son rapport sur l'Exposition de 1878, M. Troost a fait ressortir les progrès réalisés dans la fabrication de l'alun et du sulfate d'alumine.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il signalait la découverte de la bauxite à Villeveyrac, dans l'Hérault, et de l'alunite à Madriat, dans le Puy-de-Dôme; nous reviendrons sur ces exploitations qui ont fourni, dans ces dix années, une partie assez importante des matières premières employées à la fabrication des sels à base d'alumine.

Cette industrie était représentée dans la classe 45 par MM. Pommier et Cie, de Gennevilliers; par la maison Noël, de Noyon, et enfin par la maison Marguerite-Delacharlonny, d'Urcel (Aisne).

La maison Pommier avait déjà exposé des produits remarqués en 1878. De création très ancienne, car elle remonte à 1835, elle a étudié, vers 1850, la fabrication du sulfate d'alumine neutre pour remplacer l'alun.

Après avoir employé les kaolins, puis la bauxite, cette maison travaille aujourd'hui avec l'alunite.

Elle s'est rendue, en 1879, propriétaire des mines de Madriat; la production de cette exploitation étant insuffisante, elle s'est alimentée dans ces dernières années à la Tolfa. Elle livre, annuellement, environ :

1,000 tonnes d'alun;

3,000 tonnes de sulfate d'alumine.

La maison Noël, de Noyon, bien que de création plus récente, a exposé également des produits de très belle qualité; pour sa fabrication, elle emploie presque exclusivement l'alunite de la Tolfa. Elle livre, par an, à la consommation :

800 tonnes d'alun;

1,200 tonnes de sulfate d'alumine.

Ces deux maisons fabriquent une série de sels d'alumine que nous indiquerons plus loin.

La maison Marguerite-Delacharlonny utilise les schistes de Picardie; sa production d'alun ou de sels d'alumine est donc liée avec celle de sulfate de fer.

Cette maison met annuellement sur le marché une quantité de 1,400 à 1,500 tonnes d'alun.

MATIÈRES PREMIÈRES.

On paraît avoir à peu près renoncé aujourd'hui à l'emploi du kaolin pour le remplacer par des matières plus riches en alumine. Parmi ces dernières, nous devons citer, en premier lieu, la bauxite.

Bauxite. — La bauxite avait été signalée en 1821 par Berthier, aux Baux, dans les Bouches-du-Rhône. Dans les vingt dernières années, elle a été découverte dans l'Hérault. Aux environs de la station de Villeveyrac, on rencontre une série de marnes de colorations variées, rouges, bleuâtres, violettes, qui constitue l'étage garumnien. Ces marnes recouvrent immédiatement la bauxite, qui repose sur le terrain oxfordien constitué par du calcaire compact de couleur grise.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les affleurements de bauxite existent sur une longueur de 9 kilomètres; on les rencontre le long de la voie ferrée de Paulhan à Montpellier.

D'après M. de Rouvelle, professeur à Montpellier, cette matière aurait une origine geysérienne. L'alumine, amenée en abondance par des sources chaudes, se serait déposée vers une époque probablement contemporaine des étages inférieurs du terrain crétacé.

Après la formation du dépôt alumineux, les autres matières restant en dissolution se seraient mélangées peu à peu à l'alumine pour donner les marnes, et enfin, l'argile diminuant de plus en plus, on arrive aux calcaires pisolithiques.

La teneur en fer de la bauxite est variable; elle s'accuse dans le minerai par les différences de coloration variant du blanc au rouge foncé; dans la première, elle ne s'élève guère à plus de 1 p. 100. Certains échantillons blancs renferment à l'intérieur des veinules rouges, mais généralement il n'en est pas ainsi, et la séparation du blanc au rouge est assez nette.

L'exploitation des gisements de Villeveyrac ne présente rien de remarquable; elle se pratique sans règles bien définies.

Les matières extraites sont triées à la main et réparties en trois qualités :

1° La bauxite blanche;

2° La bauxite rose;

3° La bauxite rouge.

Dans les livraisons aux fabricants d'alun, on assure, en général, une teneur de 60 p. 100 d'alumine; on fait donc des mélanges des trois qualités pour arriver aux garanties des marchés; voici une analyse des différents types :

	BLANCHE.	ROSE.	ROUGE.
Silice	8.30	10.20	15.00
Alumine	75.70	52.50	35.30
Peroxyde de fer	1.90	24.60	37.90
Chaux	0.30	0.35	0.38
Magnésie	0.18	0.27	0.36
Perte de calcination	13.50	12.00	11.00
TOTAUX	99.88	99.92	99.94

Alunite. — Les mines les plus importantes d'alunite sont en Italie, à la Tolfa près de Civita-Vecchia, elles sont exploitées depuis de longues années. L'alunite s'y trouve au milieu de schistes argileux rougeâtres; on explique sa formation par la décomposition des roches volcaniques en présence de l'hydrogène sulfuré se dégageant de la terre. On la rencontre associée à de la silice ou à des composés siliceux pour former

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

une roche spéciale désignée sous le nom de *roche d'alun;* c'est elle qu'on rencontre le plus dans l'exploitation.

L'alunite renferme :

Acide sulfurique	35 à 37 p. 100.
Potasse	10 à 12
Alumine	35 à 39
Pas de silice.	

La pierre d'alun renferme des quantités de silice et d'alumine très variables suivant son degré de pureté.

Mine de Madriat. — Le gisement d'alunite de Madriat se trouve au sud-est du massif des montagnes du Mont-Dore, à l'extrémité des plaines de la Limagne d'Auvergne.

Situé à 6 kilomètres au sud-ouest de la petite ville de Saint-Germain-Lembron, arrondissement d'Issoire, il est éloigné de 7 à 8 kilomètres de la gare de Breuil, ligne de Clermont à Arvant.

La plaine de la Limagne d'Auvergne est recouverte, sur une bonne partie de son étendue, par les terrains tertiaires qui se développent depuis le bassin houiller de Brassac jusqu'au bassin houiller de Bert (Allier), où ils se confondent avec le terrain tertiaire de la vallée de la Loire pour recouvrir sur une grande superficie les départements de l'Allier et de Saône-et-Loire.

Classés dans le tertiaire moyen, ces terrains reposent directement sur ceux de cristallisation qui constituent l'ancien sol de ces contrées.

Le gisement se trouve à l'extrémité sud de cette formation et non loin des roches granitiques.

La plaine de Lembron et les montagnes qui l'entourent forment une vaste cuvette qui semble avoir été creusée dans les assises du terrain tertiaire par voie d'érosions puissantes, assez intenses pour avoir dénudé complètement les roches granitiques sur de grandes étendues, ainsi qu'on peut le constater sur le territoire de la concession de Madriat.

La puissance du dépôt tertiaire a dû être supérieure à 200 mètres, mais en approchant des granits elle diminue beaucoup, sans doute par suite des érosions qui ont mis à jour le terrain à alunite, d'une épaisseur de 5 mètres environ, composé de marnes argileuses empâtant de nombreux grains de quartz, le tout fortement coloré en rouge par du minerai de fer. Ce minerai pourrait appartenir à l'assise elle-même, mais semble plutôt amené là par le lavage d'un banc ferrugineux supérieur dont on trouve les vestiges.

L'alunite se présente sous forme de chapelets; elle est disséminée dans la masse des terrains marneux rouges avec lesquels elle contraste par sa blancheur. Les lentilles

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dont le grand axe se rapproche de la verticale ont des dimensions variables; parfois elles atteignent 2 à 3 mètres de hauteur sur 1 mètre d'épaisseur suivant le petit axe. Dans d'autres cas, elles sont très petites et leur nombre augmente considérablement; il en résulte un mélange qui exige un triage.

Souvent les infiltrations ferrugineuses ont pénétré le minerai et à la base de l'assise il existe des parties fortement siliceuses.

L'exploitation se faisait au moyen de galeries de 2 mètres de hauteur sur 0 m. 80 de largeur pratiquées dans la masse.

L'alunite que l'on retire varie beaucoup de qualité ainsi que nous venons de le dire; elle présente un aspect variant de la farine à celui de la brique rouge pilée.

La plus blanche est la plus pure; les variétés rouges renferment relativement peu de potasse et d'acide sulfurique, comme le montrent les deux analyses suivantes :

	Alunite.	Argile.
Potasse	8.60	1.10
Alumine et oxyde de fer	38.30	39.30
Chaux	1.40	2.10
Silice	8.60	45.80
Acide sulfurique	31.30	1.70
Eau	11.60	9.30
Total	99.80	99.30

Schistes alumineux. — Dans les formations carbonifères, on rencontre des schistes chargés d'argile de colorations foncées; ils renferment du sulfure de fer, de l'alumine, de l'acide sulfurique, du protoxyde de fer et des matières charbonneuses mélangées à des matières organiques.

En Picardie, ils constituent la matière première d'une fabrication d'alun pouvant s'élever à 4,000 ou 5,000 tonnes.

Ce sont ces schistes que la maison Marguerite-Delacharlonny exploite à Urcel suivant la méthode de traitement que nous indiquerons plus loin.

SULFATE D'ALUMINE.

Fabrication par la bauxite. — La bauxite, après pulvérisation, est traitée par l'acide sulfurique à 53 degrés. On laisse déposer, et après décantation le liquide, qui marque 25 à 30 degrés Baumé, est concentré à 48 degrés puis coulé en plaques. On obtient ainsi des sulfates de 12 à 15 p. 100 d'alumine.

On prépare aussi pour certains usages du sulfate à 18 p. 100 d'alumine, mais ce produit n'est fabriqué qu'exceptionnellement.

Quand on veut un produit exempt de fer, on étend d'eau dans des cuves en bois la dissolution décantée et on la traite par du cyanoferrure de potassium ajouté par petites

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

quantités jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Après un repos de quelques jours, le dépôt s'est réuni, le liquide clair est décanté, concentré et donne un sulfate d'alumine très blanc. Le précipité, bleu de Prusse, n'est retiré qu'après un certain nombre d'opérations dans la même cuve; lavé et pressé, il peut être livré aux fabricants de papiers pour colorer les pâtes communes.

Cette purification du sulfate d'alumine est une opération très délicate.

Un autre procédé pratiqué dans l'usine de la Société des produits alumineux du Midi permet d'offrir au commerce un produit de très belle apparence. Il consiste à traiter la dissolution par du zinc qui ramène le fer au minimum et le masque pour ainsi dire, mais sans arriver à le précipiter comme l'annonçait le brevet Laur. On obtient en réalité un sulfate d'alumine plus beau que le sulfate ordinaire, mais le fer s'y retrouve entièrement au minimum et de plus on y constate un peu de zinc.

Pour obtenir l'alun de potasse avec la bauxite, on ajoute en proportion voulue, à la dissolution décantée à 30 degrés et amenée à l'ébullition, du sulfate de potasse ou cristallisant. Après dissolution complète, on coule dans un grand bassin plus profond où se fait une première cristallisation. Les cristaux lavés avec des eaux mères sont ensuite refondus et coulés en blocs pour donner l'alun marchand.

Ces fabrications par la bauxite, qui avaient pris un certain développement avant l'importation de l'alunite d'Italie, sont actuellement très réduites. La Société des produits alumineux du Midi, à l'Oseraie (Vaucluse), a maintenu seule sa production complète avec ce minerai, ce qui s'explique par ce fait que ses administrateurs sont précisément les propriétaires des gisements de Villeveyrac. Mais les fabricants qui avaient exposé ont tous abandonné l'emploi de cette matière première et prennent l'alunite, qui permet de faire de premier jet, d'une part, du sulfate d'alumine et, de l'autre, de l'alun avec le cristallisant qu'elle contient.

Nous allons donner quelques renseignements sur ce traitement appliqué aux alunites de Madriat, dont l'exploitation a dû cesser aussi devant les prix pratiqués par la Tolfa.

Fabrication par l'alunite de France. — Après une fine pulvérisation, l'alunite est soumise à la calcination au rouge sombre dans un four à réverbère. Retirée dans un bassin en plomb, on ajoute, sans la laisser refroidir, de l'acide sulfurique à 53 degrés, préalablement chauffé. Le mélange est vigoureusement brassé.

Quand la masse a durci, on la découpe par pains qu'on soumet pendant quelques heures à une température modérée dans un séchoir à wagons pour compléter la réaction.

A la sortie du séchoir, ces pains restent en tas jusqu'à ce qu'ils se délitent; puis ils sont lessivés dans une chaudière chauffée à la vapeur. Les dissolutions obtenues sont maintenues de 60 à 70 degrés de température pour faciliter le dépôt. On décante quand elles sont claires et on a ensemble l'alun et le sulfate d'alumine.

Cette liqueur concentrée à 30 degrés Baumé est envoyée dans des cristallisoirs où

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'alun se sépare. Le sulfate d'alumine restant dissous est concentré et coulé en plaques comme il a été dit à propos de la fabrication par la bauxite.

Les cristaux d'alun sont très petits et colorés; on les refond et après dépôt on coule la dissolution amenée à 30 degrés Baumé dans des bacs de 2,000 litres environ. Au bout de douze à quatorze jours, la deuxième cristallisation est faite, on écoule les eaux mères et on obtient l'alun commercial à 9 p. 100 d'alumine.

Pour l'avoir épuré, c'est-à-dire exempt de fer, on le soumet à une troisième cristallisation. Les liqueurs obtenues dans ces diverses opérations ne déposent pas toujours facilement et l'on est obligé de recourir à un collage pour faciliter le dépôt.

On obtenait à l'usine de la Compagnie de Saint-Gobain, à Lyon-Perrache, avec l'alunite de Madriat, 62 kilogrammes d'alun et 140 à 150 kilogrammes de sulfate d'alumine pour 100 kilogrammes de minerai.

Les résultats sont meilleurs avec l'alunite d'Italie.

Quelques producteurs, n'ayant pas une vente suffisante de sulfate d'alumine, sont obligés d'augmenter la proportion d'alun dans leurs fabrications; pour cela, il suffit d'ajouter à la dissolution obtenue après attaque par l'acide sulfurique la quantité voulue de sulfate de potasse.

Dans l'industrie, l'alun et le sulfate d'alumine ont à peu près les mêmes emplois : c'est généralement l'alumine qu'on recherche et ces sels ne sont demandés que parce qu'ils permettent d'avoir un produit pur exempt de fer. Les principales branches de consommation sont le collage des papiers et la préparation des cuirs.

Actuellement on emploie dans la plupart des fabriques françaises l'alunite de la Tolfa, ce qui nous rend tributaires de l'Italie.

La Société de l'alun romain a créé près de Rouen une usine pour traiter elle-même ses minerais dans le but d'éviter les frais de douane qui frappent le produit manufacturé et non la matière première. Elle a en outre l'avantage de transporter des poids moins considérables et d'obtenir à des prix inférieurs l'acide sulfurique employé.

Par cette concurrence elle a amené la plupart des producteurs d'alun à abandonner l'emploi des matières premières de notre pays et leur imposer son minerai en leur faisant la concession de mettre sur le marché des quantités de produits fabriqués moins importantes.

Si la fabrication de l'alun est nettement plus avantageuse avec l'alunite, on ne peut en dire autant pour le sulfate d'alumine et, quand on livrera ce dernier produit plus pur à l'industrie, les consommateurs se rendront compte de l'avantage qu'ils ont à l'employer. Pour cette production, la supériorité de la bauxite s'affirmera sans doute et nos ressources minérales intérieures, assez mal utilisées en ce moment, pourront largement suffire aux besoins.

Alumine et sels d'alumine. — La production des sels d'alumine est basée sur celle de l'alumine hydratée obtenue en traitant l'aluminate de soude par l'acide carbonique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On prépare l'aluminate de soude le plus souvent en mélangeant à sec la bauxite en poudre avec du carbonate de soude en proportions variables suivant la richesse du minerai employé. On ajoute de l'eau pour faire une pâte qui, après une légère dessiccation, est passée au four à réverbère. Quand le dégagement d'acide carbonique a cessé, on retire la matière et on la lessive.

Pour le cas où l'on ne veut pas faire d'alumine hydratée, on ne cherche pas à obtenir de liqueurs fortes et l'on emploie un lessivage quelconque ne donnant pas des eaux à plus de 16 degrés. Si au contraire on veut faire de l'aluminate de soude solide, on doit employer un filtre spécial pour avoir des lessives aussi riches que possible; elles sont évaporées jusqu'à ce que la masse devienne solide et l'on achève de dessécher dans un four à réverbère.

Les dissolutions d'aluminate de soude traitées par l'acide carbonique donnent l'alumine hydratée avec laquelle on prépare des nitrates, bisulfites, acétates d'alumine employés pour le mordançage ou l'imperméabilisation, de l'oxalate d'alumine employé pour la fabrication de l'encre, du chlorhydrate d'alumine employé pour l'épaillage des laines, etc.

MM. Pommier nous ont signalé cette dernière application faite dans les établissements de M. Joly, à Elbeuf.

La laine est chargée de parties végétales qui passent au tissage et ne prennent pas la couleur. Après la teinture, le tissu devait donc être examiné par des ouvrières qui enlevaient une à une les fibres non teintes.

Cette main-d'œuvre est supprimée et remplacée par le trempage du tissu dans un bain de chlorhydrate d'alumine à 50 degrés Baumé, chauffé à 120 degrés. A cette température, le chlorhydrate carbonise les fibres végétales sans altérer les nuances ni la fibre animale. En secouant l'étoffe, les parties carbonisées disparaissent. Un autre procédé pour obtenir l'aluminate de soude consiste à traiter dans un four un mélange de bauxite rouge, de sulfate de soude et de charbon; c'est le procédé adopté par l'usine de Salindres pour fabriquer l'alumine hydratée qui sert à préparer du chlorure d'aluminium et ensuite l'aluminium.

Préparation de l'alun par les schistes. — Voici le procédé de traitement indiqué par M. Marguerite-Delacharlonny.

Les schistes alumineux employés sont mis en tas; ils contiennent une grande quantité de sulfure de fer qui, par oxydation à l'air, développe une chaleur suffisante pour provoquer l'inflammation spontanée de la masse. La décomposition des schistes se fait sous l'influence de la température produite par la combustion des matières charbonneuses qu'ils renferment.

Dans cette exposition à l'air, le sulfure de fer se transforme en sulfates de protoxyde et de peroxyde. Le dernier, en présence de l'alumine, donne du sulfate d'alumine et du sous-sulfate de peroxyde de fer insoluble. En prolongeant le séjour en tas, la propor-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tion de sel de fer peroxydé augmente, la réaction continue et l'on obtient une proportion plus élevée de sulfate d'alumine. Ce travail d'oxydation à l'air dure un an.

Les produits obtenus varient suivant la conduite de l'opération; on rencontre dans la masse :

1° A l'état soluble :

Le sulfate d'alumine, un peu de sulfate double d'alumine et de potasse, un peu de sulfate double d'alumine et d'ammoniaque, du sulfate de protoxyde et de peroxyde de fer, du sulfate de protoxyde de fer et de potasse, du sulfate de peroxyde de fer et de potasse;

2° A l'état insoluble :

Du peroxyde de fer, du sous-sulfate de fer, du sous-sulfate d'alumine, de l'alun aluminé.

Les schistes grillés sont soumis à un lessivage; on les épuise à l'eau et la dissolution marquant 11 à 13 degrés Baumé est concentrée jusqu'à 36 degrés.

On laisse déposer pour séparer les sels insolubles, puis par refroidissement on obtient l'alun préexistant à l'état de petits cristaux. Dans l'eau mère restent les autres sels solubles; on concentre à nouveau, on laisse refroidir et on a le sulfate de fer; trois cristallisations successives en donnent. La liqueur restante est un sirop de sulfate d'alumine que l'on concentre pour le couler.

On peut également l'employer pour faire avec adjonction de cristallisant tous les aluns qu'on soumet à une ou deux refontes comme dans les autres fabrications.

Le traitement dans l'usine d'Urcel paraît très bien étudié, car M. Delacharlonny annonce une production de 200 kilogrammes d'alun par tonne de schiste traité, et pour 100 kilogrammes d'alun une production de 130 à 140 kilogrammes de sulfate de fer.

M. Marguerite-Delacharlonny a breveté un procédé pour obtenir le sulfate d'alumine cristallisé. Il a reconnu que dans une liqueur contenant du sulfate d'alumine et du sulfate de fer à l'état de peroxyde, ce dernier corps ne cristallise pas.

Partant de cette observation, il peroxyde le sulfate de fer par l'acide nitrique ou par un courant d'air, et le sulfate d'alumine peut cristalliser. Il a exposé des cristaux de sulfate d'alumine à 16 équivalents d'eau obtenus par ce procédé, ainsi que du sulfate d'alumine sesquibasique à 12 équivalents d'eau.

CHAPITRE VIII.

CHROMATES ET BICHROMATES.

L'industrie du chrome n'existe pas en France, et cependant les chiffres relevés aux tableaux des importations des dix dernières années semblent indiquer qu'elle pourrait y trouver place.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les couleurs absorbent en effet une assez grande quantité de chromates et de plus, dans ces dernières années, un emploi nouveau des bichromates a été indiqué pour le tannage des peaux. Cette consommation tendra à se développer de plus en plus.

L'emploi des soles de fours métallurgiques en fer chromé mélangé à des minerais alumineux, préconisé au début par des ingénieurs français, est en grande vogue en Angleterre. Nos industriels ne paraissent pas encore y attacher l'importance qu'on lui reconnaît de l'autre côté du détroit.

Actuellement la fabrication des produits chromés, par suite de la formation d'un syndicat anglo-allemand, est concentrée en Angleterre dans les mains de trois compagnies qui ont d'un commun accord limité la production.

Deux de ces sociétés avaient envoyé à l'Exposition des produits très remarquables : la Eglingtong Chemical Company et la Stevenson, Carlile Company, toutes deux de Glasgow.

D'après les accords indiqués plus haut, elles traitent chacune 4,000 tonnes par an de minerais de chrome venant d'Asie, de Russie, de Norvège et des États-Unis et contenant de 50 à 55 p. 100 d'oxyde de chrome.

La première de ces compagnies a fondé une usine pour y mettre en pratique les procédés de tannage par les bichromates.

Elle fabrique également des briques composées de silice, d'alumine et de fer chromé, et utilise à cet effet de la bauxite découverte en Irlande.

La seconde a tout récemment présenté à la coutellerie de Sheffield un nouveau produit, le chromium, sur lequel nous reviendrons plus loin.

Fabrication. — La fabrication classique du chromate de potasse consiste à faire du chromate de chaux qu'on décompose ensuite par le carbonate de potasse. Dans ces dernières années, on a songé à remplacer la base et à produire des chromates et bichromates de soude, mais les réactions ne présentent pas le même degré de netteté que pour le chromate de potasse, aussi a-t-on cherché d'autres procédés.

Les industriels tiennent secrètes les méthodes qu'ils emploient; nous devons donc nous borner aux indications fournies par les brevets les plus récents.

M. Wood propose de mélanger le fer chromé, finement pulvérisé, et des sels de potasse avec ou sans addition de chaux, de calciner et lessiver la masse. On obtient ainsi une dissolution de chromate de potasse que l'on concentre.

Dans cette liqueur, on ajoute une quantité équivalente de sulfate de soude et on concentre à nouveau. Du sulfate de potasse cristallise, on le recueille pour servir à une opération suivante, et il reste en dissolution du chromate de soude.

Pour obtenir le bichromate, on ajoute dans la liqueur la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour fixer la moitié de la base, on évapore jusqu'à cristallisation du sulfate de soude qu'on sépare, et les eaux mères donnent par une nouvelle concentration le bichromate.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Walbec propose un autre procédé.

On calcine dans un four à réverbère avec flamme oxydante pendant huit heures le mélange suivant :

Minerai de chrome (44 p. 100 CrO^3)	6 parties.
Soude calcinée (29 p. 100 NaO,CO^2)	3
Craie	3

La matière reprise du four est lessivée à l'eau chaude, les liqueurs marquant 45 degrés Baumé sont concentrées à 52 degrés. Après refroidissement, il se dépose des cristaux de chromate de soude à 10 équivalents d'eau, qu'on sépare par essorage et qu'on dessèche à 30 degrés.

On obtient ainsi un produit ayant la composition suivante :

Chromate de soude	96.60
Sulfate de soude	0.92
Eau	1.28
Insoluble	0.40

Pour avoir le bichromate, on traite la lessive à 45 degrés Baumé par de l'acide sulfurique en excès qu'on neutralise ensuite par de la lessive jusqu'à obtenir un sel acide renfermant 72.5 d'acide chromique.

Le sulfate de soude est séparé par cristallisation, puis on évapore à sec. Le produit est pulvérisé dans des broyeurs fermés; il a la composition suivante :

Bichromate de soude	81.6
Chromate de soude	16.1
Sulfate de soude	2.2

Chromium. — Nous avons dit que la Stevenson, Carlile Company fabriquait un nouveau produit désigné sous le nom de *chromium*. C'est un alliage de fer et de chrome renfermant :

Fer	8.5
Chrome	74 à 78

Il a été découvert par M. J. Parks, l'un des intéressés de la maison.

Le procédé employé pour sa préparation a été décrit dans un brevet du 10 janvier 1888, dont nous résumons les principaux points.

On forme en premier lieu un mélange d'oxyde de chrome et de charbon qu'on obtient très intime et à un grand état de division en calcinant ensemble 5 parties de bichromate d'ammoniaque et 4 parties de sucre. Ce mélange est placé dans un creuset en graphite que l'on chauffe jusqu'à la formation de l'éponge de chromium. Cette éponge, refroidie dans le creuset au milieu de gaz réducteurs, est pulvérisée finement

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

et placée dans un creuset brasqué qu'on porte à une température aussi élevée que possible; on obtient le chromium à l'état fondu.

Ce métal a été essayé dans les aciéries de Sheffield; les premiers résultats obtenus paraissent très satisfaisants.

CHAPITRE IX.

IODE.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, la fabrication de l'iode a diminué en France depuis qu'on extrait ce corps des eaux mères du nitrate de soude.

Cette industrie était représentée dans une exposition collective par les six usines qui la pratiquent encore actuellement et dont la production annuelle est de 30,000 kilogrammes. Ces établissements, situés dans les départements du Finistère et du Morbihan, mettent en œuvre 7,500 tonnes de soude de varechs provenant de 150,000 tonnes de goémons verts récoltés sur le littoral par une nombreuse population ouvrière. Ils obtiennent, comme sous-produits de la préparation de l'iode, des chlorures de sodium et de potassium, du sulfate de potasse, de l'iodure de potassium, du brome, du bromure de potassium, et livrent à l'agriculture les résidus de cendres de varechs.

L'usine du Conquet, appartenant à M. Levasseur, fabrique 10,000 kilogrammes environ d'iode par an. Les cinq autres établissements : Carof et C^ie^, à Ploudalmézeau; Derrien, à Pont-l'Abbé (Finistère); Glaizot frères, à Aber-Wrac'h (Finistère); de Lécluse-Trévœdal, à Audierne (Finistère); Legloohec fils, se partagent le complément par parties à peu près égales.

Nous allons indiquer le mode de traitement employé dans l'usine de MM. Glaizot frères, qui est de création relativement récente (1872) et a été installée dans les meilleures conditions au point de vue de l'utilisation de la main-d'œuvre et du combustible.

Les varechs récoltés par les pêcheurs sont, après dessiccation à l'air, incinérés dans des fours sur la côte.

Les sels qu'ils contiennent agglomèrent les cendres et on obtient une soude se lessivant assez bien. La partie dissoute dans cet épuisement varie de 1/4 à 3/4 du poids et renferme des sels en proportions très variables, dont voici les limites :

Sulfate de potasse	2.40 à	43.600 p. 100.
Chlorure de potassium	0.36	35.000
Iodure de potassium	//	0.036
Chlorure de sodium	9.60	69.900
Carbonate de soude	//	16.700
Sulfate de soude	//	35.500

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les eaux du lessivage sont séparées en deux séries :

1° Eaux fortes 15 à 18 degrés Baumé contenant surtout des chlorures de potassium et de sodium;

2° Eaux faibles 8 degrés Baumé renfermant des sulfates de soude et de potasse.

Le résidu est une masse terreuse vert foncé utilisée soit dans la verrerie à bouteille, soit comme engrais; il contient en effet de l'acide phosphorique.

Les lessives faibles à 8 degrés sont évaporées à 28/30 degrés Baumé; pendant la concentration, on retire du sulfate de potasse et des cristaux de sulfate double; la liqueur mise à cristalliser donne un mélange de chlorures de potassium et de sodium qu'on isole dans un traitement ultérieur.

Les lessives fortes concentrées à 35 degrés Baumé abandonnent, dans une première cristallisation, du chlorure de sodium impur. Les eaux mères obtenues, concentrées à 45 degrés, sont mises de nouveau à cristalliser et donnent un mélange de chlorure de sodium et de potassium. Enfin les nouvelles eaux mères retirées après cette seconde opération sont concentrées à 55 degrés Baumé et sont traitées par l'acide sulfurique pour en extraire l'iode.

Les sulfites, sulfures, hyposulfites sont décomposés avec dégagement d'hydrogène sulfuré, d'acide sulfureux et dépôt de soufre. Les liquides obtenus sont envoyés sur des tours en grès traversées par un courant de chlore. On conduit l'opération très lentement, l'iode se rassemble au bas de la colonne. On limite l'action du chlore, car en la prolongeant le brome se séparerait également.

L'iode est recueilli, lavé, sublimé et condensé dans des poteries.

Les eaux mères, après séparation de l'iode, sont mélangées avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique et chauffées au bain de sable. Tout le brome se dégage et on le recueille sous une couche d'acide sulfurique dans un récipient refroidi.

On fait les iodure et bromure en traitant directement l'iode ou le brome par la potasse.

Dans cette usine, on a essayé un procédé breveté que signalait M. Glaizot en 1878. On distillait en vase clos les plantes marines pour recueillir les sels ammoniacaux, le goudron, etc. Cette distillation avait lieu en présence d'un courant d'oxyde de carbone produit par la combustion même des varechs.

Ce procédé n'ayant pas donné les résultats qu'on espérait a été abandonné. MM Glaizot frères avaient du reste dans ce cas à lutter contre les coutumes des habitants des côtes qui, récoltant les goémons, préfèrent les incinérer eux-mêmes et vendre la soude produite suivant son titre. Ils trouvent un certain avantage en écoulant les varechs pauvres à l'agriculture qui en emploie des quantités importantes, et en livrant à l'industrie les salins obtenus avec les plantes plus riches en sels.

Nous devons signaler la cristallisation très belle des produits de l'usine d'Aber-Wrac'h; ces fabricants disent avoir un tour de main spécial pour arriver à ces résultats.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

CHAPITRE X.

ANTIMOINE.

La fabrication de l'antimoine est montée principalement en Angleterre; cependant cette industrie était représentée à l'Exposition, classe 45, par une usine française d'Alais (Gard).

La maison Beau produit annuellement :

200,000 kilogrammes de régule d'antimoine;

15,000 kilogrammes de crocus.

Les principaux clients sont, pour le régule, les fondeurs en caractères d'imprimerie, les fabricants d'alliages métalliques et l'État pour la fabrication des balles d'obus; pour le crocus, les droguistes.

Matières premières. — On emploie, comme matières premières, les minerais provenant de Corse, de Portugal et d'Orient; parfois aussi ceux du Gard, de la Lozère et de la Haute-Loire; mais ces derniers sont très irréguliers et on préfère ceux de l'étranger.

Fabrication. — Le minerai, broyé grossièrement, est fondu dans un creuset de plombagine pouvant contenir 22 kilogrammes, auxquels on ajoute des déchets de tôle mince ou de fer-blanc. On obtient ainsi un alliage de fer et d'antimoine et du sulfure de fer que l'on rejette.

Quand le minerai employé ne contient pas d'arsenic, on peut se contenter parfois d'un seul affinage en refondant ensemble dans des creusets en terre le métal impur avec du sulfure d'antimoine et du sel de soude. Le fer est éliminé dans cette opération.

Mais quand le minerai est impur, un second affinage au four à réverbère est nécessaire. Cette fois, aux matières formant le mélange indiqué plus haut, on ajoute des scories provenant de la dernière opération : *préparation des pains.* Ce deuxième traitement est souvent indispensable, mais il est coûteux parce qu'il y a une quantité très appréciable de métal entraîné à l'état d'oxyde par les gaz.

Enfin quand le métal ainsi obtenu est pur, on le refond une dernière fois pour avoir les pains. On se sert de creusets contenant environ 13 kilogrammes, on ajoute du sulfure d'antimoine grillé et du sel de soude. Ces matières forment une scorie qu'on appelle *crocus,* qui recouvre le pain coulé et permet d'avoir à la surface du régule les cristallisations demandées par le commerce comme indice de pureté.

Les crocus sont employés comme nous l'avons vu dans la deuxième refonte; on les vend aussi directement à la médecine vétérinaire.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les échantillons exposés étaient très beaux et de qualité au moins égale à celle des produits anglais.

SELS DE COBALT.

Les établissements Malétra ont installé dans l'usine de Petit-Quevilly le traitement des minerais de cobalt provenant de la Nouvelle-Calédonie.

Dans les roches serpentineuses de cette région se sont formées des fractures remplies par des filons d'une argile rougeâtre imprégnée de nickel, de cobalt et de manganèse très disséminés. En certains points, des délavages successifs ont formé à la surface de vrais gîtes alluvionnels, fort peu profonds par suite même de leur origine, de cobalt et de manganèse; ils sont exploités sur la côte Sud-Ouest de l'île. La teneur en cobalt varie de 2 à 5 p. 100 en moyenne. L'exportation annuelle est de plusieurs milliers de tonnes; en 1884, elle a été de 3,500 tonnes.

Jusqu'au moment où cette fabrication a été entreprise, la France était tributaire de l'étranger, car il n'existe en Europe que trois usines préparant ces sels : une en Angleterre, une en Autriche et une en Allemagne.

On produit à Petit-Quevilly 20,000 kilogrammes de sels divers, que l'on obtient après la transformation du minerai en oxyde et sulfate de cobalt.

CHAPITRE XI.

BORAX.

Dans son rapport sur l'Exposition de 1878, M. Troost a signalé les changements importants qui s'étaient produits depuis 1867 dans l'industrie du borax par suite de la découverte et de l'exploitation du borate de chaux de l'Asie Mineure, du borax et du borate de chaux de l'Amérique.

Il faisait ressortir la situation inférieure créée aux usines françaises, les droits de douane frappant la matière première beaucoup plus lourdement que les produits fabriqués. La conséquence devait être le maintien en Angleterre du grand marché de l'acide borique.

Comme confirmation de ces prévisions, nous voyons l'établissement de M. Desmazures, qui était en 1878 le seul pratiquant cette industrie en France, passer entre les mains d'une compagnie anglaise, la *Borax C°*.

La production de l'usine de Maisons-Laffitte est actuellement de 1,200 à 1,500 tonnes par an, dont 1 sixième en acide borique et 5 sixièmes en borax. On annonçait en 1878 une fabrication annuelle de 1,000 tonnes; il y a donc un certain développement, mais qui aurait pu être plus considérable sans les difficultés relatées plus haut.

La matière première employée est presque uniquement le borate de chaux d'Asie

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Mineure, minerai de qualité supérieure, car il contient 52 à 54 p. 100 d'acide borique combiné à la chaux, alors que les borates d'Amérique n'en contiennent que 48 p. 100.

Les gisements font partie du terrain tertiaire inférieur et se trouvent dans la petite vallée de Sultan-Tchaïr, au-dessus de Souzourlou, province de Brousse.

L'origine épigénique paraît certaine; au début, des vapeurs boratées ont dû décomposer un banc de calcaire, puis, postérieurement, des vapeurs sulfureuses ont rompu la masse et décomposé partiellement le borate de chaux qui s'est trouvé disséminé en rognons plus ou moins gros dans le gypse.

La composition de ce minerai serait d'après M. Pisani :

Chaux	32.0
Acide borique	50.1
Eau	17.9

correspondant sensiblement à :

$$3CaO,4BoO^3 + 6HO.$$

Plusieurs modes de traitement sont pratiqués :

1° Pour obtenir le borax avec des minerais impurs, on passe par l'acide borique.

On traite la matière pulvérisée par l'acide chlorhydrique et l'on a dans le liquide décanté du chlorure de calcium et de l'acide borique qui cristallise assez pur.

Pour préparer le borax, on fait agir cet acide borique sur le carbonate de soude; l'acide carbonique dégagé peut être utilisé pour les besoins d'autres fabrications.

Un perfectionnement consisterait à régénérer par l'acide sulfurique l'acide muriatique du chlorure de calcium; on obtient un sulfate de chaux très beau convenant à diverses industries et du muriatique pur permettant d'éviter dans les opérations ultérieures les pertes d'acide borique retenu par les boues que donne l'emploi d'acide du commerce toujours impur.

Une autre modification est à l'étude, c'est la substitution de l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique pour le traitement du borate de chaux.

2° Pour les minerais riches, on obtient directement le borax par le traitement au carbonate de soude.

Le borate de chaux broyé et tamisé est mis dans une cuve avec une liqueur contenant du carbonate de soude provenant d'une opération précédente, dite *liqueur de décomposition*, à laquelle on ajoute encore du carbonate de soude pour parfaire la proportion nécessaire à la réaction. On chauffe à la vapeur et on agite, puis on laisse déposer.

Le liquide clair, séparé du dépôt de carbonate de chaux par décantation est envoyé dans une deuxième cuve. Il contient du borax et une certaine proportion de borate à un équivalent d'acide, lequel ne cristallise pas. Pour le transformer en biborate de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

soude, on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique (on peut employer l'acide carbonique provenant du traitement des minerais impurs comme il a été dit plus haut).

Le borax précipité et la liqueur sont passés sur un filtre; les eaux qui s'écoulent constituent la liqueur de décomposition qui est employée au début de l'opération suivante.

Le borax retenu par le filtre est refondu avec des eaux mères, et la dissolution amenée à 21/22 degrés Baumé est mise à cristalliser dans des bassins de 10 à 12 mètres cubes où elle séjourne trois semaines environ.

L'emploi de l'acide borique et du borax prend de plus en plus d'importance dans les aciéries, les fabriques de produits réfractaires et les faïenceries; il s'est beaucoup développé dans ces dernières années, en chirurgie et en médecine; enfin on commence à l'employer pour la conservation des viandes et matières sujettes à se décomposer.

Nous avons remarqué, dans la vitrine de la *Borax C^y^*, de très beaux échantillons d'acide borique pailleté, produit pur, employé en médecine et aussi pour la toilette; d'acide borique précipité d'une solution alcoolique à l'état de poudre impalpable, réservé plus spécialement aux opérations chirurgicales.

Une poudre préservatrice contenant une forte proportion de borax est destinée à assurer la conservation des matières alimentaires.

En Angleterre, on fait grand usage des bandages antiseptiques préparés à l'acide borique suivant les instructions de sir J. Lister.

CHAPITRE XII.

PRUSSIATES.

Cette industrie était représentée à l'Exposition par la Société de Bouxwiller et la maison Arnoul.

La première possède deux usines, l'une à Bouxwiller (Alsace-Lorraine) pouvant produire 500,000 kilogrammes de prussiate jaune par an, l'autre à la Neuveville, près Nancy, fondée après 1870, pouvant faire 300,000 kilogrammes. Sur ces quantités, 250,000 kilogrammes sont transformés annuellement par les mêmes établissements en prussiate rouge, bleu de Prusse et cyanure blanc. A la Neuveville, on fabrique une certaine quantité de prussiate de soude dont l'emploi ne s'est pas beaucoup répandu jusqu'à ce jour.

A Saint-Ouen-l'Aumône, M. Arnoul accuse, pour 1888, une production de 175,000 kilogrammes tendant à augmenter sensiblement.

On prépare le prussiate jaune généralement par deux procédés :

1° Calcination des matières organiques azotées avec du carbonate de potasse;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

2° Extraction du cyanure des résidus d'épuration du gaz d'éclairage.

Le premier procédé est encore très employé malgré ses imperfections. Il met en œuvre les produits inutilisables dans l'alimentation ou les industries spéciales, tels que les cornes, les poils, les chiffons de laine, le cuir et certaines parties des cadavres d'animaux.

Le choix des matières a une certaine importance; comme composition, la richesse en azote est surtout à considérer, le carbone étant toujours en excès. Il convient de séparer par un triage la graisse, la terre, le sable; la présence d'acide phosphorique, de silice et de soufre doit aussi être évitée autant que possible pour la bonne marche de l'opération.

La fabrication consiste à faire réagir la potasse sur les matières animales azotées à une température voisine de celle qui est nécessaire pour leur réduction et obtenir la combinaison du potassium, charbon et azote; si, dans le mélange, on a introduit du fer divisé, il s'unira au cyanure lors du traitement par l'eau chaude et donnera du cyanoferrure ou prussiate jaune.

On emploie environ, pour 100 kilogrammes de matière organique séchée et bien divisée, 83 à 85 kilogrammes de carbonate de potasse, pris de préférence à 90 degrés pour éviter le sulfite et le chlorure, et 6 à 7 kilogrammes de fer en morceaux aussi petits que possible, tournures, rognures de fer-blanc, battitures.

Dans un four spécial dit *à coupelles* ou dans des cuvettes, on introduit d'abord la potasse avec le fer, puis on ajoute les matières animales par pelletées pour éviter un trop brusque dégagement de gaz.

L'opération dure quatre heures environ; on retire une bouillie épaisse qu'on coule dans des moules où elle prend en masse dure et poreuse par refroidissement. Les pains sont cassés en morceaux de la grosseur du poing et soumis à une macération dans l'eau maintenue à 80/90 degrés de température; après douze heures, on a une liqueur à 20/24 degrés Baumé qu'on décante après dépôt dans la cuvette même, puis on renouvelle l'eau jusqu'à épuisement de la masse. Il ne reste, comme résidu, que un quart ou un cinquième du volume primitif, matière noire qu'on traite ultérieurement par l'acide sulfurique pour utiliser la potasse retenue qu'elle contient.

Les eaux de lavage rentrent dans les opérations suivantes :

La première lessive d'un vert noir portée à l'ébullition dégage de l'ammoniaque; lle devient brune, puis se décolore et s'épaissit; on la verse à 32 degrés dans des ristallisoirs en bois; on obtient alors le prussiate brut qu'on raffine.

Les eaux mères concentrées à 40 degrés donnent des cristaux impurs qui, après raffinage, sont joints aux premiers. Enfin les dernières eaux mères contenant très peu de cyanure sont traitées pour en retirer la potasse. Par évaporation et calcination, on a la potasse bleue qui est utilisée dans les mélanges en remplacement de la potasse fraîche, jusqu'au moment où, renfermant trop d'impuretés, il est nécessaire de la raffiner.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le prussiate est demandé toujours sous forme de gros cristaux bien transparents. On arrive à ce résultat avec des liqueurs bien déposées qu'on laisse refroidir très lentement en garnissant les cristallisoirs. On soutire les eaux mères après sept à huit jours et on renouvelle la lessive. Les cristaux augmentent de grosseur et ne sont enlevés qu'après un passage de cinq ou six liqueurs quand ils sont assez gros.

Le second procédé, méthode Gauthier-Bouchard, consiste à retirer le cyanure des résidus d'épuration du gaz.

La matière épurante, mélange de chaux et de sulfate de protoxyde de fer rendu poreux par l'incorporation de sciure de bois, se transforme rapidement en peroxyde de fer hydraté et sulfate de chaux.

L'hydrate ferrique retient l'hydrogène sulfuré et les composés cyanogénés formant environ les 2 septièmes des impuretés du gaz. Le sulfate de chaux fixe les composés ammoniacaux à l'état de sulfate d'ammoniaque qu'on enlève par lixiviation quand la matière épurante, n'agissant plus suffisamment, est retirée des appareils.

Le résidu livré aux fabriques de prussiate est composé de carbonate de chaux, soufre, sulfocyanate, cyanure de fer et sciure. On sépare par un premier lavage le sulfocyanate qui peut être transformé en prussiate par le procédé Gélis. Après quoi on ajoute de la chaux dans la proportion de 50 p. 100 du poids restant. Ce mélange, soumis à un lessivage méthodique, est abandonné ensuite à l'air pendant quelques mois et lessivé de nouveau. Les deux lessives fortes sont réunies; elles contiennent du prussiate de chaux, du sulfocyanate de fer et des sels ammoniacaux. Par concentration, on retire à l'état de cristaux le premier sel qu'on transforme en prussiate de potasse par le carbonate de potasse.

Les eaux faibles du lessivage traitées par des sels de fer donnent du bleu de Prusse de qualité inférieure.

Il a été apporté dans les détails de la fabrication des perfectionnements importants dont on peut juger puisque le prix de ce produit est tombé de 250 francs en 1881 à 160 francs en 1888.

Le deuxième procédé est employé dans les établissements de Saint-Ouen-l'Aumône, alimentés par les résidus d'épuration de la Compagnie parisienne du gaz, et dans ceux de la Neuveville.

A Bouxwiller, on emploie concurremment les deux méthodes.

Les matières d'épuration traitées dans ces deux derniers établissements sont, suivant les provenances de richesse, très variables en cyanures, allant de 1 à 18 p. 100; on peut compter sur une moyenne de 6 p. 100. Les usines allemandes livrent les résidus les plus riches.

Nous avons dit que le prussiate de soude, moins coûteux à préparer que le composé correspondant de potasse, n'avait pas pris cependant dans l'industrie la place qu'on espérait. Ce fait n'est pas dû à la forte proportion d'eau de cristallisation qu'il renferme (41 p. 100), mais surtout à ce qu'il ne donne pas une nuance bien franche.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Quand on veut l'utiliser pour la préparation des bleus de Prusse, le produit conserve une teinte un peu verdâtre. Il sert dans la teinture de la soie, mais on ne réussit qu'avec un tour de main peu connu; en Amérique, son application paraît s'être développée davantage.

Ce produit n'est généralement préparé que par les usines qui emploient les matières épurantes du gaz.

L'usine de Bouxwiller produit le carbonate de potasse qui lui est nécessaire. Elle a une fabrication d'acide sulfurique; elle décompose environ par an 800,000 kilogrammes de chlorure de potassium et applique au sulfate obtenu le procédé Leblanc. L'excès d'acide sulfurique passe presque en totalité dans la préparation de l'acide oxalique.

Prussiate rouge. — Ce produit est actuellement utilisé en teinture : c'est le ferricyanure de potassium; il diffère du prussiate jaune, $C^6Az^3K^2Fe$, en ce qu'il renferme moins de potasse; sa composition est, en effet, $C^{12}Az^6K^3Fe^2$.

En faisant agir sur une dissolution froide de cyanure de potassium à 12 degrés Baumé une quantité déterminée de chlore, on obtient une liqueur qui ne précipite plus en bleu sous l'action d'un sel ferrique, mais se trouble et se colore en brun.

Portée rapidement et maintenue à l'ébullition jusqu'à ce qu'elle marque 25 degrés Baumé, elle abandonne, quand on la laisse refroidir, de beaux cristaux rouges de ferricyanure de potassium.

Les eaux mères sont concentrées à 28 et 29 degrés Baumé et remises deux fois en cristallisation; en dernier lieu, elles sont traitées par le sulfate de fer; il se précipite du bleu de Prusse, et du liquide obtenu par décantation on retire du chlorure de potassium.

On arrive au même résultat par voie sèche en soumettant au gaz chlore du prussiate jaune broyé en poudre et incomplètement séché. On peut séparer par cristallisation le chlorure formé.

En moyenne, 100 de prussiate jaune peuvent donner 70 à 75 de prussiate rouge.

La Société de Bouxwiller expérimente la transformation par l'électrolyse du prussiate jaune en prussiate rouge. Il est nécessaire d'opérer avec un courant de faible tension et continu; de fortes tensions amèneraient la décomposition du sel.

CHAPITRE XIII.

ACIDE ACÉTIQUE ET ACÉTATES. — ACIDE PYROGALLIQUE.

La distillation d'une matière végétale en vase clos donne d'abord de l'eau, puis des produits acides, et enfin une huile empyreumatique et des gaz non condensables com-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

posés d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène; le résidu dans la cornue est du charbon.

Pour la préparation de l'acide acétique, on distille les bois.

Quand on opère avec des bois de hêtre et de bouleau, on arrive aux proportions suivantes :

50 à 60 p. 100 de produits acides renfermant une huile légère;

25 à 27 p. 100 de charbon.

La température, pour obtenir les meilleurs rendements, doit être comprise entre 350 et 400 degrés.

Les produits acides condensés renferment une huile légère qu'on peut séparer par distillation; c'est l'esprit de bois, formé d'eau, d'alcool méthylique, d'acétone et de divers hydrocarbures. Il reste après séparation l'acide pyroligneux.

L'esprit de bois convenablement rectifié donne de l'alcool méthylique, et l'acide pyroligneux sert à la préparation de l'acide acétique et des acétates.

Pour la fabrication de l'acide acétique, on sature l'acide pyroligneux par de la chaux ou du calcaire. Le liquide est évaporé; on pêche le pyrolignite de chaux, qui est séché sur des plaques chauffées, puis on le traite, dans un alambic en fonte ou en cuivre, par de l'acide chlorhydrique. On chauffe vers 110 degrés; il distille de l'acide acétique brut ne contenant que peu de produits empyreumatiques et de l'acide chlorhydrique.

Pour rectifier l'acide brut, on redistille dans un alambic en cuivre après avoir ajouté du carbonate de soude ou un peu de chaux pour retenir l'acide chlorhydrique.

Enfin, pour obtenir l'acide acétique bon goût et incolore, on fait encore une nouvelle distillation en présence d'un peu de bichromate de potasse et d'acide sulfurique pour détruire les matières empyreumatiques. Dans cette distillation, le chapiteau et le serpentin doivent être en grès ou en étain; on emploie même, dans certaines usines, les chapiteaux en argent.

A l'usine Kestner et C^ie^, à Bellevue, près Giromagny, qui, fondée en 1817, est une des plus anciennes de France pour cette industrie, ces différentes fabrications sont arrivées à une très grande perfection.

La distillation du bois se pratique dans des cornues en tôle que l'on retire du four quand le dégagement de gaz cesse, pour y laisser refroidir le charbon. Une nouvelle cornue chargée de bois remplace celle dans laquelle l'opération vient de se terminer.

Dans cet établissement, on fabrique les pyrolignites de chaux, de plomb, d'alumine, de fer, l'acide acétique, l'acétate de soude, etc., et l'alcool méthylique obtenu à différents degrés de pureté.

On livre de l'alcool méthylique renfermant 23 à 25 p. 100 d'acétone pour la dénaturation de l'alcool, de l'alcool méthylique pur contenant 0.1 à 0.2 d'acétone, et enfin l'alcool méthylique chimiquement pur obtenu par un procédé spécial à cette maison.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ce produit, qui a été très remarqué à l'Exposition, ne sert que pour la préparation des couleurs dérivées des hydrocarbures.

Dans l'exposition belge, cette industrie était représentée par l'usine des Moulins de Gand, dont la production est importante, mais pour laquelle il n'a été signalé aucun procédé particulier.

Les autres industriels fabriquant les acétates et ayant pris part à l'Exposition, M. Theurier fils et M. Agobet, partent, pour obtenir leurs produits, soit de l'acétate de soude, soit de l'acide acétique, qui leur sont livrés par les distillateurs de bois.

M. Theurier a exposé de très beaux produits : acétates de soude, de cuivre, verdet, etc.

M. Agobet a fait breveter un appareil pour la fabrication de l'acétate de plomb; c'est un tonneau analogue à celui qui est employé dans les vinaigreries. On y remplace les copeaux par des feuilles de plomb enroulées; on y verse l'acide acétique et, par un mouvement de rotation commandé mécaniquement, on renouvelle constamment les surfaces.

Dans cette usine, l'acétate de soude est préparé suivant le mode généralement usité, qui consiste à saturer l'acide acétique par la craie, puis à faire réagir l'acétate de chaux obtenu sur du sulfate de soude; on sépare le sulfate de chaux et on a de l'acétate de soude assez pur.

La maison Camus et Cie a exposé de très beaux produits : acétone, acétates et pyrolignites de chaux, de plomb, de soude, de cuivre, etc. Nous n'avons pas eu de renseignements sur la fabrication de cette maison.

Extraits de bois de châtaignier. — MM. Serrière, Jayet et Charvet, de Saint-Clair-de-la-Tour du Pin (Isère), ont exposé des extraits tanniques à divers degrés.

Cette maison, qui a une fabrication assez importante de treillages de bois, produit annuellement 800,000 kilogrammes d'extraits tanniques et 400,000 kilogrammes d'acide pyrogallique; elle met en œuvre à cet effet environ 700,000 kilogrammes de bois de châtaignier.

CHAPITRE XIV.

ACIDES TARTRIQUE ET CITRIQUE.

Acide tartrique. — L'industrie de l'acide tartrique était représentée dans la classe 45 par deux établissements : la maison Doix Mulaton, de Villeurbanne (Rhône), et la maison Mante Legré, de Marseille.

L'usine Doix Mulaton produit annuellement de 150,000 à 180,000 kilogrammes d'acide tartrique, et l'usine Mante Legré 180,000 kilogrammes.

Dans le premier de ces établissements, on emploie le procédé ordinaire, qui consiste à traiter par l'acide chlorhydrique les lies de vin riches renfermant de 17 à 28 p. 100

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'acide tartrique. Dans la dissolution, on précipite par le carbonate de chaux l'acide tartrique à l'état de tartrate.

Les résidus des lies sont passés dans des filtres-presses et forment des tourteaux contenant 3 p. 100 d'azote à l'état sec, qui constituent un engrais utilisable.

Le tartrate de chaux précipité est décomposé par l'acide sulfurique; le sulfate de chaux est séparé dans un filtre à vide. La dissolution d'acide tartrique est concentrée dans des appareils spéciaux dans lesquels on fait le vide et qui sont chauffés par des serpentins à vapeur; ces appareils à vide, qui se sont répandus dans l'industrie, ont été créés par M. Mulaton. Le liquide concentré est mis à cristalliser.

Dans l'établissement de M. Mante Legré, on a monté un procédé spécial breveté par M. Gladysz; cet inventeur a imaginé de substituer à l'acide chlorhydrique, dans le traitement des lies, l'acide sulfureux dégagé, lorsqu'on attaque le cuivre, par l'acide sulfurique concentré pour la fabrication du sulfate de cuivre; cette substitution lui a permis d'employer les lies les plus pauvres, celles d'Espagne et d'Italie notamment, qui ne renferment que 13 à 15 p. 100 d'acide tartrique.

La série d'opérations par lesquelles on passe est la suivante :

1° Concassage des lies;
2° Lixiviation;
3° Évaporation de l'acide sulfureux et précipitation des sels tartriques;
4° Condensation de l'acide sulfureux;
5° Séparation des sels tartriques.

1° *Concassage des lies.* — Les morceaux doivent avoir une grosseur déterminée; le calibrage des grains varie de 15 à 20 millimètres. Les poussières du concassage et du blutage, pour pouvoir être utilisées, sont agglomérées.

2° *Lixiviation.* — Le traitement par l'acide sulfureux se fait dans des bacs doublés de plomb, groupés par séries de cinq ou six; l'épuisement est conduit méthodiquement. Les eaux fortes à 10 ou 12 degrés Baumé sont envoyées aux appareils distillatoires, et les petites eaux sont montées sur des tours de condensation de l'acide sulfureux. Quand les liqueurs marquent 1 degré Baumé, on arrête le lessivage et on enlève les marcs à la pelle. Après simple dessiccation à l'air, ces résidus peuvent être livrés comme engrais; ils contiennent 3 à 5 p. 100 d'azote.

3° *Évaporation de l'acide sulfureux et précipitation des sels tartriques.* — Les eaux fortes sont reçues dans des chaudières en plomb fermées communiquant avec les tours de condensation. La capacité de chaque cuvette est de 2,500 à 3,000 litres. On chauffe à la vapeur jusqu'à l'ébullition pour chasser l'acide sulfureux. Quand le dégagement est terminé, on écoule le liquide dans de vastes bassins de peu de hauteur doublés de plomb. Par refroidissement, le tartrate se précipite pur.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

4° *Condensation de l'acide sulfureux.* — L'acide sulfureux, au sortir des chaudières, passe dans des réfrigérants à eau froide et de là dans des tourelles en plomb garnies de coke, de 14 mètres de hauteur; l'alimentation se fait partie avec des petites eaux provenant du lessivage, partie avec de l'eau pure.

5° *Séparation des sels tartriques.* — Quand on opère sur des lies ne contenant que du tartrate de chaux, on obtient finalement un précipité ne renfermant que ce sel; mais si elles contiennent du tartrate et du bitartrate, on a un mélange salin qui, traité par du carbonate de chaux et du chlorure de calcium, donne la totalité de l'acide tartrique à l'état de tartrate. Dans le cas où on voudrait isoler la crème de tartre, il suffit de traiter ce mélange salin par l'eau à 120-125 degrés sous pression; le bitartrate seul se dissout.

Le tartrate de chaux obtenu dans les deux cas est grenu, peu coloré, se lave facilement et sèche bien. On fait ce lavage dans des essoreuses et le sel retiré ne renferme plus que 15 à 16 p. 100 d'eau.

L'acide sulfureux employé dans ce procédé est constamment récupéré; les pertes inévitables sont compensées par les gaz provenant de la fabrication du sulfate de cuivre.

En hiver, cette perte est relativement faible; elle atteint à peine 15 p. 100 du poids de l'acide tartrique produit; en été, elle peut doubler.

Extraction de l'acide tartrique. — Le tartrate de chaux, décomposé par l'acide sulfurique, donne des liqueurs faiblement colorées qu'on passe sur du noir animal; elles donnent de l'acide tartrique cristallisé et marchand par une seule cristallisation. Grâce à la pureté des tartrates, les pertes par les eaux mères sont plus réduites qu'avec le procédé ordinaire.

Tel est, dans ses détails, le procédé très intéressant de M. Gladysz, procédé qui donne des résultats des plus satisfaisants. Cette industrie n'était représentée dans les sections étrangères que par les expositions des tartres bruts, tartrates et bitartrates de la maison espagnole Soler y Cadellans, à Areyns de Munt (Gérona).

Acide citrique. — Cet acide se prépare, dans la maison Doix Mulaton, en traitant le jus de citron concentré de Sicile, contenant de 300 à 340 grammes d'acide citrique par kilogramme. On ajoute de la craie pour faire du citrate de chaux, qui est décomposé par l'acide sulfurique; le sulfate de chaux est recueilli sur un filtre à vide et l'acide citrique qui s'écoule est également concentré dans le vide jusqu'à cristallisation.

La production d'acide citrique dans l'usine Doix Mulaton est de 90,000 à 100,000 kilogrammes par an; dans ce chiffre, 20,000 kilogrammes sont exportés et vendus en majeure partie aux imprimeurs sur étoffes.

Aux sections étrangères, cette industrie était représentée par les maisons Forbe et Morill, du Mexique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

CHAPITRE XV.

ÉTHER ET CHLOROFORME.

La maison Moreau, de Saint-André-lès-Lille, figurait seule à l'Exposition pour ces produits.

Dans cette usine on a fait jusqu'en 1878 beaucoup de petits produits; depuis cette époque, M. Moreau s'est attaché plus spécialement à certaines fabrications qu'il a développées.

En particulier, il s'est occupé de la préparation des éthers et du chloroforme; sa marque est très appréciée dans la droguerie.

Pour ses besoins, il rectifie l'alcool avec un appareil Savalle, et, par des dispositions bien étudiées, il est parvenu à obtenir dans le traitement par l'acide sulfurique des résultats très satisfaisants qui lui ont permis de soutenir la lutte avec les producteurs étrangers.

Il y a deux ans, quand le Ministère de la guerre eut des commandes importantes d'éther sulfurique à donner pour les nouveaux explosifs, il ne trouva aucun industriel en France qui voulût se charger d'entreprendre ces fournitures. On dut s'adresser à des commissionnaires qui en achetèrent la majeure partie en Allemagne.

L'usine de Saint-André seule augmenta alors sensiblement sa production et prit une part dans les livraisons.

Les exigences du fisc et les difficultés qui se présentent chaque fois qu'on veut traiter des alcools en France ont entravé l'installation de nouvelles fabriques.

Dans la vitrine de M. Moreau on remarquait une série d'éthers complète :

Éther sulfurique à tous degrés, 53 à 66 degrés;

Éthers acétique, nitrique, chlorhydrique, amylacétique, butyrique, valérianique;

Chloroforme;

Alcool absolu, alcool à 40 degrés, etc.

Pour utiliser les acides résidus de sa fabrication d'éther, il fait du sulfate de fer; sa production est de 700 à 800 tonnes environ par an.

UTILISATION DES RÉSIDUS.

Nous groupons sous ce titre les procédés représentés à l'Exposition, qui ont pour but de retirer économiquement de résidus inutilisés antérieurement des corps ayant une valeur marchande.

En premier lieu, nous citerons l'usine de M. Lambotte, à Bruxelles, dans laquelle on traite le vieux fer-blanc pour séparer l'étain. Cette question a pris une certaine

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

importance dans ces dernières années en raison de la hausse faite sur ce métal; aussi a-t-elle été étudiée par divers chimistes.

M. Lambotte l'a résolue très heureusement en faisant agir sur le fer-blanc du chlore mélangé d'air sec à une température inférieure à 100 degrés. Dans ces conditions, le fer n'est pas attaqué et le chlorure stannique se volatilise. Il est recueilli dans des absorbeurs méthodiques à surface étendue et l'on obtient une solution de plus en plus riche qui finit par cristalliser.

Le protochlorure ainsi obtenu se transforme au contact de l'étain en deutochlorure; on a par cette méthode l'avantage réel, sur le traitement par le chlore sec, d'éviter la formation de tétrachlorure.

L'opération se fait dans un cylindre vertical qu'on remplit de déchets de fer-blanc coupés à la machine: il est entouré d'un carneau en spirale par lequel passe le chlore, qui s'échauffe ainsi avant de réagir.

Le courant de chlore introduit par le bas est réglé de façon à obtenir une absorption complète dans son parcours dans la colonne.

Le déchargement du fer désétamé se fait toutes les heures par une porte pratiquée dans le bas de l'appareil; une nouvelle charge de fer-blanc frais le remplace dans le haut.

Le fer complètement désétamé est retiré bien net et l'on a évité, d'après ce qui a été exposé, l'inconvénient, observé dans d'autres usines, de voir les rognures se coller aux points de contact où l'étain n'est pas enlevé.

A l'appui, on peut dire que les établissements Cockerill se servent couramment de cette ferraille livrée en paquets pour fabriquer du fer par réchauffage et obtenir des tôles de bonne qualité.

L'Angleterre, en particulier, fournit à M. Lambotte des quantités importantes de rognures. Le traitement porte sur plusieurs wagons par jour.

Il reste à résoudre la question d'extraction du plomb pour le cas où on veut utiliser aussi les vieilles boîtes de conserves.

On retire bien par le procédé indiqué ci-dessus l'étain, mais le plomb reste et les ferrailles ne peuvent être livrées à la métallurgie. Jusqu'alors, elles sont mises en paquets et vendues pour le lestage des bateaux à un prix à peu près aussi élevé que dans le premier cas.

M. Scheurer-Kestner a indiqué à cette occasion le procédé employé à l'usine de Thann, depuis plus de trente ans, pour retirer l'étain du fer-blanc. Il est basé sur l'action de la soude caustique en solution à 10 ou 20 degrés Baumé, sur les rognures en présence de l'air; la durée du contact étant de sept à huit heures, l'étain s'oxyde, il y a échauffement jusqu'à 100 degrés environ. On repasse plusieurs fois la dissolution après l'avoir refroidie; après trois ou quatre jours, elle est saturée. On obtient ainsi du stannate de soude à 40 p. 100. Le fer est complètement désétamé.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ENGRAIS CHIMIQUES.

Les expositions des soudières renfermaient pour la plupart des échantillons de différents produits, dont la vente a pris dans ces dernières années une importance considérable : les superphosphates, le sulfate de fer et le sulfate de cuivre.

Nous avons indiqué, en parlant de l'acide sulfurique, le développement rapide qu'avait prise la fabrication des superphosphates tant dans les usines de la grande industrie chimique que dans les établissements s'occupant spécialement des engrais.

Nous ne pouvons pas nous arrêter sur les perfectionnements qui ont été apportés depuis dix ans dans les modes de traitement, les engrais chimiques ayant été examinés dans la classe 49.

Nous nous bornerons à signaler un procédé très intéressant indiqué par M. Fremy et appliqué dans les usines de la Compagnie de Saint-Gobain. La conception de cette méthode étant basée sur des données absolument scientifiques, nous devons la mentionner ici.

Les ressources qu'offrent les gisements de phosphate de chaux tendent à diminuer en raison de l'énorme consommation de ces matières. On a commencé par utiliser les phosphates riches donnant des produits à titre élevé, et on a abandonné les phosphates faibles généralement chargés d'impuretés, d'un traitement difficile et donnant des produits à titre bas, pour lesquels le transport est onéreux.

M. Fremy a songé à utiliser les phosphates pauvres abondants en France, en les attaquant par un excès d'acide sulfurique, dans des conditions qu'on n'est arrivé à bien déterminer qu'après de nombreux essais. Il obtient une liqueur acide qui sert à attaquer les phosphates mis en œuvre pour la fabrication des superphosphates, et le titre du produit final est augmenté de la quantité d'acide phosphorique contenu dans la liqueur employée.

L'étude des différents détails a permis de réduire beaucoup la perte dans l'attaque du phosphate pauvre ; on arrive ainsi à utiliser des matières qui étaient jusqu'alors dépréciées.

M. Fremy, dans ses études, a reconnu que la liqueur phosphorique ainsi obtenue pouvait former avec les sulfates d'ammoniaque et de potasse des composés définis durcissant au malaxage. On a pu ainsi fabriquer des produits d'une grande richesse, entièrement solubles, ne renfermant comme matière inutile que l'acide sulfurique associé aux bases, ce sont des phospho-sulfates.

Cela a permis d'arriver à faire des engrais composés dont la teneur en acide phosphorique, potasse et ammoniaque, est triple de celle des engrais généralement offerts dans le commerce.

La fabrication du superphosphate atteint pour la France le chiffre de 250,000 tonnes environ et tout fait prévoir que ces quantités augmenteront encore beaucoup.

11.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

SULFATE DE FER.

La vente du sulfate de fer jusqu'à ces dernières années était assez limitée; dans ces conditions, le produit était livré principalement par les industries qui l'obtenaient comme résidu, traitement des schistes pyriteux, eaux de décapages, etc. Depuis, l'agriculture l'a employé, et ce nouveau débouché prenant de plus en plus d'importance, il en est résulté plus de fermeté dans les prix de vente, et on fabrique maintenant le sulfate de fer comme un produit principal, en attaquant la ferraille par l'acide sulfurique.

La fabrication est des plus élémentaires; la ferraille est dissoute dans de l'acide sulfurique étendu d'eau et d'eaux mères de cristallisation; les liqueurs chaudes sont mises à cristalliser après dépôt préalable. On livre au commerce du sulfate en cristaux et du sulfate en poudre fine dit *neige*, qui est spécialement destiné à l'agriculture. On obtient ce dernier en brouillant la cristallisation par agitation.

On livre aussi au commerce du sulfate de fer de lignite. M. Castille, à Semana (République Dominicaine), a exposé ce produit.

SULFATE DE CUIVRE.

Le développement de la consommation de sulfate de cuivre, occasionné en partie par l'importance croissante de la galvanoplastie, mais surtout par l'utilisation de ce produit pour le traitement des maladies de la vigne, a amené, comme pour le sulfate de fer, l'installation de nombreux ateliers nouveaux. L'exagération des prix constatée dans les derniers mois de 1889 montre l'utilité de ces créations. Aussi la grande industrie a entrepris cette fabrication, qui s'étendra sans doute principalement dans les établissements disposant de grands capitaux; les matières premières et les produits fabriqués étant d'un prix relativement élevé nécessitent un fonds de roulement considérable.

La fabrication du sulfate de cuivre se fait de différentes manières :

1° En traitant les déchets de cuivre par de l'acide sulfurique à chaud, il se forme du sulfate et de l'acide sulfureux qui est employé pour la préparation des sulfites et bisulfites ou envoyé dans les chambres de plomb.

Ou bien en attaquant le cuivre par une liqueur sulfonitrique.

2° Par le procédé indiqué par M. Bérard, consistant à traiter le cuivre disposé dans des appareils spéciaux, colonnes ou cuvettes en grès, par de l'acide sulfurique étendu et un peu chaud en présence de l'air. Dans ces conditions, le cuivre est oxydé et se dissout à mesure dans l'acide.

Pour obtenir une bonne oxydation, il convient de faire couler l'acide sulfurique sur le cuivre par intermittence.

3° En oxydant au préalable le cuivre pour le dissoudre ensuite dans l'acide sulfurique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Pour l'oxydation, le cuivre en rognures minces est chauffé dans un four à réverbère en présence d'un courant d'air. La partie oxydée est dissoute dans l'acide sulfurique étendu; les parties non dissoutes sont de nouveau portées dans le four. Les battitures de cuivre conviennent très bien pour ce traitement.

4° Par le traitement des pyrites cuivreuses grillées.

Nous avons vu au chapitre 1er comment la Société de Rio-Tinto extrayait le cuivre des résidus de la pyrite; le cément de cuivre obtenu, oxydé au four à réverbère, est traité par l'acide sulfurique.

Enfin l'affinage des métaux et le traitement des vieilles monnaies fournissent une certaine quantité de sulfate de cuivre.

Les monnaies sont dissoutes dans l'acide sulfurique concentré et bouillant employé en excès.

Pour les monnaies d'argent, on précipite dans la solution l'argent par des lames de cuivre, et il reste finalement une solution de sulfate de cuivre.

En général, et surtout quand on traite du cuivre de cémentation, du laiton ou du bronze, le sulfate obtenu du premier jet n'est pas suffisamment pur. Dans ces conditions, on fait de préférence une première cristallisation en liqueur acide pour séparer les autres métaux, et les cristaux de sulfate de cuivre sont redissous pour une deuxième cristallisation.

On livre aussi au commerce des sulfates doubles de fer et de cuivre, dits *mixtes*.

Les maisons Trinitad Garcia et Ajuria Antonio, du Mexique, ont exposé du sulfate de cuivre.

Nous terminerons ce travail en donnant pour la France les tableaux des importations et exportations de produits chimiques dans les dernières années. Ils montrent l'activité de notre industrie; et si l'on veut bien rapprocher des chiffres correspondant au montant des droits acquittés par les différents produits à leur entrée, augmentés des frais de transport pour les amener aux lieux de consommation, ceux qui donnent l'écart entre le coût des matières dans les différents pays, on reconnaîtra, comme nous l'avons avancé dans le cours du rapport, que les industries françaises tirent en général, actuellement, le meilleur parti possible des matières premières qu'elles emploient et des procédés de fabrication qu'elles mettent en pratique.

Pour l'acide sulfurique, l'importation se fait en majeure partie par la Belgique; le contingent de l'Allemagne est de 1/6 environ. Cet acide provient presque exclusivement de l'Alsace-Lorraine et a été fabriqué avec des pyrites françaises. Nos exportations sont peu importantes; elles ont lieu surtout en Belgique et en Suisse; l'Espagne et l'Italie ne figurent que pour une faible part.

Pour le sulfate de soude, les importations sont insignifiantes, tandis que le chiffre des exportations est très élevé, c'est la Belgique qui l'absorbe presque complètement. En revanche, ce pays envoie sur notre marché l'acide muriatique pour lequel nos

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

exportations sont très restreintes. Notre consommation intérieure doit donc absorber notre production et le trop-plein des fabriques belges.

Pour le chlorure, les importations étaient faites presque exclusivement par l'Angleterre; elles ont beaucoup diminué dans les dernières années; nos exportations sont réparties à peu près également entre la Russie, l'Espagne et l'Italie.

Pour la soude, c'est encore l'Angleterre qui fournit la majeure partie des importations, surtout en soude caustique; sa part est de 80 p. 100, l'Allemagne livrant le complément. Nos exportations s'écoulent sur les marchés belges, italiens et espagnols.

Nos importations de potasse manufacturée sont très actives vers la Belgique et l'Angleterre; le premier de ces deux pays nous envoie comme matières premières les salins de betteraves.

Le soufre que nous recevons de Sicile et d'Italie est presque uniquement employé à l'intérieur après raffinage; dans ces dernières années cependant, une assez forte proportion de la production marseillaise a été livrée à l'Espagne.

On ne fait plus les chromates de potasse en France, et malgré des droits protecteurs assez élevés, les industriels n'ont pas cru devoir reprendre la fabrication de ces produits, dont l'emploi relativement récent dans notre pays s'est beaucoup développé ces dernières années. Les usines anglaises seules alimentent le marché.

Les chiffres relatifs aux borates confirment ce que nous disions plus haut. L'usine de Maisons-Laffitte suffit à la consommation française, qui ne reçoit rien de l'extérieur; cet établissement livre même en Belgique et en Allemagne.

La production des tartrates en France est supérieure aux besoins intérieurs. L'Allemagne nous envoie cependant de l'acide tartrique, mais en quantité inférieure à nos exportations dans les pays voisins, et surtout en Angleterre.

Pour les prussiates, nous avons une exportation à peu près nulle; au contraire, les importations allemandes sont assez élevées.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

IMPORTATIONS (COMMERCE SPECIAL).

DÉSIGNATION DES PRODUITS.			1879.	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	1885.	1886.	1887.	1888.
			tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.
Acide sulfurique			2,709	3,569	3,902	3,531	4,967	5,842	4,660	6,977	8,535	7,624
Sulfate de soude			171	804	1,183	82	45	292	234	1,004	1,336	2,618
Acide muriatique			3,957	3,941	3,060	1,529	1,995	5,345	3,448	8,604	12,113	11,802
Chlorure de chaux			5,039	10,002	9,692	9,410	6,873	6,815	3,863	2,564	2,320	1,902
Chlorate de potasse			//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
Soude.	Sels de soude		2,587	3,218	1,552	959	879	1,286	583	492	663	879
	Cristaux de soude		2,524	3,473	2,891	1,324	837	240	112	89	865	291
	Caustique		3,340	5,271	5,485	6,149	6,176	4,486	4,386	4,776	3,291	4,502
Potasse.	Potasse ou carbonate		1,044	896	1,354	1,007	1,165	946	1,100	1,100	1,098	1,067
	Salins de betteraves		2,671	2,908	1,641	1,390	665	1,216	1,621	1,308	1,104	1,971
Soufre.	Minerai		70,020	70,642	68,421	48,099	60,746	63,834	60,342	62,754	70,322	60,166
	Épuré		761	3,538	4,647	2,153	2,616	4,905	3,473	3,535	2,883	1,014
	Sublimé		972	992	555	420	330	3,413	2,256	3,363	2,318	1,621
Phosphore			3,5	4,4	5,9	7,8	3,2	//	//	//	//	//
Alun et sulfate d'alumine			//	//	//	656	1,169	1,175	1,696	2,264	2,696	3,164
Chromate de potasse			//	//	519	1,315	1,224	1,873	1,096	1,879	2,312	2,123
Iode			8,9	15,1	28,8	24,1	1,08	0,46	0,54	//	13,3	4,1
Antimoine			228	240	281	226	525	828	525	541	788	411
Borax.	Borate de chaux		//	//	//	3,179	2,646	1,170	//	2,559	//	266
	Borax brut		//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
	Borax raffiné		//	//	12	85	314	189	330	486	330	718
Prussiates			288	311	355	349	388	281	205	206	152	178
Tartrates. Acide de potasse.	Très impur. Lie de vin		2,423	3,182	3,362	3,659	4,372	4,668	4,537	5,064	5,780	5,638
	Impur.	Tartre brut	2,024	1,929	2,413	2,337	2,425	3,211	1,872	1,727	2,610	1,757
		Cristaux de tartre	//	//	//	//	//	//	//	238	300	262
	Pur.	Crème de tartre	34	52	20	59	6	73	29	16	34	16
Acide tartrique			100	232	129	116	105	35	68	180	182	192
Acide citrique.	Jus de citron		739	886	1,145	1,075	1,207	956	673	792	1,021	854
	Cristallisé		4	6	4	13	10	12	7	6	4	12
Acide acétique			//	//	//	//	//	//	//	//	//	//

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

EXPORTATIONS (COMMERCE SPÉCIAL).

DÉSIGNATION DES PRODUITS.	1879.	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	1885.	1886.	1887.	1888.
	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.
Acide sulfurique	2,412	3,997	3,017	4,004	4,683	3,924	3,498	6,020	17,309	11,262
Sulfate de soude	9,973	12,219	11,547	10,438	6,358	10,146	11,512	11,369	17,361	22,183
Acide muriatique	1,810	2,428	3,491	3,200	3,775	4,029	3,589	4,704	4,605	3,140
Chlorure de chaux	3,635	4,093	3,673	3,438	4,105	4,618	4,216	4,909	4,920	4,506
Chlorate de potasse	408	385	304	5,5	5,1	278	316	522	337	275
Soude. Sels de soude	10,165	8,871	9,020	18,207	19,468	24,225	19,132	19,093	23,483	23,157
Soude. Cristaux de soude	1,173	1,087	835	1,044	1,015	1,884	1,019	1,696	1,619	1,846
Soude. Caustique	139	111	154	182	224	354	196	480	1,527	901
Potasse. Potasse ou carbonate	13,153	12,676	9,664	11,281	11,183	13,890	13,253	13,340	13,608	13,713
Potasse. Salins de betteraves	1,932	794	816	715	313	861	258	132	1	17
Potasse. Minerai	1,383	511	367	100	991	2,490	2,186	1,001	4,919	4,207
Soufre. Épuré	3,193	1,951	2,531	3,970	2,787	2,326	2,560	3,802	3,787	4,203
Soufre. Sublimé	2,087	3,017	3,528	4,547	2,387	3,109	4,072	4,026	6,091	5,495
Phosphore	97,0	85,4	67,04	33,57	51,78	62,29	99,13	143,0	130,0	14,0
Alun et sulfate d'alumine	2,234	1,797	1,577	2,233	2,816	2,061	2,602	2,039	1,505	1,122
Chromate de potasse	8	5	6	6	5	2	2	9	"	"
Iode	6,7	5,98	1,57	0,12	0,15	0,02	0,95	0,13	0,46	"
Antimoine	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Borax. Borate de chaux	"	"	"	"	"	"	"	65	45	195
Borax. Borax brut	73	186	80	313	258	334	207	183	224	274
Borax. Borax raffiné	124	172	219	133	146	216	92	83	94	131
Prussiates	2	3	1	5	2	18	3	31	26	5
Tartrates. Acide de potasse. Très impur. Lie de vin	377	493	234	349	380	537	709	1,014	1,101	1,781
Tartrates. Acide de potasse. Impur. Tartre brut	438	6,183	5,392	5,874	5,829	5,542	4,455	4,238	3,814	2,721
Tartrates. Acide de potasse. Impur. Cristaux de tartre	163	49	83	44	20	58	"	6	21	7
Tartrates. Acide de potasse. Pur. Crème de tartre	388	543	581	799	718	957	1,047	1,108	1,190	1,443
Acide tartrique	302	395	514	351	297	403	330	247	194	183
Acide citrique. Jus de citron	44	57	29	11	11	23	8	13	"	"
Acide citrique. Cristallisé	3	6	4	5	8	4	7	11	"	"
Acide acétique	322	250	388	433	339	285	199	436	528	697

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

SAVONNERIE

RAPPORT

PAR

M. J.-CH. ROUX

DÉPUTÉ

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

SAVONNERIE.

La fabrication du savon a, comme beaucoup d'autres industries, atteint un haut degré de perfection en devançant l'intervention de la science. Les opérations de la savonnerie reléguées dans les ateliers et se transmettant par la tradition étaient encore peu connues des savants à l'époque où Macquer écrivait son *Dictionnaire de chimie* en 1766, et pourtant l'industrie marseillaise était alors en pleine activité et ses produits étaient l'objet d'une consommation considérable.

Les principes du savon étaient connus; mais la nature chimique était ignorée.

C'est M. Chevreul qui, le premier, nous a enseigné la constitution chimique du savon; il nous a appris que tous les corps gras neutres sont insolubles dans les lessives alcalines comme dans l'alcool; mais que, lorsqu'ils ont été modifiés dans leur nature intime par l'action d'un acide ou même par la simple action du feu, ils sont transformés en acides gras, solubles dans les lessives alcalines et dans l'alcool.

Ces acides gras diffèrent des corps gras neutres qui les ont produits par leur composition chimique, et tout corps gras neutre se dédouble en acides gras et en glycérine.

Cette théorie une fois découverte, l'art du savonnier a été fixé.

Un savon formé d'un acide gras et d'un alcali n'est pas un simple mélange, mais une combinaison dans des proportions définies et déterminées par les affinités chimiques.

Le savon, à l'état de sel, doit être parfaitement neutre, c'est-à-dire sans excès d'aucun de ses éléments; il ne doit contenir qu'une proportion d'eau normale, qu'on peut appeler *eau de constitution*, et quelques traces seulement de sels divers provenant de l'alcali employé.

Sous aucun prétexte, on ne peut admettre une quantité d'eau dépassant la proportion normale, ou des matières étrangères aux éléments constitutifs.

Pour apprécier un procédé de fabrication, il ne s'agit donc plus que d'examiner s'il réalise ce résultat. Or les procédés les plus exacts de laboratoire ne le fournissent pas plus parfait et plus pur que le procédé marseillais, dit *à la grande chaudière par liquidation*, et il est profondément regrettable que le nom de son inventeur ne soit pas parvenu jusqu'à nous; c'est en vain que nous l'avons cherché dans les plus anciens ouvrages sur la matière [1].

[1] Van (1772); Duhamel (1780); Darcet, Lelièvre et Pelletier (1793); Chaptal (1807); Baudoin (1808); Gède aîné (1810); Gabriel Decroos (1821); Poutet (1828).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le produit obtenu est d'une uniformité absolue et peut être défini : un oléo-margarate de soude à 16 équivalents d'eau, soit :

Acides oléique et margarique	60
Soude combinée	7
Eau	33
TOTAL	100

Le procédé dit *à la grande chaudière* consiste à mettre graduellement en présence du corps gras assez de lessive de soude pour en déterminer le dédoublement et la saturation.

Dans la première opération, appelée *empâtage*, le corps gras est émulsionné par une lessive de soude à 10 degrés avec ébullition prolongée. Lorsque l'émulsion est complète, que la pâte est homogène et suffisamment serrée pour ne laisser paraître aucun indice de corps gras non amalgamé, on arrête le feu et on introduit une lessive alcalino-salée de 15 à 18 degrés.

Le sel sépare la pâte de son excès d'eau et des divers corps étrangers qu'elle contient. La partie liquide ainsi séparée, étant plus lourde que la pâte, tombe au fond de la chaudière et est rejetée au dehors. C'est le *relargage*.

La pâte ainsi dégagée devient apte à recevoir des lessives alcalino-salées de 25 à 27 degrés jusqu'à la saturation complète. C'est la *coction*.

Enfin l'impossibilité matérielle, quand on agit sur de grandes masses, d'arriver à une saturation complète sans tâtonnement, nécessite l'emploi d'un excès d'alcali dont il faut dépouiller le savon. C'est la raison d'être de la dernière opération qui a reçu le nom de *levée de cuite*, s'il s'agit de savon marbré; de *liquidation*, s'il s'agit de savon unicolore.

Au moment de la levée de cuite, la pâte du savon marbré présente un aspect bleu grisâtre, parce qu'on a eu soin d'introduire du sulfate de fer dans le but de faire ressortir la marbrure. Cette opération consiste à verser dans la chaudière des lessives successivement de plus en plus faibles et de brasser fortement jusqu'à ce que le grain soit suffisamment tuméfié et indique que l'eau normale de composition est absorbée. Il y a un point à saisir en deçà et au delà duquel il y a insuccès manifeste.

La liquidation du savon unicolore s'obtient comme suit : lorsque par des additions de lessives faibles, on fait descendre à 10 degrés le titre de la lessive qui imprègne la pâte, la marbrure ne peut plus se produire, parce que la portion dissoute tombe au fond de la chaudière, entraînant avec elle les matières étrangères et colorantes et constitue ce qu'on appelle le *gras*.

Le restant de la pâte, ainsi purgé, n'est ni soluble ni même miscible avec le gras, et c'est une erreur de croire que la précipitation des parties colorantes soit déterminée par dilution du savon dans l'eau. Tant que la lessive, sur laquelle nage le savon, n'est pas trop affaiblie, l'hydratation de la pâte ne varie que dans d'étroites limites (de 31 à 33 p. 100), et si l'on tente de l'augmenter par des affusions d'eau, la lessive en-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

visque le savon, c'est-à-dire le convertit en une masse gélatineuse qui ne laisserait pas même précipiter des grains de sable.

Les phénomènes que présente le savon en passant par les trois états : de savon liquidé, savon dissous ou gras, savon envisqué, sont tous distincts et bien caractérisés.

Le savon passe de l'un à l'autre sans transition et non pas graduellement, ce qui exclut la possibilité de laisser involontairement plus ou moins d'eau dans le savon unicolore fabriqué d'après le procédé *à la grande chaudière*. Ce mode de fabrication indique le but qu'on a voulu atteindre, c'est-à-dire la réalisation d'un produit franc et loyal, sans possibilité de fraude autrement que par la volonté expresse du fabricant.

Il n'y a pas d'excuses à chercher dans l'insuccès du procédé, celui-ci n'en comporte pas. Si le savon unicolore a été liquidé et levé sur son gras, il ne contiendra invariablement que son eau normale de composition, soit 32 à 33 p. 100. Pour lui faire absorber un excédent d'eau, il faut, quand l'opération est terminée, transvaser la pâte dans une autre chaudière, et, par des manipulations entièrement étrangères au procédé, le surcharger de cet excédent.

Dans le savon marbré, la réussite de la marbrure constate d'une manière certaine qu'il n'y a pas surabondance d'eau. Cette garantie contre la fraude n'a pas peu contribué à le répandre dans le public, car ce produit porte avec lui, dans la marbrure, le cachet et la preuve de sa loyale fabrication.

Ces principes ont été reconnus par les honorables rapporteurs de toutes les expositions universelles et nous ne nous serions pas permis de les invoquer, si les noms de MM. Balard, Payen, Küklmann, Fourcade, Lauth, ne faisaient pas autorité dans la science et ne nous imposaient pas le devoir de les rappeler et de les défendre.

Ils ont été du reste proclamés en Angleterre, il y a de longues années; et, en 1865, la Chambre de commerce de Manchester, consultée sur ce point, répondait par la déclaration suivante émanant d'une commission spéciale, qu'elle avait nommée à cet effet : « Le bon savon anglais n'est pas un amalgame de suif, d'eau et d'alcali dans des proportions quelconques; c'est, au contraire, un composé chimiquement défini; il contient 33 p. 100 d'eau, 60 p. 100 de suif et 7 p. 100 d'alcali. »

Tel est le savon normal, en Angleterre comme en France, comme partout ailleurs, qu'il soit composé de suif ou d'huiles végétales.

En dehors de ce type, il n'y a plus que des produits défectueux dans lesquels tout l'art moderne consiste à faire entrer le plus possible de matières inertes au détriment des matières saponifiables; et nous n'avons pas besoin d'essayer de prouver qu'une proportion d'eau excédant la proportion normale ne peut jouer aucun rôle utile dans l'usage du savon.

L'avantage des matières terreuses sur l'eau, c'est qu'elles ont un poids supérieur et qu'elles ne s'évaporent pas. Ainsi, jusqu'au moment où il est consommé, le savon au talc, au sulfate de baryte, au silicate de soude, conserve son excédent de poids et présente la même perte au consommateur.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Tout le monde sait que le savon normalement fabriqué s'améliore en vieillissant parce qu'en perdant, par l'évaporation naturelle, une fraction de son eau de composition, il acquiert plus d'efficacité sous un moindre volume. Rien de pareil n'a lieu avec le savon mélangé de substances terreuses, dont la proportion augmente au contraire à mesure qu'il vieillit. Soutiendra-t-on qu'elles ont une action mécanique et de frottement dans l'opération du lavage? Qu'on les emploie alors isolément. Le consommateur trouvera bien mieux son compte à les payer à leur valeur qu'au prix du savon; et il suffit de rapprocher les prix du savon et ceux des diverses matières étrangères qu'on y introduit pour comprendre le véritable et seul motif de cette adjonction. Ce prétendu progrès consiste à vendre 50 ou 60 francs les 100 kilogrammes une matière qui en vaut cinquante fois moins; le bon marché n'est qu'apparent et on nous concédera que le consommateur n'a pas lieu d'en être reconnaissant.

Ces vérités nous paraissent utiles à répandre, car on ne saurait trop propager des informations précises sur un objet de première nécessité, comme le savon. Par l'usage journalier qu'en fait chaque ménage, il touche à l'hygiène publique et intéresse à un haut degré l'économie domestique. Liebig a très justement dit dans ses *Lettres sur la chimie* que «la quantité de savon que consomme une nation pourrait presque servir de mesure pour apprécier le degré de richesse et de civilisation auquel elle s'est élevée». On pourrait ajouter que la civilisation ne sera complète que le jour où le consommateur saura discerner le vrai du faux, le bon marché apparent du bon marché trompeur.

SAVONNERIE MARSEILLAISE.

Les gouvernements, en multipliant les expositions internationales, fournissent à chacun de précieux moyens d'instruction et c'est dans ces luttes pacifiques, en face des personnes compétentes, que doivent se classer définitivement suivant leur mérite réel et les hommes et les choses.

Les pays étrangers étaient représentés dans la classe 45 par des industriels importants; mais nous avons constaté à regret, en Amérique principalement, une tendance à faire jouer aux corps inertes en général et au silicate de soude en particulier un rôle que nous ne saurions encourager.

D'après les dernières statistiques, la production totale du savon en France est de 250 millions de kilogrammes, d'une valeur approximative de 120 millions de francs; la savonnerie marseillaise fournit 100,500,000 kilogrammes d'une valeur de 46 millions de francs environ; sa fabrication se divise ainsi :

Savon marbré	46,500,000 kilogr.
Savon d'industrie à base d'huile d'olive	5,500,000
Savon unicolore à base d'huiles concrètes	48,500,000
TOTAL	100,500,000

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Elle exporte annuellement et dans le monde entier de 9 à 10 millions de kilogrammes.

C'est à tort qu'on a accusé l'industrie marseillaise d'être routinière et de n'avoir réalisé aucun progrès. Elle a eu raison de ne pas chercher à modifier le procédé de fabrication auquel elle doit sa réputation, et de n'avoir porté ses efforts que sur l'étude et l'utilisation des corps gras nouveaux importés par le commerce, sur les modifications qui étaient de nature à abaisser la main-d'œuvre, à diminuer le prix de revient du produit sans en altérer la qualité. Les nouvelles usines qui ont été construites dans ces derniers temps non seulement à Marseille, mais sur divers points de la France, réalisent de véritables progrès et indiquent une connaissance profonde du métier de la part de ceux qui en ont conçu les plans et qui les dirigent. Aussi avons-nous été profondément surpris du reproche immérité qui est adressé à l'industrie savonnière par une revue périodique, souvent mieux inspirée, qui a été distribuée à tous les membres du jury : « Bien peu de modifications ont été introduites dans le régime des usines existantes et tout s'y passe encore, même à Marseille, centre et berceau de cette industrie, comme si la science n'avait pas progressé [1]. »

Il suffit de visiter les usines de Marseille, de Paris, de Lyon, de Nantes et de bien d'autres localités pour reconnaître que la savonnerie française ne s'est pas complu dans la routine, qu'elle n'a en aucune façon dédaigné et méconnu les progrès que le temps et la science ont amenés et qui étaient compatibles avec son genre d'industrie.

Ainsi que le faisait observer l'honorable M. Fourcade en 1878, « en matière de savonnerie, il ne faut pas s'attendre à enregistrer des inventions d'une exposition à l'autre, ces expositions fussent-elles à nombre d'années de distance l'une de l'autre : les huiles et les graisses ne peuvent donner maintenant ni plus ni moins qu'autrefois, et les procédés de fabrication ne peuvent offrir à la science ni un fait ignoré ni une découverte intéressante ».

Les seules améliorations réalisables consistent donc dans la simplification de la main-d'œuvre et la diminution du prix de revient, dans l'utilisation des sous-produits, et la plus intéressante à signaler dans cet ordre d'idées nous paraît être l'extraction de la glycérine des lessives.

Jusqu'à ces derniers temps, les lessives usées et contenant de la glycérine et du chlorure de sodium en dissolution étaient vendues à vil prix à des industriels qui les traitaient dans des usines *ad hoc*, ou étaient simplement jetées sans qu'on se préoccupât d'en tirer parti. La grande quantité d'eau à évaporer et les frais en résultant, la présence d'une forte proportion de sulfure de sodium rendaient la solution du problème difficile; on y est cependant parvenu et voici comment on procède :

Les lessives de relargage et celles qui proviennent du traitement des gras pour les savons unicolores sont traitées par de l'acide sulfurique à 60 degrés jusqu'à réaction

[1] *Les grandes usines* de Turgan (juillet 1889).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fortement acide. Le mélange est porté à l'ébullition et abandonné pendant quelques heures pour attendre la décomposition complète de l'hyposulfite. A ce moment de l'opération, les savons des acides gras solubles remontent à la surface mélangés au soufre; on recueille ces matières et on les rejette au dehors. On sature partiellement avec de la chaux éteinte, et l'expérience nous a prouvé qu'il convient de terminer l'opération avec du carbonate de chaux pour obtenir une liqueur neutre. Cette pratique a été introduite pour éviter la formation de l'hyposulfite de chaux et évaporer des liqueurs neutres qui se colorent moins par l'évaporation.

La liqueur neutre, ainsi préparée et décantée, est versée dans un appareil à concentrer (système Chenailler) où l'évaporation commence. Cet appareil se compose de neuf lentilles en tôle de fer avec cuillers intérieures servant à ramasser l'eau condensée des vapeurs circulant à l'intérieur et tournant dans une cuve, également en tôle, où est naturellement versée la liqueur à évaporer.

Le chlorure de sodium se cristallise sur les parois des lentilles, et un ouvrier, muni d'un racloir, les en débarrasse au fur et à mesure qu'il se produit et fait tomber ce sel au fond des cuves. Un second chenailler reçoit les lessives partiellement évaporées dans le premier et amène la glycérine au point de concentration désiré.

La concentration de la glycérine est arrêtée quand le point d'ébullition atteint 150 degrés, et à ce moment la composition de la glycérine est la suivante :

Glycérine	80
Eau	10
Sel	10
TOTAL	100

Cette glycérine est livrée aux épurateurs, qui lui font subir un traitement pour éliminer les dernières traces d'hyposulfite et la distiller; elle se vend couramment de 50 à 60 francs les 100 kilogrammes.

MM. Michaud fils frères, d'Aubervilliers (Seine), exploitent, depuis 1882, un procédé qu'ils ont fait breveter et qui consiste dans l'extraction de la glycérine des corps gras neutres avant la transformation de ceux-ci en savon. Au lieu de se borner à concentrer les lessives de rebut pour en retirer un produit qui exige une distillation et un raffinage subséquents, ainsi qu'on l'obtient par le procédé que nous venons de décrire, ils ont cherché à obtenir une glycérine qui pût être vendue aux mêmes conditions de prix et aux mêmes acheteurs que la glycérine de stéarinerie. Pour cela, ils devaient naturellement s'attacher à employer un procédé qui leur permît d'extraire la glycérine des corps gras avant leur transformation en savon. Il était nécessaire que la nuance de ceux-ci ne fût pas altérée par l'emploi des acides gras plus ou moins colorés, ce qui serait infailliblement arrivé par la méthode de saponification calcaire avec décomposition du savon de chaux par l'acide sulfurique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les procédés de saponification aqueuse n'avaient point donné jusqu'à cette époque le résultat pratique cherché: aussi, eurent-ils recours à l'action que la poudre de zinc, résidu de la métallurgie du zinc, dont les propriétés réductrices sont bien connues, devait avoir sur les corps gras sous pression et en présence de l'eau.

La poudre de zinc, aussi appelée *grès de zinc, cendre de zinc,* contient 947 p. 1000 environ de zinc à l'état métallique et est employée, comme on le sait, dans l'industrie de la teinture, comme décolorant (Würtz, *Dictionnaire de chimie*).

En traitant, en effet, les corps gras neutres dans un autoclave, sous une pression de vapeur de 10 à 11 kilogrammes, pendant huit à dix heures, en présence de l'eau avec un poids de poudre de zinc d'environ 4 p. 1000 de celui des corps gras, on obtient une séparation complète des acides gras et de la glycérine. La petite quantité de poudre de zinc n'a aucune influence, malgré sa combinaison partielle avec les acides gras, sur la transformation de ceux-ci en savon; il n'est pas nécessaire de recourir à un traitement acide; le savon zincique, qui a été produit en quantités peu appréciables, est d'ailleurs détruit par l'action des lessives de soude caustique et le zinc disparaît sous forme d'oxyde dans les sous-lessives.

Grâce aux propriétés décolorantes de cette poudre de zinc, MM. Michaud fils frères obtiennent ainsi une glycérine blonde beaucoup moins colorée que celle généralement obtenue par l'industrie stéarique, et des acides gras tels que la nuance des savons fabriqués est la même que celle des savons obtenus avec les corps gras neutres correspondants.

Telle est l'amélioration importante sur laquelle nous avons cru opportun d'insister, qui permet aux savonniers de retirer de leurs lessives une matière qui était presque entièrement perdue pour eux et dont la mise en valeur entraîne un abaissement dans le prix du savon fabriqué.

On a remarqué que, sur la quantité totale des savons fabriqués à Marseille, figurent 48,500,000 kilogrammes de savon unicolore à base d'huile concrète. Cette fabrication mérite que nous nous y arrêtions, car elle a soulevé et soulève encore des discussions passionnées.

Elle date de 1851, époque où furent importées à Marseille des graines oléagineuses appelées *coprah* et *palmiste,* qui donnent une huile concrète parfaitement saponifiable comme le coco, et produisent un savon moussant abondamment. Plusieurs savonniers (les Rouard, les Tivollier, les Lieutaud) se préoccupèrent immédiatement de développer cette nouvelle branche de leur industrie, mais ne tardèrent pas à s'apercevoir que, par le procédé normal de fabrication, le savon résultant des acides gras de ces huiles ne s'hydratait pas au-dessus de 28 p. 100. Il résultait, de ce fait, un manque de rendement et une élévation de prix de revient qui rendaient la lutte difficile avec le savon marbré; ils eurent alors la pensée d'amener leur nouveau produit à la quantité maxima d'eau pouvant être contenue dans le savon-type, soit 35 p. 100, par une opération déjà connue, dite *augmentation,* et qui était considérée par eux, non pas

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

comme une fraude, mais comme un procédé complémentaire, obligatoire, pour rendre leurs produits vendables.

L'augmentation se pratique comme suit :

Après la liquidation, c'est-à-dire quand la fabrication est entièrement terminée, la pâte savonneuse est transvasée dans une autre chaudière où l'on a préalablement introduit l'eau d'augmentation. On brasse vigoureusement et on arrive d'autant plus aisément au résultat poursuivi que le savon à base d'huile concrète, qui ne s'hydrate qu'à 28 p. 100, en suivant le procédé normal, supporte une augmentation presque indéfinie. M. Balard dit, dans son rapport de 1855, que « rien ne limite la quantité d'eau », et nous nous souvenons d'avoir analysé des savons en Angleterre qui en contenaient jusqu'à 75 p. 100. Ce système ne constitue du reste pas une invention et on n'avait pas attendu la découverte des huiles concrètes pour pratiquer l'augmentation sur une vaste échelle soit en Italie, soit en France. Dès le commencement du XVII^e^ siècle, les Génois s'y livraient avec entrain et l'édit de Louis XIV, en 1688, avait pour but d'en arrêter l'élan en Provence. Toutes les personnes qui se sont occupées de l'historique de la savonnerie connaissent les fameuses doléances adressées aux États généraux de 1789 par les blanchisseuses et lavandières qui protestent dans le style de l'époque « contre ces âmes intéressées qui, franchissant toutes les bornes de l'humanité, ne craignent pas d'établir leur fortune sur le plus pur sang de la plus basse population ».

La tentative était donc dangereuse, et c'est la raison pour laquelle les anciens savonniers de Marseille ne sont pas entrés dans cette voie au début, voulant laisser au temps le soin de réglementer cette fabrication et de lui imposer les errements qu'ils avaient toujours suivis. Cette nouvelle fabrication amena, en effet, des excès dont furent victimes ceux mêmes qui les avaient commis. Il est difficile de résister à la tentation d'ajouter un excès d'eau, et de ne pas se laisser entraîner par l'appât du gain, et les industriels qui ont prospéré et se sont créé des marques justement appréciées sont précisément ceux qui se sont imposé de ne pas introduire dans leurs produits une quantité d'eau excédant la quantité normale. Mais, on le voit, ce procédé n'est pas le vrai procédé marseillais; il laisse la porte ouverte à l'imprévu et place le consommateur à la discrétion du fabricant, de sa délicatesse et de sa loyauté.

Nous tenions essentiellement à nous expliquer sur ce point parce que le jury, en ne décernant que des médailles d'argent aux représentants de cette industrie, n'a, en aucune façon, méconnu l'importance de leur production, l'intelligence de leurs efforts et leur honorabilité personnelle; il a eu pour but d'établir clairement la différence existant entre les deux procédés de fabrication, et d'établir une ligne de démarcation bien tranchée entre l'ancienne fabrication et la nouvelle; il a réduit à leur véritable valeur des assertions fantaisistes et imprudentes contenues dans certaines notices distribuées à ses membres, à savoir : « que l'ancienne savonnerie marseillaise avait vécu, que le savon marbré avait fait son temps, qu'il avait été supplanté par le savon unicolore à base d'huile concrète, que le savon blanc pour teinture, fabriqué autrefois avec de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'huile d'olive et d'un prix trop élevé, était remplacé, aujourd'hui, avantageusement par un produit spécial..... dont la réputation est universelle; que l'ancienne savonnerie représentait la routine, et la nouvelle, le progrès.»

Il était du devoir du jury de ramener la question sur son véritable terrain, et c'est pour cette raison qu'il n'a pas hésité à donner un grand prix à la maison Honoré Arnavon, qui représente l'ancienne savonnerie marseillaise comme les jurys de 1855, 1867 et 1878 avaient décerné des médailles d'honneur aux expositions collectives de cette industrie.

Que lisons-nous, du reste, dans les rapports de nos honorables devanciers?

En décernant une médaille d'honneur à la savonnerie marseillaise, le jury n'a fait que sanctionner, sur la qualité du savon de ses produits qui sortent de la presque totalité de ses nombreuses usines, le jugement qui en est porté tous les jours par les consommateurs sur les divers marchés du monde entier et par les fabricants des autres localités eux-mêmes qui, pour recommander leurs productions à l'attention du public, intitulent leurs usines *savonneries marseillaises* et leur produits *savons de Marseille.*

Cette dénomination du savon de Marseille est surtout réservée à cette qualité de savon qui présente une marbrure grenue à gros grains bleu pâle ou bleu vif et qui, offrant par cette marbrure même la garantie d'une bonne et loyale fabrication, permet à l'acheteur d'apprécier au simple aspect la valeur réelle du produit qu'il se procure. C'est la bonne qualité de ses produits généralement appréciée qui a poussé les autres pays à des efforts pour obtenir un savon semblable et qui a répandu ainsi dans la presque totalité des usines cette tendance à obtenir ce qu'on pourrait appeler un *savon normal.* (Exposition universelle, Paris, 1855, rapport du jury international, 10e classe, *arts chimiques,* Balard, rapporteur, p. 528.)

Dans chaque contrée, on trouve des savons spéciaux, dont la composition et les procédés de fabrication dépendent des matières premières et des habitudes locales. Quelques-uns sont plus généralement estimés, en raison soit de leur composition bien définie, toujours exempte d'excès d'alcali ou de matières grasses, de sel et d'eau, soit des garanties sur leur origine et leurs qualités que peut offrir au consommateur leur aspect spécial : tel est le produit de la saponification classique dont les types se rencontrent à Marseille..... La préparation de la marbrure constitue un moyen d'épuration en même temps qu'une garantie de la qualité au point de vue de la proportion d'eau beaucoup moins variable que dans les divers savons unis et marbrés faits à froid. (Exposition universelle de Londres, 1862, classe 4, Payen, rapporteur, p. 183 et 184.)

Les corps gras ne sauraient produire aujourd'hui ni plus ni autrement que par le passé et nul ne prétendra que les additions dont on surcharge si fréquemment les savons soient un perfectionnement. Chercher à retenir de l'eau salée dans la pâte, à y introduire du talc, du sulfate de baryte, des terres argileuses ou ocreuses, des fécules de toute sorte pour en augmenter le poids ou pour obtenir un bon marché fallacieux, c'est de la tromperie et non de l'industrie.....

La savonnerie de Marseille continue à tenir, sans conteste, le premier rang dans l'industrie savonnière..... Pourquoi donc cette grande industrie, dans cette terre pour ainsi dire classique, oublie-t-elle que c'est le respect des bonnes traditions qui a valu aux produits de Marseille leur notoriété universelle, qui n'a pas été l'œuvre d'un jour et que c'est sûrement l'entamer que de livrer au commerce un produit privé de son mérite traditionnel? Si le type premier ne peut pas être universellement conservé à Marseille à cause de l'insuffisance des huiles de choix, qu'au moins il ne sorte plus de ses fabriques du savon d'augmentation, du savon baryteux, du savon de talc avec ou sans ces derniers noms qui ne masquent, en réalité, que des savons contenant des corps inertes en proportion

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

quelconque. (Exposition universelle de Paris, 1867, groupe V, classe 44, Fourcade, rapporteur, p. 157, 158 et 159.)

L'industrie du savon est devenue pour la cité phocéenne la source d'une richesse considérable dont on ne peut qu'encourager le développement. Cette industrie produit une qualité incontestable de savon contenant, en moyenne, 60 p. 100 d'acide oléique et margarique, 7 p. 100 de soude combinée et 33 p. 100 d'eau. (Exposition universelle de Philadelphie, 1876; rapport du jury international sur les produits chimiques, par Kühlmann.)

Si, en savonnerie, le bon marché était une concession faite à l'acheteur, il y aurait lieu de s'en applaudir, mais les réductions de prix qui se sont produites depuis un certain nombre d'années ont constamment marqué une réduction équivalente et plus qu'équivalente dans la qualité; si bien que le consommateur, dans un grand nombre de cas, paye du mauvais savon plus cher que du bon.....

On ne peut que regretter pour les consommateurs ces fausses économies, car le savon marbré de Marseille a toujours été et restera toujours le meilleur marché relativement à sa valeur intrinsèque...

Il a dû son succès dans le passé à son prix relativement peu élevé et à la garantie de pureté que la marbrure donnait à l'acheteur. Une telle garantie était utile et commode. Comme beaucoup d'acheteurs le savent, le savon est constitué dans les proportions suivantes :

Corps gras	57
Alcali	7
Eau	34
Divers	2
TOTAL	100

Si le savon mousseux pouvait être retenu dans les limites d'une quantité loyale, comme est le savon marbré, il n'y aurait qu'à se féliciter de la faveur qu'il a obtenue; sa fabrication est la cause déterminante de nombreuses opérations commerciales, notamment d'une active importation d'huile de palmistes et conséquemment d'un aliment utile à notre navigation. Malheureusement l'abus a promptement suivi l'extension que ce savon a prise dans la consommation.....

Le jury, tout en regrettant que ce savon soit l'objet de sophistications qui peuvent s'y cacher sans être suffisamment visibles, n'a pu se refuser à en reconnaître le mérite à l'état loyal et d'après les produits exposés; il a récompensé d'une médaille d'argent les maisons qui livrent leurs savons blancs sous une marque qui leur est personnelle, servant de garantie d'origine et de qualité aux consommateurs.

Nous n'avons pas hésité à appuyer notre opinion de ces diverses citations afin de bien prouver que le jury de 1889 n'a pas innové, n'a pas créé une théorie de circonstance, mais s'est appliqué au contraire à se montrer respectueux des principes nettement posés depuis trente-cinq ans par les sommités de la science et énergiquement sanctionnés à l'occasion de toutes les Expositions internationales.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

LISTE DES RÉCOMPENSES.

GRAND PRIX.

MM. H. Arnavon, à Marseille.

La maison Honoré Arnavon a été fondée à la fin du siècle dernier par Honoré Arnavon.

Ses successeurs furent : Honoré-Pascal Arnavon, qui acheta en 1806 les deux usines actuellement encore exploitées; Honoré-Mathieu Arnavon, qui réalisa dans l'installation industrielle des progrès sérieux; et Honoré-Louis Arnavon, qui est le chef actuel de la maison.

Quatre générations se sont donc succédé dans l'exploitation de ces usines, qui s'étendent sur un espace de 4,000 mètres carrés entièrement couverts. 14 chaudières, d'une capacité totale de 300 mètres cubes, servent à la fabrication du savon. 52 jeux de mises ou séchoirs servent à sa confection.

La vapeur est produite par 4 générateurs de 50 chevaux chacun; 1 machine de 25 chevaux actionne le concasseur à soude, 4 monte-pains et 14 pompes pour le service des lessives. 1 machine spéciale fait mouvoir les monte-pâte.

La production annuelle de la maison Honoré Arnavon a été, dans les quatre dernières années, de 7,500,000 à 8 millions de kilogrammes; elle fabrique toutes les qualités de savon :

I. *Pour l'industrie :* 1° Savons blancs, dits *extra,* à l'huile d'olive sans mélange d'huile de graines;

2° Savons blancs, dits *première qualité,* à l'huile d'olive avec un mélange d'huiles d'arachide;

3° Savon vert à l'huile d'olive extraite par le sulfure de carbone;

4° Savon à l'huile de palme.

II. *Pour le ménage :* 1° Le savon marbré bleu pâle, de Marseille, à croûte blanche;

2° Le savon marbré bleu vif, de Marseille, à croûte rouge;

3° Le savon unicolore extra *Le Panache,* sans augmentation d'eau, garanti à 72 p. 100 corps gras et alcali;

4° Le savon unicolore mousseux *Le Phare.*

III. *Pour l'exportation :* le savon marbré bleu pâle et bleu vif recuit.

IV. *Pour la toilette :* des savons composés avec des corps gras de choix, parfumés et livrés en pains, en barres, en boîtes ou cartons.

Tous ces produits sont purs et garantis francs de talc, sulfate de baryte, silicate de soude, etc. Elle s'est de tous temps préoccupée d'ouvrir des débouchés nouveaux aux savons de Marseille, surtout auprès des grandes industries étrangères (Italie, Suisse, Belgique, Allemagne, Autriche, Russie, Angleterre, Amérique), et elle est parvenue à faire pénétrer les savons d'industrie dans les pays les plus lointains pour la teinture des soies, le peignage et la filature des laines, teinture en rouge, apprêts, etc.

La maison Honoré Arnavon a installé un laboratoire de chimie dirigé depuis trente ans par M. Baudoin, où sont analysés tous les corps gras et alcalis entrant dans la composition du savon comme tous les produits fabriqués sortant des usines. Des conférences faites au Trocadéro, à l'Exposition universelle de 1878, sous la présidence de M. Chevreul, des brochures, des tableaux ont été propagés par la maison pour vulgariser les moyens d'analyser les savons et les huiles et permettre, à tous ceux qui ont intérêt à le faire, de se rendre compte chimiquement du produit qu'ils emploient.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

RÉCOMPENSES OBTENUES :

1831, croix de la Légion d'honneur;
1851, Exposition universelle, Londres, *prize medal;*
1853, Exposition universelle, New-York, mention honorable;
1855, Exposition universelle, Paris, 2 médailles de première classe personnelles, en dehors de la médaille d'honneur accordée à la savonnerie marseillaise;
1860, croix de la Légion d'honneur;
1862, Exposition universelle, Londres, *prize medal;*
1867, Exposition universelle, Paris, médaille d'or;
1878, Exposition universelle, Paris, rappel de médaille d'or personnelle, en dehors du diplôme d'honneur accordé à la savonnerie marseillaise.

L'ancienneté, l'honorabilité de la maison Arnavon, jointes aux services que ses divers chefs ont rendus à l'industrie et aux récompenses élevées qu'elle a déjà méritées, l'ont désignée naturellement à l'attention du jury et justifient la haute distinction qui lui est accordée.

MÉDAILLES D'OR.

MM. Serpette, Lorois, E. Langlois et C^e^, à Nantes.

La maison Serpette a été fondée en 1844. Il n'y avait à Nantes, à ce moment, aucun des éléments nécessaires à cette fabrication, tout était à créer : fabrique de soude et fabrique d'huile, importation de sulfate, d'essence, d'huile d'olive, de graines oléagineuses.

En 1850, MM. Serpette créèrent une fabrique de soude dont les produits étaient uniquement destinés à leur savonnerie.

En 1854, ils créèrent une huilerie et, pour l'alimenter, établirent sur la côte occidentale d'Afrique, à Sierra Leone, trois comptoirs situés à Saw-Pitt, à Camalamba et à Mombolo. Dans ces trois comptoirs, des agents achetaient aux naturels des graines d'arachide, de sésame, de noix et des huiles de palme; ces produits étaient amenés en France par navires affrétés et par quatre navires appartenant à la maison.

En 1865, ils établirent à Dellys (Algérie) un comptoir où l'on achetait directement aux Kabyles de huiles d'olive d'Alger.

En 1887, un incendie a détruit l'huilerie et la fabrique de soude qui n'ont pas été reconstruites et tous les efforts de ces industriels se sont concentrés sur la savonnerie.

MM. Serpette accusent une production annuelle de près de 10 millions de kilogrammes de savons de qualités diverses : savon marbré dit *de Marseille;* savon marbré, bleu pâle ou bleu vif, dit *savon à la Couronne;* savon dit *Saint-Charles;* savon marbré bleu et marbré rose se vendant principalement en morceau, dit savon *Saint-Hubert;* savon en morceau marque *à l'hermine,* spécialement destiné à l'exportation.

RÉCOMPENSES OBTENUES :

Exposition universelle de Paris, 1855, médaille de bronze;
Exposition universelle de Paris, 1867, médaille d'argent;
Exposition universelle de Paris, 1878, médaille d'or.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Henri Serpette a été nommé en 1868 chevalier de la Légion d'honneur, en raison de ses diverses créations à Nantes.

*MM. Roulet fils et C^e^*, à Marseille.

Ces établissements fondés en 1807 par M. Auguste Roulet et dirigés jusqu'en 1881 par ses fils, MM. Charles et Henri Roulet, le sont aujourd'hui par M. Auguste Roulet, petit-fils du fondateur, et M. Émile Roustan, son associé.

L'usine exploitée par MM. Roulet fils et C^ie^ se divise en deux parties distinctes : l'une pour les savons marbrés de Marseille et l'autre pour les savons blancs, marque *Le Lilas*. Sa production annuelle est de 4,500,000 kilogrammes qu'elle expédie dans toute la France ainsi qu'en Belgique, Suisse, Italie, Hollande, Suède, Turquie, Égypte, Amérique du Nord et Amérique du Sud.

RÉCOMPENSES OBTENUES :

Exposition universelle, Londres, 1862, *prize medal.*

Exposition universelle, Paris, 1867, médaille d'or, médaille d'argent et croix de la Légion d'honneur à M. Henri Roulet.

Exposition universelle, Paris, 1878, deux médailles d'or, croix de la Légion d'honneur à M. Charles Roulet.

MM. Sarlin et Gazagne, Italie.

(Société nouvelle des huileries et savonneries méridionales.)

Fondée en 1869, la Société des huileries et savonneries méridionales a pris rapidement une importance considérable.

Cette société a placé ses exploitations dans les plus grands centres du bassin méditerranéen : Bari (Italie), Utrera (Espagne), Tunisie. Nous ne nous occuperons que de la savonnerie dont l'usine est à Bari et dont le siège social est à Marseille.

Elle n'emploie exclusivement que l'huile d'olive qu'elle fabrique elle-même et qui provient du traitement des grignons d'olive par le sulfure de carbone. Elle consomme environ 6,500 kilogrammes d'huile par jour donnant 10,000 kilogrammes de savon, soit environ 3,500,000 kilogrammes par an.

Le savon obtenu est d'une belle couleur verte naturelle. Cinq puissantes chaudières sont employées à la produire et la transformation de l'huile s'opère en quarante-huit heures par de fortes lessives de soude caustique. L'aspect du produit est beau et la couleur verte, qui au début avait présenté une grande difficulté auprès des consommateurs, est devenue actuellement en Italie, en Angleterre et en Amérique, un signe distinctif de provenance et de pureté, et la consommation tend à s'augmenter chaque jour, principalement pour les teinturiers en soie, en coton, en noix, en chanvre et les laveurs de laines.

L'usine de Bari a été décrite dans le rapport sur les industries de l'Italie méridionale par l'ingénieur Bottura sur l'ordre du Ministère de l'agriculture, de l'industrie et du commerce d'Italie, et dans un mémoire au même ministère, de l'ingénieur Sonnino.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Edward Cook et Cie, à Londres.

(East London soap Works Bow.)

L'importante maison Cook et Cie produit, d'après ses indications, 800,000 kilogrammes de savon par mois, soit près de 10 millions de kilogrammes de savon par an et emploie plus de 300 ouvriers. M. Cook expose non seulement les nombreuses qualités de savon qu'il fabrique, mais encore les matières premières qu'il emploie, et il a présenté dans sa vitrine les diverses phases de sa fabrication :

1° Des graisses animales naturelles dans l'état où il les reçoit des bouchers;
2° De ces graisses purifiées et mises à l'état de suif de bœuf;
3° Du résidu des graisses après pression hydraulique, appelé *graillon;*
4° Du suif décomposé en acides gras et en glycérine;
5° De l'huile d'olive décomposée en acides gras et en glycérine;
6° De la résine;
7° De la soude caustique pour la fabrication des savons durs et de la potasse pour celle des savons mous;
8° Une solution de soude caustique dans l'eau;
9° Du suif et de la soude caustique dissous ensemble;
10° Du savon de chaux insoluble dans l'eau;
11° Du suif et de la soude caustique dissous ensemble avec adjonction de sels pour séparer le savon de la solution contenant la glycérine;
12° Du savon d'écume fait avec du suif rectifié et de la soude caustique;
13° Du savon jaune fait avec du suif, de la résine et de la soude caustique;
14° Du savon marbré (*mottled soap*);
15° Du savon marbré (*blue mottled soap*);
16° Du savon transparent;
17° Du savon mou fabriqué avec des huiles et de la potasse caustique.

Ces divers spécimens de l'ensemble de cette exposition ont intéressé le jury et attiré son attention.

Compagnie Luz Stearica, Brésil.

La Compagnie Luz Stearica a été fondée en 1831. Son capital est de 2 millions de francs.

Elle emploie : 120 ouvriers, 200 chevaux de force vapeur et 60 chevaux de force motrice. Son chiffre d'affaires s'élève annuellement à 4 millions de francs depuis 1887.

En 1867, sa production journalière était de 1,000 kilogrammes d'acide stéarique; en 1878, de 2,000 kilogrammes et actuellement de 5,000 kilogrammes.

Le système qu'elle emploie depuis 1882 est la saponification aqueuse avec les appareils A. Michel. Elle a donc été une des premières industries à abandonner l'emploi de la saponification calcaire.

La glycérine qu'elle présente est de toute pureté, n'employant que l'eau pour la décomposition des corps gras neutres. Elle est presque entièrement expédiée en France où elle est toujours cotée au-dessus des autres glycérines. Le savon d'oléine qu'elle expose est fabriqué avec de l'acide oléique sans addition d'autres corps gras.

Cette industrie, qui tend à prendre un grand développement au Brésil, est une des plus importantes des deux Amériques dans son genre.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

RÉCOMPENSES OBTENUES.

En 1856, *prize medal* à Londres.
En 1867, médaille d'argent à Paris.
En 1875, diplôme d'honneur à Rio.
En 1876, diplôme d'honneur à Philadelphie.
En 1881, diplôme d'honneur à Rio.
En 1882, médaille d'or à Buenos Ayres.
En 1888, diplôme d'honneur à Rio.

M. Lever Bros (*Sunlight soap*), Angleterre.

Nous lisons, dans la notice accompagnant l'exposition Lever Bros, qu'il inaugura en 1886 la fabrication du savon *Sunlight* et produisit à cette époque 20 tonnes de savon par semaine. En juin 1886, il agrandit son établissement et produisit 90 tonnes. En novembre 1886, il augmenta encore sa production et la porta à 270 tonnes. En juin 1887, elle était de 450 et son usine ne pouvait pas en produire davantage. Aussi en février 1888, M. Lever Bros acheta-t-il 52 acres de terrain sur les bords de la rivière Mersey et commença-t-il à construire un vaste établissement capable de produire 750 tonnes par semaine.

M. Lever Bros attribue le succès de son produit à sa pureté et aux soins minutieux qui président à sa fabrication. Il tient essentiellement à déclarer que son savon est garanti franc de toute matière inerte et d'ingrédients nuisibles. Aussi, s'engage-t-il à donner 1,000 livres sterling à celui qui prouvera le contraire.

Ses débouchés sont en Grande-Bretagne, en France, en Belgique, en Hollande, en Suisse, en Italie, en Allemagne, en Autriche, en Norvège, au Canada, en Australie, à la Colonie du Cap, en Amérique du Sud, en Chine, en Égypte et aux Indes.

Ce savon a la propriété de se dissoudre également bien dans l'eau chaude et dans l'eau froide; il ne contient, ni alcali à l'état libre, ni acides gras non saponifiés, ni excès d'eau, ni matière colorante étrangère aux éléments constitutifs.

MM. J.-M. Scott et Cie, à Buenos-Ayres (République Argentine).

La maison Scott et Cie, malgré une apparence d'origine britannique, est une maison essentiellement française, fondée et dirigée par des Français, qui, les premiers, ont introduit l'industrie stéarinière dans la République Argentine. Malgré de grandes difficultés, ils en ont fait une des industries les plus florissantes du pays où jusqu'alors les stéariniers de Belgique, de Hollande et d'Allemagne régnaient en maîtres. Leur production approximative dépasse 1,500,000 kilogrammes de savon d'oléine normalement fabriqués et d'un joli aspect.

Quoique plusieurs fabricants soient venus leur créer une concurrence sérieuse, ils ont su maintenir leur usine au premier rang.

MM. Lizariturry y Rezola, à San Sébastien (Espagne).

L'usine de la *Providencia* produit 2,500,000 kilogrammes de savon; elle se compose de 10 chaudières, 26 bacs à lessive, 62 mises en tôle, 6 machines à estamper, d'un appareil pour décolorer

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'huile de palme. Elle écoule ses produits en Espagne, dans les colonies espagnoles : Cuba et Porto-Rico. Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition de Paris, 1867; une médaille d'or à l'Exposition de Barcelone, 1888. Si elle n'a pas exposé à Paris, en 1878, c'est que ses usines avaient été incendiées pendant la guerre carliste et qu'elle les a reconstruites sur une plus vaste échelle avec des appareils de construction française et du système le plus perfectionné. L'usine est éclairée à la lumière électrique. Elle déclare dans sa notice qu'elle fabrique des savons marbrés et unicolores par le procédé dit *à la grande chaudière* et qu'aucun de ses savons n'est chargé de matières inertes.

MÉDAILLES D'ARGENT.

M. Morel (Charles), à Marseille.

M. Charles Morel a créé son industrie en 1860. En 1874, il agrandit considérablement le champ de ses affaires et construisit une usine pour la fabrication des savons unicolores à base d'huile concrète. Malgré son importance, cet établissement devint insuffisant, et, en 1878, il en construisit un second qu'il inaugura en 1883. Les deux usines occupent une superficie de 13,000 mètres carrés de terrain. Elles sont aménagées de façon que les opérations s'y suivent dans un ordre méthodique et régulier; que les matières premières entrent par une extrémité, y subissent successivement les transformations nécessaires et que le savon sort par l'autre extrémité.

On évite ainsi les fausses mains-d'œuvre et on obtient une surveillance plus facile et plus complète.

Une pompe rotative à double effet aspire la pâte de la cuve et la refoule dans des canaux d'où on la dirige dans des mises au séchoirs. Le système de découpage, de séchage, estampage et mise en caisse est également des plus perfectionnés et la maison Morel a adopté pour le découpage des pains, barres ou morceaux, le système de M. Baculard, ingénieur-architecte.

Un petit chemin de fer, système Decauville, amène les pains destinés à être coupés en barres et à être marqués. Cette opération est faite au moyen du système Alphonse Morel.

La vapeur nécessaire à cette importante fabrication est produite par sept générateurs d'une puissance de 300 chevaux-vapeur. Deux machines horizontales de 6 chevaux desservent les pompes et les concasseurs, ainsi que les étuves de séchage des savons à estamper.

La maison Morel accuse dans sa brochure une production annuelle de 12 millions de kilogrammes qu'elle écoule sous deux marques : la *Bonne mère* et le *Sacré-Cœur*. Elle ne fabrique que des savons durs, unicolores, à base de soude et emploie la soude brute ordinaire du commerce.

Comme la plupart des savonniers, la maison Charles Morel extrait de ses lessives usées la glycérine par le système dont nous avons parlé dans l'exposé général de la savonnerie.

RÉCOMPENSES OBTENUES.

Paris, 1878, Exposition universelle, médaille d'argent.
Anvers, 1885, Exposition universelle, médaille d'argent.

M. Baron fils, à Marseille.

M. Baron date de 1865 et fabrique du savon unicolore à base d'huile concrète sous les marques de la *Tulipe* et du *Coquelicot*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Son usine se compose de trois bâtiments parallèles et contigus qui ont 3,200 mètres carrés, à proximité des ports et de la gare maritime.

Une puissance de 135 chevaux fournit la vapeur nécessaire. Deux machines actionnent les pompes et le dynamo, produisant l'électricité servant à l'éclairage.

Les mêmes perfectionnements que nous avons notés pour M. Morel se rencontrent dans l'usine de M. Baron qui se distingue cependant par un soin méticuleux apporté dans toutes les questions de détail.

La marche des lessives, l'aspiration de l'eau des puits, le coulage des gras et des savons se font au moyen de pompes, ce qui simplifie considérablement la main-d'œuvre. M. Baron accuse dans sa notice une production de 8 millions de kilogrammes de savon de qualité supérieure qu'il vend en France, en Suisse et en Belgique, mais principalement en France où ils font prime sur certaines places.

M. Baron a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition universelle de 1878.

MM. Leca et Cie, à Marseille.

M. Leca fabrique également du savon unicolore à base d'huile concrète sous les marques : *Le Calice, l'Alsace* et *le savon modèle*. Cette maison a été fondée en 1872 et a suivi une marche ascendante. Produisant 450,000 kilogrammes au début, elle avait atteint 1,800,000 kilogrammes en 1878 et 3,200,000 kilogrammes en 1888.

Comme la plupart de ses collègues, M. Leca livre des savons en pains, en barres et en morceaux frappés et a introduit dans cette dernière sorte une modification qui a été appréciée du consommateur et qui consiste à arrondir les bords et les angles de ces morceaux en en supprimant les cannelures. Cette innovation a eu du reste de nombreux imitateurs.

Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition universelle de 1878, une médaille d'or à Amsterdam en 1883 et de nombreuses récompenses dans les concours régionaux.

M. E. Lacour, aux Chartreux, Petit-Quevilly (Rouen).

M. Lacour soutient dans sa notice que l'industrie de la savonnerie ne doit pas rester emprisonnée dans les vieux procédés marseillais et se borner à fabriquer un savon type contenant 33 p. 100 d'eau, 60 p. 100 de corps gras et 7 p. 100 d'alcali; qu'au contraire, l'art du savonnier doit consister à utiliser les alcalis, les huiles et les corps gras de toute nature pour fabriquer des savons répondant à tous les besoins si divers des usages domestiques.

Il a fondé son établissement en 1848 et s'est borné tout d'abord à fabriquer des savons à base de potasse et de soude destinés au foulage des draps. Il est arrivé ensuite à embrasser tous les genres de fabrication en dehors de celui de Marseille. Il produit non seulement des savons unicolores, mais des savons marbrés bleus et roses, des savons de pulpe, du savon blanc marque *Omnibus*, et des savons mous pour l'industrie et l'épicerie.

Il produit également un apprêt pour blanchisseuses et une lessive concentrée dont il suffit de verser 1 litre dans 100 litres d'eau pour l'utiliser immédiatement au coulage du linge.

M. Lacour n'indique pas sa production dans sa notice de 1889, mais nous trouvons dans celle de 1878 que la Savonnerie des Chartreux produisait, à cette époque, 1 million de kilogrammes de produits variés.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Lacour a obtenu une médaille de bronze aux Expositions de 1855 et de 1867 et une médaille d'argent en 1878.

M. Col fils, à Casteljaloux (Lot-et-Garonne).

Cette maison a été fondée en 1829 et son industrie consiste en acides oléiques et margariques, en produits résineux et en savon. La savonnerie se compose de 14 chaudières à vapeur et à feu nu dont la contenance est de 15 à 18 mètres cubes chacune, de 2 étuves séchoirs, de 2 cuves à couler, 2 découpeuses, 6 marqueuses frappeuses et raboteuses. On y produit tous les savons de ménage, blancs, marbrés, les savons d'oléine, les savons fins, les savons mous de potasse et les savons noirs de goudron.

M. Col a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition universelle de 1878 et de nombreux diplômes aux expositions régionales.

MM. Houzeau et C^ie^, à Reims.

La maison Houzeau et C^ie^ a été fondée en 1829, par M. Houzeau-Miron, député de la Marne. La transformation de l'industrie rémoise a amené des modifications dans la fabrication de la maison Houzeau. Les eaux savonneuses provenant du dégraissage des fils cardés cessèrent d'être produites avec autant d'abondance et, comme conséquence, la consommation du savon de dégraissage diminua dans la même proportion. Pour parer à cette diminution, M. Paul Houzeau installa la fabrication du savon dit *de commerce,* destiné au lavage du linge et aux usages dits *domestiques.* Ces savons sont consommés à Reims et dans les environs, dans les Ardennes, l'Est de la France, l'Oise et Paris.

La maison Houzeau, dans ses deux usines, produit actuellement :

Savon de potasse pour l'industrie lainière	800,000 kilogr.
Savon de potasse pour l'usage domestique	700,000
Savon de soude pour l'industrie	200,000
Savon de soude pour l'usage domestique	180,000
TOTAL	1,880,000

MM. Perez et Parraga et C^ia^, San-Salvador.

Cette maison a été fondée en 1876. Elle fabrique du savon de palme en caisses, du savon de Marseille marbré rouge, bleu et gris, parfaitement pur et sans résine, du savon de Cago contenant une petite quantité de résine. Cette usine est l'une des plus importantes de la République de San-Salvador et ses produits jouissent d'une grande faveur dans tous les pays voisins.

MÉDAILLES DE BRONZE.

MM. Lefèvre et C^ie^ (Savonnerie des Deux-Mondes), à Paris.

Savons durs et savons mous, savons bronze, savon au sable perfectionné.

Récompense : Exposition universelle, Paris, 1878, médaille de bronze.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

*MM. Julien fils et C^ie^*, à Brignoles (France).

Maison fondée en 1874. Savon marbré, savon blanc et jaune à base d'huile concrète.

M. Jullien emploie la soude caustique pour ses savons unicolores.

Production : 1,800,000 kilogrammes.

M. L.-J. Lecat (*Savon minéral*), à Maisons-Alfort (Seine).

Maison fondée en 1863; système breveté en 1883. Ce savon est spécialement affecté au nettoyage des ustensiles de cuisine.

Récompensé à l'Exposition universelle de 1867 et dans divers concours régionaux.

*MM. R. W. Bell et C^ie^*, à Buffalo-New-York (États-Unis).

Savon de ménage à la colophane.

Production annuelle : 15 millions de kilogrammes.

Usine à vapeur; 180 ouvriers (hommes, femmes et enfants).

Usine fondée en 1864. Expédie ses produits dans les États-Unis, l'Amérique centrale, l'Amérique du Sud, les Antilles et l'Angleterre. Son prix de vente est très bon marché et ne dépasse pas 0 fr. 40 le kilogramme au détail.

Pour 100 kilogrammes de suif, ce savon contient 30 kilogrammes de colophane et du silicate de soude dont la proportion varie suivant les échantillons.

MM. Bell et C^ie^ exportent également de la poudre de savon, dont ils fabriquent 5 millions de kilogrammes par an et qu'ils exportent dans les mêmes pays que leur savon.

C'est la première fois que la maison Bell expose en Europe.

MENTIONS HONORABLES.

M. H. Lepape, aux Prés-Saint-Gervais (France).

Savon bleu pâle et bleu vif avec manteau, savon jaune d'huile de palme, savon noir pour industrie.

Maison fondée en 1888. Production de 3,000 kilogrammes par jour avec seulement 10 ouvriers. L'empâtage se fait sous une pression de 1/2 à 1 1/2 atmosphère, à l'aide d'un agitateur spécial construit par M. Lepape. La coction et la levée de la cuite se terminent dans des chaudières ordinaires.

M. Ewerell Ward, à Lancaster (Pensylvanie).

Maison fondée en 1876. Emploie des huiles animales et végétales et écoule ses produits dans les États-Unis et le Canada; ils contiennent une forte proportion de borax.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Bacus hermanos, à Badalona, près Barcelone, et à Gérona (Espagne).

La fabrique de Badalona a été fondée en 1875 et celle de Gérona en 1882. La production annuelle est de 1,500,000 kilogrammes, dont le dixième est exporté à Buenos-Ayres, Montevideo, l'Australie et les îles Baléares; le reste est écoulé en Espagne.

La maison Bachs hermanos a obtenu une médaille d'or à l'Exposition universelle de Barcelone.

M. Auguste Janssens Wadeleux, à Bree (Belgique).

Maison fondée en 1878. Savon mou ordinaire, savon blanc et savon diaphane. Exporte à Constantinople.

A obtenu :

Une mention honorable à Amsterdam en 1883;

Une médaille de bronze à Anvers en 1885;

Une médaille d'argent à Bruxelles en 1888.

HORS CONCOURS (MEMBRES DU JURY).

MM. Michaud fils frères, à Aubervilliers (Seine).

La savonnerie Michaud, fondée en 1836 par MM. Legrand père et fils, qui la cédèrent à M. Michaud père en 1849, devint la propriété de MM. Michaud fils frères en 1873.

M. Michaud père, qui, au début, produisait annuellement 400,000 kilogrammes, porta sa fabrication à 1,800,000 kilogrammes à l'époque où ses fils lui succédèrent. Ces derniers ont pu continuer cette progression et atteindre une production annuelle de 6 millions de kilogrammes.

Les quatre cinquièmes sont absorbés par la consommation française; l'autre cinquième est expédié à l'étranger. Les produits de la maison Michaud sont destinés tant à la consommation ménagère qu'à l'industrie. Les uns, tels que le savon d'oléine, livré sous la dénomination de *savon de Paris* comme marque de fabrique, et que la maison fabriquait dès 1836, sont absolument purs et neutres; les autres répondent comme prix et qualité aux exigences commerciales et aux effets de la concurrence.

Nous avons parlé dans l'exposé général de l'importante amélioration apportée par MM. Michaud dans l'industrie savonnière par l'extraction de la glycérine des corps gras neutres avant la transformation de ceux-ci en savon, et l'emploi de la poudre de zinc.

MM. Michaud ont obtenu des récompenses élevées dans les diverses expositions internationales :

Exposition universelle de Paris, 1855, médaille de 1re classe;

Exposition universelle de Paris, 1867, médaille de 1re classe;

Exposition universelle de Paris, 1878, médaille d'or;

Exposition universelle de Sidney, 1879, *first award;*

Exposition universelle de Melbourne, 1880, *silver medal;*

Exposition universelle d'Amsterdam, 1883, médaille d'or;

Exposition universelle d'Anvers, 1885, diplôme d'honneur et croix de la Légion d'honneur.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Charles Roux fils, à Marseille.

M. Charles Roux a fondé en 1818 l'usine dirigée actuellement par M. Jules-Charles Roux, son fils, et par son beau-frère, M. Canaple.

La production actuelle est de 7 millions de kilogrammes, dont :

4,000,000 kilogrammes de savon marbré bleu pâle et bleu vif;

1,500,000 kilogrammes de savon blanc pour industrie à base d'huile d'olive;

1,500,000 kilogrammes de savon unicolore mousseux, marque *La Cornue*.

Deux usines, dont l'une est affectée à la fabrication du savon marbré et la seconde à celle des savons unicolores. Extraction de la glycérine des lessives. Produits expédiés dans toute la France et exportés en Suisse, Amérique, Chine et Japon, et garantis francs de tous corps étrangers aux éléments constitutifs. Marque faisant prime sur les divers marchés de consommation. Nombreux services rendus à l'industrie. Publications sur la fabrication. Recherches sur les corps gras. Méthodes d'analyse. Laboratoire de chimie dirigé par M. Caillol de Poncy, professeur à l'École de médecine de Marseille.

RÉCOMPENSES OBTENUES.

Exposition universelle de Paris, 1855, médaille d'argent personnelle en dehors de la médaille d'honneur accordée à l'exposition collective de la savonnerie marseillaise dont M. Charles Roux avait pris l'initiative;

Exposition universelle de Londres, 1862, *prize medal* et croix de la Légion d'honneur à M. Charles Roux;

Exposition universelle de Paris, 1867, médaille d'or;

Exposition universelle de Philadelphie, 1876, médaille du centenaire et croix de la Légion d'honneur à M. Jules-Charles Roux;

Exposition universelle de Paris, 1878, médaille d'or personnelle en dehors du diplôme d'honneur accordé au Syndicat de la savonnerie marseillaise dont il était le président.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

INDUSTRIE STÉARIQUE

PRODUITS DIVERS DE LA PETITE INDUSTRIE CHIMIQUE

UTILISATION DES DÉCHETS

RAPPORT

PAR

M. ED. MICHAUD

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

INDUSTRIE STÉARIQUE.

SON ORIGINE.

L'industrie stéarique date de soixante ans à peine, et, malgré sa récente origine, est une des industries importantes de certains pays tels que la France, où elle a été créée, l'Angleterre, la Belgique, la Russie, l'Italie et divers autres pays de l'Europe et du nouveau monde.

Dès 1815, Braconnot, chimiste à Nancy, démontrait que les corps gras se séparaient par simple pression en éléments de même nature, soit concrets, mais fusibles à des températures différentes, soit liquides à la température ordinaire, et que les principaux de ces composés, la stéarine, la margarine et l'oléine, associés en proportions variables, forment les suifs et la plupart des huiles et des graisses.

Il sépara le premier la stéarine des deux autres corps qui constituent avec elle le suif, en traitant ce dernier par l'essence de térébenthine nouvellement distillée, et en laissant refroidir le mélange que l'on soumettait ensuite à une certaine pression pour éliminer la margarine et l'oléine, qui s'écoulaient mélangées à l'essence de térébenthine.

Le travail de Braconnot ne pouvait aboutir qu'à l'obtention de chandelles présentant plus de consistance que les chandelles de suif, but que l'on peut atteindre actuellement plus économiquement au moyen de la pression hydraulique directe sans l'intervention d'aucun autre agent de séparation.

Il appartenait à Chevreul, ainsi que l'a démontré M. le professeur Stas, membre de l'Académie royale de Belgique et rapporteur du jury de l'Exposition universelle de 1855, d'indiquer, par ses découvertes, de concert avec Gay-Lussac, les bases fondamentales qui ont servi de point de départ à la création de l'industrie stéarique.

C'est en effet à Chevreul que l'on doit de connaître la véritable nature des corps gras neutres, les propriétés des acides qu'on peut en retirer simultanément avec la glycérine, et les conditions dans lesquelles ces acides se forment.

Chevreul a établi, d'une manière nette et précise, les bases scientifiques de l'industrie stéarique, bases qui lui ont permis, avec la collaboration de Gay-Lussac, de consigner, par une description sommaire, dans leurs brevets pris en 1825, les procédés de transformation des corps gras neutres en acides gras et glycérine, procédés qu'ils ne rendirent pas industriellement praticables.

Chevreul et Gay-Lussac avaient indiqué que la décomposition des corps gras par la potasse, la soude et les autres bases pouvait s'obtenir soit à la température ordinaire

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de l'ébullition avec la pression seule de l'atmosphère, soit à une température plus élevée avec la pression de plusieurs atmosphères.

Ils avaient déclaré, en outre, que cette décomposition, appelée aussi *saponification*, pouvait s'effectuer par les acides ou tout autre moyen.

La conclusion de leurs brevets était l'application à l'éclairage des acides gras obtenus.

Ils se heurtèrent à un obstacle qu'ils ne purent surmonter lorsqu'ils voulurent utiliser ces acides gras pour l'éclairage.

Ils reconnurent que les bougies fabriquées avec les acides gras ne pouvaient brûler ni éclairer convenablement avec les mèches de coton ordinaires, et qu'il était nécessaire d'adopter des mèches confectionnées de telle sorte que celles-ci pussent se courber pendant la combustion.

Ce fut Cambacérès qui imagina vers la même époque l'emploi de mèches tressées ou nattées, lesquelles jouissent de la propriété de s'incliner constamment du même côté, au fur et à mesure de la combustion de la bougie, et à une hauteur toujours égale.

La partie supérieure de la mèche se trouvait ainsi en contact avec l'air extérieur, sans qu'il se formât, à l'extrémité, les résidus de charbon que l'on sait être la cause de l'abaissement de la lumière des chandelles. Ce résultat était obtenu par un trempage de la mèche dans de l'acide sulfurique étendu.

Ce mode de préparation avait pour inconvénient de réduire la mèche en poussière et de faire disparaître la partie exposée à l'air et déjà presque carbonisée, quand la bougie était laissée quelque temps éteinte.

Le type de mèches imaginé par Cambacérès est encore actuellement employé; on en a perfectionné la combustion au moyen de préparations chimiques spéciales dues aux recherches de M. de Milly, et dont il sera parlé ultérieurement.

Cambacérès, qui avait tenté d'appliquer industriellement les travaux de Chevreul et Gay-Lussac et les résultats de ses propres recherches, dut renoncer au bout de peu de temps à la fabrication de produits dont la qualité insuffisante ne permit pas de les faire accepter par la consommation.

L'utilisation des acides gras solides à l'éclairage était abandonnée, lorsque MM. de Milly et Motard, docteurs en médecine, reprirent la question.

Ceux-ci découvrirent en effet, après deux années de laborieuses recherches, un moyen économique de saponification, qui consistait à substituer l'emploi de la chaux grasse à celui de la potasse et de la soude.

Chevreul et Gay-Lussac avaient bien indiqué, dans le brevet qu'ils avaient fait enregistrer en Angleterre sous le nom de *Mosès-Poole*, que la saponification pouvait être effectuée par la chaux; mais ils ne fournissaient aucun détail sur la manière de procéder à la saponification calcaire.

La partie la plus importante du brevet anglais visait le procédé de distillation des corps gras neutres et acides.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Personne, avant les recherches de pratique industrielle de MM. de Milly et Motard, n'était parvenu à exécuter en grand les divers systèmes de saponification indiqués par Chevreul et Gay-Lussac.

C'est donc de cette découverte, qui fut faite en 1831, que date la véritable création de l'industrie stéarique, et l'honneur en revient incontestablement à MM. de Milly et Motard, qui érigèrent la première fabrique de bougies, à Paris, dans le quartier de l'Étoile, quartier qui donna son nom à la *bougie de l'Étoile*, marque de fabrique de M. de Milly.

PROCÉDÉS DE FABRICATION.

Le premier procédé employé consistait à traiter les corps gras par une quantité suffisante d'eau et de chaux dans une chaudière cylindrique fermée, munie d'un agitateur, et chauffée à feu nu dans des conditions telles que le mélange fût porté à la température de 136 degrés centigrades.

Il est inutile d'insister sur les irrégularités d'action de la chaux et les dangers matériels qu'offrait ce procédé, qui fut bientôt abandonné.

Afin d'obtenir une action certaine, plus régulière et plus intime du réactif calcaire, MM. de Milly et Motard imaginèrent un nouveau traitement consistant à introduire dans une cuve, munie d'un serpentin de vapeur et contenant le suif à l'état liquide, 14 p. 100 du poids de ce dernier de chaux grasse réduite à l'état de lait.

Le mélange était maintenu à l'ébullition pendant huit heures, et le savon calcaire se présentait à la fin de l'opération sous forme de gros grains très durs et très consistants.

La séparation de l'eau contenant la glycérine très diluée étant faite, on concassait le savon calcaire pour le réduire en poudre aussi fine que possible, et on procédait à sa décomposition par l'acide sulfurique étendu à 20 degrés Baumé.

Ce procédé fut employé par un grand nombre de stéariniers saponificateurs jusqu'en 1870, époque à laquelle expiraient les derniers brevets pris par M. de Milly sur la saponification calcaire en vase clos.

Les acides gras étaient coulés dans des moules en fer-blanc, où ils étaient soumis à un refroidissement lent pour obtenir une cristallisation qui facilitait la séparation des acides gras concrets et liquides.

Soumis d'abord à une pression à froid, les pains, maintenus dans des sacs de laine et recouverts d'une enveloppe de crin, étaient placés entre des plaques préalablement chauffées, et disposés dans une presse hydraulique horizontale.

MM. de Milly et Motard, ne pouvant trouver en France de mécaniciens pour la construire, durent faire exécuter la première en Angleterre.

Ces industriels eurent encore à imaginer la forme, la construction et la composition de l'alliage métallique des moules, alliage dans lequel l'étain entra pour la plus grande partie et dont on dut exclure, pour ainsi dire, le plomb, dont l'emploi vis-à-vis des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

acides gras en fusion peut donner lieu à l'oxydation du métal et à la formation d'un stéarate colorant la surface de la bougie.

Ils avaient en outre à obvier à l'inconvénient qu'ont les acides gras de cristalliser dans les moules, ce qui rendait les bougies cassantes et leur surface rarement unie et lisse.

Après avoir fait l'essai de l'acide arsénieux qui, ajouté à l'acide stéarique, en troublait la cristallisation, et dont l'emploi fut d'ailleurs interdit, M. de Milly imagina de refroidir l'acide stéarique jusqu'à une température voisine de son point de solidification avant de le verser dans les moules qui ont été préalablement chauffés à cette température, et supprima ainsi les effets de la cristallisation.

Dès ce moment, la bougie se présentait avec une surface lisse et unie, sans contexture cristalline, blanche et sèche au toucher, et c'est dans cet état qu'elle prit une place importante parmi les produits d'éclairage.

Les grands sacrifices d'argent qu'exigèrent les travaux exécutés pour arriver à la création complète de l'industrie stéarique, et les faibles bénéfices qui furent l'insuffisante rémunération de leurs labeurs, obligèrent MM. de Milly et Motard à se séparer, et M. de Milly se trouva seul à la tête de l'entreprise industrielle.

Il restait encore à ce savant praticien un progrès à accomplir pour rendre complètement pratique l'application des acides gras à l'éclairage.

La préparation de la mèche indiquée précédemment par M. Cambacérès était imparfaite.

C'est à M. de Milly qu'on doit l'idée d'imprégner les mèches tressées en coton avec de l'acide borique dissous dans de l'eau renfermant un millième d'acide sulfurique.

Cet acide borique, s'unissant à la chaux et aux cendres de la mèche au fur et à mesure que la combustion s'accomplit, donne naissance à un sel fort fusible, qui se porte continuellement sous forme de gouttelettes vers l'extrémité de la mèche et se détache.

Ce perfectionnement est certainement le plus important qui ait été réalisé pour faciliter la combustion des acides gras, et il constitue encore le mode actuellement en usage de préparation des mèches, sauf quelques modifications de détail particulières à chaque fabricant.

On peut donc dire que l'industrie stéarique fut définitivement créée en 1836. Elle possédait à cette époque tous les éléments plus ou moins coûteux, mais tous pratiquement industriels, de la fabrication des bougies, et elle put dès lors prendre tout le développement que comportait un produit qui fut bientôt presque exclusivement employé dans l'économie domestique.

Nous avons cru devoir décrire les débuts de l'industrie stéarique, afin de faire connaître, dans un historique sommaire, les difficultés que les promoteurs de cette industrie ont rencontrées pour l'application de leurs travaux scientifiques et celles que ses créateurs ont eu à surmonter pour la réalisation des découvertes de Chevreul et de Gay-Lussac.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Concurremment ou plutôt postérieurement à l'emploi du procédé de saponification calcaire, d'autres procédés de transformation des corps gras neutres en acides gras et en glycérine furent mis en pratique avec plus ou moins de succès, soit en France, soit en Angleterre.

Chevreul avait indiqué, dans le brevet qu'il prit avec Gay-Lussac en 1825, l'action de l'acide sulfurique concentré sur les matières grasses neutres, action qui fut également étudiée par Braconnot.

En 1836, M. Frémy démontra nettement la réaction chimique résultant de la mise en présence de cet acide avec les corps gras.

Il établit, en effet, que la saponification produite était accompagnée de formation de combinaisons des corps gras et de la glycérine sous forme d'acides sulfo-gras et d'acide sulfo-glycérique.

Un traitement à l'eau bouillante décomposait les premiers en acide sulfurique et en acides gras, et l'acide sulfo-glycérique restait en dissolution dans l'eau.

Ce procédé avait l'inconvénient de déterminer la production de matières goudronneuses qu'il était impossible de séparer complètement des acides gras, qui restaient alors plus ou moins colorés.

M. Georges Clarke, puis MM. Gwinne et Wilson, de 1840 à 1843, reprirent la question en proposant l'emploi d'une quantité d'acide réduite de moitié, mais ce traitement reconnu trop dispendieux dut être abandonné.

Enfin, vers 1855, M. Frémy essaya, dans l'usine de M. de Milly, une nouvelle méthode de traitement par l'acide sulfurique dilué à une température élevée et pendant plusieurs jours.

Le suif se saponifiait complètement, sans coloration sensible et sans éprouver les déchets de matières grasses que produisait le procédé précédent par l'action de l'acide sulfurique à 66 degrés Baumé.

Les acides gras bien cristallisés, moins colorés qu'ils ne le sont d'ordinaire, soit par la saponification calcaire, soit par les autres procédés, étaient facilement pressés à froid; mais l'acide stéarique, après la pression à chaud, avait retenu toutes les matières noires en quelque petite quantité qu'elles fussent, restait gris et ne pouvait perdre cette nuance, quelques lavages qu'on lui fît subir.

Si ces traitements par l'acide sulfurique seul, concentré ou dilué, ne pouvaient produire des acides gras immédiatement utilisables pour la fabrication des bougies, il fut reconnu que la distillation de ces acides gras dans le vide à haute température, indiquée par Chevreul dès 1825, comme applicable aux produits de la saponification alcaline, pouvait être exécutée dans la pratique industrielle et donner des acides gras concrets, propres à la fabrication des bougies.

L'adjonction de la distillation à la saponification sulfurique permit d'utiliser certains corps gras, tels que l'huile de palme qui n'a pas paru jusqu'ici pouvoir être employée seule ou mélangée avec le suif dans le procédé de saponification calcaire.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Tandis qu'en 1840 Georges Gwinne prit en Angleterre une patente pour distiller dans le vide les acides gras produits par la saponification calcaire et par la saponification sulfurique, procédé qu'il ne put appliquer par suite de la défectuosité de ses appareils, Dubrunfaut établit, dans un brevet qu'il prit en 1840, les principes qui doivent présider à la distillation des corps gras, à la pression ordinaire et sans altération.

Divers industriels utilisèrent alors, pour leur fabrication, la saponification sulfurique, suivie de la distillation des acides gras provenant de cette saponification.

MM. William Boley, John et Georges Wilson, en Angleterre, prirent dans ce but en 1842 un brevet consistant dans l'emploi de la saponification par l'acide sulfurique concentré et de la distillation des acides gras obtenus.

Ils faisaient remarquer que le traitement sulfurique donnait lieu à une production d'acide sulfureux, lequel transformait l'acide oléique en un acide gras concret, l'acide élaïdique.

La quantité d'acide sulfurique concentré employée, qui était de 37 p. 100 du corps gras traité, fut bientôt réduite à 25 p. 100 seulement par MM. Gwinne et Wilson, suivant leur patente qu'ils prirent en 1844.

Ces procédés furent bientôt adoptés par un grand nombre de fabricants, soit en Angleterre et en France, soit dans d'autres pays d'Europe; leur méthode consistait en un traitement des corps gras neutres dans des cuves en maçonnerie doublées de plomb, dans lesquelles on leur faisait subir à la température de 90 degrés centigrades l'action de l'acide sulfurique, dont les proportions employées variaient de 10 à 25 p. 100 de la quantité des corps gras; trois lavages successifs à l'eau permettaient d'éviter que les appareils de distillation ne fussent détériorés par l'acide sulfurique qui était resté mélangé.

La distillation se produisait ensuite dans un alambic de fonte de forme lenticulaire, contenant 1,000 à 1,500 kilogrammes d'acides gras et chauffé à feu nu, dans lequel la matière grasse était traversée par un courant de vapeur d'eau surchauffée de 350 à 380 degrés centigrades.

Les acides gras étaient ensuite soumis aux pressions à froid et à chaud, comme ceux obtenus par la saponification calcaire.

Cette méthode donnait lieu à une production d'acroléine assez importante, qui incommodait non seulement les ouvriers employés à ces opérations, mais répandait son odeur dans le voisinage sur une assez grande étendue.

M. G. Wilson parvint vers 1855 à éviter cet inconvénient en chauffant la matière grasse dans un vase distillatoire à une température comprise entre 290 et 315 degrés centigrades, et en la faisant traverser par un courant de vapeur surchauffée à 315 degrés centigrades, température qu'il évitait de dépasser afin de supprimer la production d'acroléine.

Dans cette méthode, M. Wilson avait réussi à supprimer l'acidification préalable

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

par l'acide sulfurique; la saponification des matières grasses, portées préalablement à une température de 290 degrés centigrades, se produisait sous l'action de la vapeur d'eau surchauffée à 315 degrés centigrades.

M. Wilson évitait, en outre, l'altération de la glycérine et obtenait cette substance à un état notable de pureté, tandis qu'elle était en grande partie détruite par les autres procédés d'acidification et de distillation réunis.

Concurremment à ces procédés de saponification acide suivis de distillation, pour lesquels il avait été pris des brevets d'invention et qu'on ne pouvait en conséquence appliquer dans toutes les usines, d'autres industriels cherchaient à appliquer les découvertes récentes des savants.

M. Berthelot annonçait dès 1854 que l'eau dédouble les corps gras neutres en acides gras et en glycérine pourvu que l'on opère à 220 degrés centigrades et en vase clos.

M. Tilghman, de Philadelphie, imaginait de porter dans un vase clos, à la température du plomb fondu, les corps gras en présence de l'eau seule, et il obtenait également un dédoublement des corps gras neutres.

Ce procédé nécessitait l'emploi du feu pour chauffer le bain de plomb dans lequel était plongé le vase clos, ou l'emploi de tubes en fer très résistants chauffés à la température indiquée, à travers lesquels passait le mélange des corps gras et de l'eau.

Les dangers d'incendie étaient d'ailleurs tels, que le procédé, à peine appliqué, dut être abandonné.

Nous ne parlerons que pour mémoire du procédé Melsens, basé sur le même principe et essayé à la même époque. La distinction entre celui-ci et le procédé Tilghman consistait dans l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique, qui facilitait le dédoublement; mais les appareils autoclaves ne résistèrent pas à ce traitement, et ce procédé fut également abandonné.

M. Renner créa en France des appareils autoclaves chauffés à feu nu, qui étaient dangereux, d'une part, et dont les dispositions, d'autre part, ne permettaient pas d'obtenir des acides gras complètement privés de corps gras neutres; aussi le constructeur vit-il bientôt ses appareils délaissés.

La méthode de saponification aqueuse sous pression n'en était pas moins indiquée, et on verra qu'elle a été plus tard l'objet de divers perfectionnements.

Tandis que cette méthode était étudiée, M. de Milly reprit une tentative de saponification qu'il avait faite en 1836, et qui consistait à traiter le suif par la chaux et l'eau à la température de 136 degrés centigrades.

Il fit construire, dès 1853, un autoclave dans lequel il introduisait 1,000 kilogrammes de suif, 40 kilogrammes de chaux grasse et 3 hectolitres d'eau, et il soumettait le mélange à une pression de 5 atmosphères au moyen d'une adduction de vapeur d'eau pendant huit heures.

Un agitateur mécanique ménageait un mélange suffisant des trois corps en présence.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ce procédé écartait par cela même tout danger d'incendie, l'autoclave n'étant pas en contact avec le feu.

Des perfectionnements successifs de ce mode de traitement permirent à M. de Milly de réduire la quantité de chaux employée à 2 p. 100 de la quantité de corps gras sous une pression de 8 atmosphères.

Une disposition particulière laissant une petite quantité de vapeur s'échapper constamment de l'appareil permettait d'obtenir une agitation continue et régulière par le barbotage de la vapeur introduite, et de supprimer l'agitateur mécanique.

M. de Milly obtint ainsi, après décomposition du composé gras calcaire par l'acide sulfurique, des acides gras complètement isolés.

L'économie du procédé consistait dans la réduction de la quantité de chaux, de la quantité d'acide sulfurique destiné à décomposer la masse calcaire, et de la main-d'œuvre nécessaire pour la manutention du savon calcaire et son concassage.

Cette réduction progressive de la quantité de chaux employée, à laquelle était arrivé M. de Milly grâce aux perfectionnements apportés par lui pour l'utilisation des appareils autoclaves sous pression, permettait de conclure qu'à l'aide de l'eau seule, conformément à ce qu'avait annoncé M. Berthelot, on devrait obtenir le dédoublement des corps gras sous une pression suffisante, mais dont la température serait inférieure à celles des procédés Tilghman et Melsens et même à celle de 220 degrés centigrades fixée par M. Berthelot.

La glycérine obtenue par le nouveau procédé de M. de Milly était d'une qualité égale à celle qui était produite par la saponification calcaire à 14 p. 100, dont il était l'auteur, et bien supérieure à la qualité de la glycérine produite par la saponification sulfurique.

La saponification calcaire sous pression n'excluait pas d'ailleurs la distillation ultérieure des acides gras.

Les divers procédés de fabrication dont il vient d'être rendu compte sommairement : saponification calcaire en vase clos sous pression, saponification sulfurique et distillation, sont encore ceux employés actuellement par l'industrie stéarique; chaque industriel a donné la préférence à tel ou tel système, suivant ses vues particulières sur chacun d'eux et aussi suivant les besoins spéciaux de sa clientèle.

On peut dire toutefois que le plus grand nombre a adopté le procédé de saponification calcaire en vase clos sous pression, qu'avait imaginé M. de Milly. Les stéariniers dits *saponificateurs* soumettent immédiatement leurs acides gras à la pression hydraulique à froid et à chaud; les autres, dits *distillateurs*, distillent les acides gras obtenus avant de les presser.

Les produits des premiers sont désignés sous la dénomination d'*acides gras de saponification*, ceux des derniers reçoivent la désignation d'*acides gras de distillation*.

Certains perfectionnements, apportés depuis l'époque où ont été créés les divers systèmes de dédoublement des corps gras, procèdent en très faible partie des connais-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sances chimiques et en plus grande partie des modifications apportées aux dispositions du matériel de l'industrie stéarique.

Nous ne reviendrons pas sur l'inconvénient, signalé dans l'introduction, qui tient au partage de l'industrie chimique en deux classes : produits, matériel des arts chimiques.

On doit à M. Hugues, chargé, sous la direction de M. Lenoël, de la fabrication dans l'usine de Milly, un perfectionnement très ingénieux dans la disposition des autoclaves qui a permis d'obtenir, après tant d'essais dont nous avons rappelé les principaux, la réalisation pratique, industrielle, de la dissociation des corps gras par l'eau seule sous pression, qu'avait indiquée M. Berthelot.

Il s'agit de mettre en présence, à la température de 200 degrés centigrades environ, les corps gras et l'eau.

Cette température développe une pression considérable de 15 kilogrammes par centimètre carré, qui nécessite une grande solidité de l'appareil autoclave et du générateur de vapeur spécial, qui doit être timbré à 20 kilogrammes afin d'avoir la certitude de maintenir la pression nécessaire dans l'autoclave.

Pour obtenir le contact intime, absolu, nécessaire, entre le corps gras et l'eau, molécule à molécule, une disposition spéciale du tube d'adduction de vapeur et d'un tube central d'assez grand diamètre permet une agitation constante par un courant continu de bas en haut du mélange de corps gras, d'eau et de vapeur.

Afin que ce courant ait une action suffisante sur l'agitation moléculaire, la vapeur admise est évacuée, pour ainsi dire, totalement de l'autoclave, sauf la petite quantité qui s'y condense, et est utilisée, à sa sortie, à l'évaporation des eaux glycériques au moyen de serpentins disposés dans des cylindres, dans lesquels ces eaux sont amenées au fur et à mesure de leur concentration.

M. Hugues obtint ainsi une agitation moléculaire beaucoup plus complète que l'agitation mécanique qui n'aurait pu assurer le dédoublement des corps gras par l'eau seule.

Il a évité l'emploi du feu nu pour obtenir la haute température nécessaire et qui offrait des dangers de toute nature considérables.

Cette méthode a donc trouvé son application industrielle dans des conditions de sécurité et de régularité absolues.

Les procédés de transformation des acides gras en bougies relèvent plutôt de la compétence du jury de la classe 51, tant par la disposition des presses à froid et à chaud, à l'aide desquelles on sépare les acides gras concrets des acides gras liquides, que par la disposition des moules à bougies dans lesquels on coule l'acide stéarique.

L'acide stéarique, avant le coulage dans les moules, est lavé une première fois avec de l'eau acidulée qui le débarrasse des oxydes métalliques, puis, autant que possible, avec de l'eau distillée provenant de celles des vapeurs condensées de l'usine qui peuvent être appropriées à cet usage.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'acide stéarique cristallise après refroidissement, et il en résulte, ainsi que nous l'avons dit plus haut, un inconvénient grave si on ne prend pas quelques précautions nécessaires pour éviter de produire à la surface de la bougie, qui doit être lisse, une cristallisation.

Dans ce but on le refroidit dans des cuves spéciales au moyen d'une agitation mécanique jusqu'à une température voisine de son point de fusion.

On obtient alors une substance laiteuse, homogène et compacte qui permet d'obtenir des bougies à surface unie et lisse.

Nous ne reviendrons sur la préparation des mèches que pour dire que les procédés sont les mêmes sensiblement que ceux adoptés, dès les premières années de la création de l'industrie stéarique, par M. de Milly. Ils ont toujours pour principe l'emploi de l'acide borique additionné d'un tiers de son poids de sulfate d'ammoniaque qui remplace l'acide sulfurique précédemment employé.

Les mèches, composées de quatre-vingts à quatre-vingt-dix fils de coton, sont préalablement grillées à la flamme du gaz ou de l'alcool pour enlever les filaments qui seraient nuisibles à la combustion.

BOUGIES À TROUS.

Depuis un certain nombre d'années on a livré à la consommation un nouveau type de bougies dites *bougies à trous*.

Celles-ci sont obtenues en coulant l'acide stéarique dans des moules spéciaux dont l'intérieur est garni de trois tiges coniques comme le moule lui-même, qui y ménagent trois vides longitudinaux à égale distance de leur axe. Ces moules et leur construction sont de la compétence du jury de la classe 51.

Les avantages qu'offre ce nouveau type de bougies consistent dans l'absence presque complète de coulure de la matière en dehors, ce qui peut se présenter avec les bougies pleines lorsqu'on les déplace.

La coulure s'effectue à l'intérieur, et le défaut qu'on veut éviter se manifesterait promptement, si les vides intérieurs se bouchaient par un excès de coulure, qui se porterait alors à l'extérieur.

Il y a donc nécessité, pour la fabrication de cette bougie, d'employer de l'acide stéarique à point de fusion très élevé, ce qui est d'ailleurs indispensable pour donner une solidité suffisante aux minces parois extérieures nécessitées par les évidements.

Le pouvoir éclairant et la durée de la bougie à trous ne présentent aucune supériorité sur la bougie pleine; elle présente plus de transparence à la lumière par suite de la translucidité qui résulte du peu d'épaisseur de la paroi extérieure.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

EMPLOI DES ACIDES GRAS.

L'acide stéarique est employé à divers usages industriels, en dehors de la fabrication des bougies, notamment pour certains apprêts pour la confection desquels on préfère généralement l'acide stéarique de saponification, dont le point de fusion peut atteindre 55 degrés centigrades, à l'acide stéarique de distillation, dont le point de fusion est plus variable, suivant les procédés de fabrication et le but qu'on se propose d'atteindre.

Certains exposants ont soumis à l'appréciation du jury de l'acide stéarique de distillation, dont le point de fusion s'abaissait à 51 degrés centigrades.

Ils obtiennent ainsi un prix de revient plus réduit qui permet de fabriquer des bougies de qualité inférieure dont le bas prix de vente en facilite l'exportation dans certaines régions d'Amérique.

Ces errements, provoqués par la concurrence, sont regrettables, car le stéarinier distillateur peut, à l'aide d'une fabrication régulière et soignée, obtenir de l'acide stéarique fondant à 54 degrés centigrades.

L'acide oléique de saponification est préféré à celui de distillation pour la fabrication des savons dits *d'oléine*.

Ces savons, ainsi produits, sont plus fermes et ne répandent pas l'odeur particulière et piquante de l'acide oléique de distillation.

Avec ce dernier les savons à base de soude ne peuvent acquérir une fermeté et une consistance suffisantes que si l'on y ajoute des suifs ou des graisses.

L'acide oléique de saponification est aussi préféré à l'acide oléique de distillation par les industriels qui travaillent la laine; mais la plus grande partie des deux natures d'acide oléique est employée dans la fabrication des savons durs et des savons mous.

SITUATION ÉCONOMIQUE DE L'INDUSTRIE STÉARIQUE.

L'industrie stéarique a été créée en France; elle s'y est rapidement développée, et les industriels des autres nations, comprenant l'importance qu'elle pouvait acquérir dans leurs pays respectifs, se sont inspirés des travaux scientifiques accomplis en France par Chevreul, Gay-Lussac, MM. Frémy, Berthelot et autres savants, et se sont également approprié les moyens techniques que les praticiens ont découverts et employés dans les manufactures françaises.

Par suite des conditions économiques très lourdes qui pèsent généralement sur l'industrie en France et d'une législation spéciale qui affecte plus particulièrement la stéarinerie de ce pays depuis seize ans, celle-ci n'a pu se développer et acquérir, comme à l'étranger, la prospérité à laquelle elle avait droit.

Tandis que la fabrication étrangère, grâce à une situation économique et à une légis-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

lation commerciale plus favorables, a pris un accroissement considérable, l'exportation des produits français est, en grande partie, paralysée.

A l'intérieur, la loi de 1873 qui frappe la bougie d'un droit de consommation de 30 francs par 100 kilogrammes, soit actuellement 30 p. 100 de la valeur de ce produit, a porté un coup désastreux à cette industrie, dont les produits subissaient déjà dans presque toutes les villes des droits d'octroi très importants qui s'élèvent à Paris au taux de 24 francs par 100 kilogrammes, industrie qui subit la concurrence de produits d'éclairage, tels que l'huile de pétrole et ses dérivés et le gaz; de l'huile de pétrole surtout, dont les moyens de production sont immenses, faciles et peu coûteux, et qui n'exige qu'un faible concours du travail national.

Ce dernier produit d'éclairage entre, en effet, en France, presque toujours immédiatement apte à la consommation, à un prix de revient tel qu'il sera impossible à l'industrie stéarique de se soutenir si on ne la délivre pas des entraves fiscales qui la paralysent, sous forme de droits d'accise et d'octroi.

La bougie stéarique n'est pas un produit de luxe.

Les abaissements successifs de son prix de vente, résultant des progrès considérables qu'a faits cette industrie depuis sa création, en avaient fait le moyen d'éclairage de tous.

La bougie stéarique ne présente, en outre, aucun des dangers irréparables auxquels s'exposent les consommateurs de l'huile de pétrole et de ses dérivés.

Le législateur ne ferait-il pas œuvre utile en rendant à cette industrie la liberté industrielle qui lui est due et dont il l'a privée, en rendant au travail national les ressources qu'un impôt exceptionnel tend à lui enlever, en facilitant au consommateur l'usage d'un produit à bon marché et de fabrication indigène, en contribuant enfin, dans la mesure du possible, à écarter de ce dernier les dangers auxquels il s'expose par l'emploi plus ou moins inconscient et inhabile d'un produit dont on ne compte plus les victimes?

RÉCOMPENSES.

Parmi les stéariniers qui ont pris part à l'Exposition universelle de 1889, nous signalerons les suivants :

GRANDS PRIX.

France. — Manufacture des bougies et savons de l'Étoile (A. de Milly). M. Lenoël, directeur.

Le jury a voulu, par l'attribution d'un grand prix, constater non seulement la réputation légitime des produits fabriqués par cette manufacture, dirigée, depuis la mort, en 1876, de M. de Milly, par son collaborateur, M. Lenoël, mais aussi les perfectionnements industriels apportés depuis cette époque par ce dernier, et notamment l'appli-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

cation toute récente de la saponification des corps gras par l'eau seule à l'aide des appareils imaginés par M. Hugues, directeur de la fabrication.

Le jury a pu se rendre compte, par une visite de l'usine, que les divers produits exposés étaient obtenus par la saponification aqueuse, suivie ou non de distillation, et par la saponification sulfurique, à la température de 120 degrés centigrades, des corps gras traités par 4 p. 100 de leur poids d'acide sulfurique à 66 degrés Baumé.

Angleterre. — Price's Patent Candle Company, à Londres, dont le directeur-gérant actuel est M. John Calderwood, a obtenu également un grand prix.

Cette compagnie, dont la création remonte à 1829, sous la direction de M. Wilson, continue l'application des procédés de ce chimiste pour la fabrication des bougies stéariques et de la glycérine, et y a adjoint, depuis 1871, la fabrication des bougies de paraffine, fabrication à laquelle elle a apporté de notables perfectionnements en lui donnant une grande extension.

Acides gras, bougies stéariques et de paraffine, objets spéciaux de petit éclairage et glycérine chimiquement pure et industrielle de très belle qualité.

MÉDAILLES D'OR.

France. — Stéarinerie française, à Saint-Denis. — Cette importante société, formée par la réunion d'un certain nombre de stéarineries des environs de Paris, parmi lesquelles on compte trois maisons très anciennes : MM. Petit frères, Mme veuve Delaplchier et fils, et Joret, successeur de J.-A. Gaillard, continue les traditions de ses prédécesseurs.

Une médaille d'or, obtenue à l'Exposition universelle de 1878, avait été la constatation de la supériorité de la fabrication de MM. Petit frères, qui sont actuellement les principaux gérants et directeurs techniques de la société.

Le jury, par l'attribution d'une médaille d'or, a reconnu la qualité supérieure des produits exposés en même temps qu'il a voulu récompenser les divers perfectionnements industriels, qui ont été la préoccupation constante des chefs de cette société, tels que la récupération des acides gras concrets par un appareil de refroidissement dont M. Émile Petit est l'inventeur, et l'application d'autres appareils dont l'examen est du ressort du jury de la classe 51.

MM. J. Durand fils et Cie, à Gentilly, dont les produits, fabriqués par les procédés usuels de saponification calcaire suivie d'acidification sulfurique et de distillation, conservent à cette maison la réputation acquise depuis longtemps par leurs prédécesseurs, MM. Leroy et Durand.

La maison Ve Cusinberche et fils, à Clichy, expose des acides gras et de la glycérine obtenus par le procédé de saponification calcaire, ainsi que des bougies stéariques, dont la qualité a maintenu la très ancienne réputation de la maison.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Perré et fils, à Elbeuf. — Acides gras, glycérine, bougies stéariques. Produits de saponification calcaire; nombreux perfectionnements dans la fabrication.

Stéarinerie de l'Est, à Dijon. — Cette société, de formation récente, expose des acides gras produits par la saponification calcaire suivie de distillation. Le point de fusion de l'acide stéarique est peu élevé, mais le jury a pris en considération les efforts que cette société a faits pour étendre ses affaires à l'étranger et a cru devoir relever de la médaille d'argent à la médaille d'or la récompense qui lui avait été attribuée dans une première délibération.

République Argentine. — M. Scott, à Buenos-Ayres. — Acides stéarique et oléique de saponification et de distillation, bougies, glycérine de très bonne qualité.

Espagne. — MM. Lizzarituri y Rezola, à Saint-Sébastien. — Produits de saponification et de distillation; importante fabrication.

Brésil. — Companhia Luz Stearica, à Rio-Janeiro. — Acides stéarique et oléique de saponification aqueuse, obtenus à l'aide des appareils Michel qui sont de la compétence du jury de la classe 51; glycérine et bougies; produits soignés et très bien fabriqués.

Grèce. — Margaritti et C^ie^, à Corfou. — Acides gras, glycérine et bougies stéariques de saponification calcaire; maison la plus importante de Grèce.

Japon. — Ministère de l'agriculture. — Bougies fabriquées avec des acides gras produits par saponification calcaire.

Le jury a voulu reconnaître l'importance des essais que le gouvernement du Japon a faits pour utiliser les corps gras, extraits des poissons de cette région, et en signaler l'importance à l'industrie de l'Europe.

Russie. — MM. Krestynikoff frères, à Kazan. — Acides gras de saponification calcaire, bougies stéariques, glycérine brute et chimiquement pure.

Cette manufacture, une des plus importantes de l'Europe, continue de maintenir la réputation qu'elle a acquise par la qualité de ses produits et qui lui avait valu une médaille d'or aux Expositions universelles de 1867 et de 1878 à Paris.

AUTRES MÉDAILLES ET RÉCOMPENSES.

Le cadre limité de ce rapport ne nous permet pas de développer les appréciations du jury sur les produits des exposants auxquels il a attribué des médailles d'argent et de bronze et des mentions honorables.

La qualité des produits, les moyens de fabrication auraient été certainement, pour un grand nombre, des motifs de récompenses plus élevées, si le nombre de celles-ci

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pour chaque catégorie n'avait été mis à la disposition du jury dans des conditions relativement restreintes.

Toutefois devons-nous mentionner le retrait d'une médaille d'or que le jury avait attribuée à MM. Albert Weiss et Cie, à Lyon, et des médailles d'argent qu'avaient obtenues d'autres exposants stéariniers de la région de Lyon, par le motif que ces exposants faisaient partie de l'exposition collective des stéariniers-savonniers de la région lyonnaise.

Ces industriels avaient préféré grouper sous une même vitrine leurs divers produits et avaient demandé à être jugés comme collectivité.

Le jury de la classe 45 a eu à décider s'il fallait admettre cette demande ou s'il fallait au contraire apprécier la récompense personnelle à attribuer à chaque exposant.

Cette dernière opinion a prévalu.

Il est, en effet, incontestable que l'industrie stéarique ne peut être considérée comme une industrie spéciale à la région de Lyon, à l'égal de l'industrie de la soie, car elle est exercée sur les points les plus divers de la France et, pour ainsi dire, dans le monde entier.

On ne peut donc récompenser collectivement des exposants d'une même région qui ont le libre choix, dont ils usent, d'un grand nombre de matières premières, de procédés divers de fabrication, et d'ouvriers auxquels il n'est nullement nécessaire de demander des aptitudes ou des connaissances pratiques spéciales, et qui ne forment pas un groupe régional, comme les ouvriers de la soie, les ouvriers couteliers de la Haute-Marne et de Thiers, les ouvriers horlogers de Besançon ou de Suisse, etc.

Chaque exposant, dans ces conditions, doit être l'objet d'un examen personnel du jury, et celui de la classe 45 s'est refusé à attribuer une médaille collective aux stéariniers-savonniers de la région lyonnaise qui la demandaient.

Le jury a donc fait une classification des exposants de cette collectivité et a vu, avec regret, sa décision rapportée par le jury supérieur, qui a supprimé la médaille d'or attribuée à MM. Albert Weiss et Cie, à Lyon, et qui a décidé d'accorder une médaille d'argent à l'exposition collective des stéariniers-savonniers de la région lyonnaise.

GLYCÉRINE.

L'industrie de la glycérine est relativement récente; elle n'a pris une réelle importance que lorsque les divers emplois en sont devenus assez nombreux pour donner à ce produit une valeur telle, que les frais divers nécessaires pour l'amener à l'état marchand soient couverts, et que le producteur en retire un bénéfice suffisamment rémunérateur.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La glycérine est livrée à la consommation soit à l'état de glycérine brute, soit à l'état de glycérine raffinée, soit à l'état de glycérine chimiquement pure.

GLYCÉRINE BRUTE.

En 1878, l'industrie stéarique était la seule qui livrât à la consommation la glycérine brute.

Celle-ci provenait de la saponification calcaire des corps gras ou de la distillation des corps gras à l'aide de la vapeur surchauffée, ou de l'acidification sulfurique.

Depuis cette époque, d'autres procédés de saponification ont été employés.

GLYCÉRINE BRUTE DE SAPONIFICATION.

Les eaux glycériques, provenant de la saponification calcaire des corps gras et des nouveaux procédés de saponification sous pression, soit par l'eau seule, soit par les réactifs autres que la chaux, contiennent en suspension ou en dissolution des acides gras fixes, des acides gras volatils et des sels calcaires.

Il est nécessaire, pour amener la glycérine brute de saponification à l'état marchand, de débarrasser les eaux de ces différentes impuretés.

Dans ce but, elles sont soumises, au sortir de l'autoclave, à un repos et à un refroidissement plus ou moins prolongés qui permettent aux acides gras fixes de les surnager et aux sels calcaires et autres impuretés de se réunir au fond de la cuve qui sert de récipient. On détermine ensuite l'élimination des acides gras fixes que l'on n'a pas pu obtenir par le repos, des acides gras volatils et des sels calcaires solubles, en portant les eaux glycériques à l'ébullition en présence d'un excès de chaux grasse éteinte, qu saponifie les uns et précipite partiellement les autres.

Les matières grasses combinées sont écumées, et on précipite finalement les divers sels de chaux encore dissous soit par l'acide oxalique, soit par l'acide carbonique.

Les eaux glycériques sont alors abandonnées à un repos d'une durée suffisante, filtrées et concentrées.

L'évaporation est produite soit à l'aide de serpentins à retour de vapeur portant le liquide à l'ébullition, soit de préférence à l'aide d'appareils lenticulaires rotatifs évaporant les liquides en couches minces sans ébullition, soit mieux encore à l'aide d'appareils à vide.

L'opération dure jusqu'à ce que le liquide ait une densité de 1,240 grammes par litre à la température de 15 degrés centigrades, densité qui correspond à peu près au vingt-huitième degré de l'aréomètre de Baumé.

On obtient alors, après repos ou filtration du liquide concentré, une liqueur sirupeuse d'une nuance blonde plus ou moins accentuée et qui doit être claire; c'est la *glycérine brute de saponification*, de vente courante.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Cette glycérine, malgré repos et filtration, contient encore quelques impuretés dont l'importance ne dépasse généralement pas 1 p. 100.

GLYCÉRINE BRUTE DE DISTILLATION.

L'industrie stéarique produit aussi une qualité inférieure de glycérine brute provenant du traitement des corps gras par l'acide sulfurique (procédé de l'acidification), lesquels sont soumis ensuite à la distillation.

Les eaux glycériques sont ensuite traitées comme les précédentes et sont concentrées jusqu'à ce que le liquide ait la densité de 1,240.

GLYCÉRINE BRUTE EXTRAITE DES LESSIVES DE SAVONNERIE.

Les fabricants de savons ont, pendant longtemps, laissé perdre la glycérine contenue dans les corps gras qu'ils emploient.

Cette glycérine restait en dissolution dans les sous-lessives qu'ils évacuaient hors de leurs usines, lorsqu'elles n'avaient plus de valeur alcaline.

Les emplois de plus en plus considérables de la glycérine ont bientôt fait acquérir à ce produit des prix assez élevés pour attirer l'attention des savonniers sur l'intérêt qu'ils auraient à recueillir ce sous-produit.

On imagina de concentrer les sous-lessives dans des appareils chauffés à feu nu ou à la vapeur, en ayant soin d'extraire du vase évaporatoire les divers sels de soude ou de potasse, qui se précipitaient au fur et à mesure de la concentration.

La concentration se fait aussi à l'aide d'appareils à vide. Le dépôt du chlorure de sodium, qui se sépare incessamment pendant cette concentration, rend préférable l'adoption de ce dernier système.

Les liquides ainsi concentrés étaient néanmoins constamment saturés de leurs sels et ne pouvaient convenir dans cet état à la consommation directe de la glycérine brute par les industries qui l'emploient sous cette forme; ils ne pouvaient non plus être distillés pour être transformés en glycérine pure, à cause des grands entraînements de sels qui se produisaient au cours de la distillation.

Pour obvier à cet inconvénient, il fallait chercher à débarrasser ces liquides glycériques des sels qu'ils contenaient.

Le sulfate de soude et le chlorure de sodium sont, comme on sait, ce dernier surtout, les deux sels, provenant des soudes employées en savonnerie, qui sont les plus solubles et par conséquent le plus difficilement séparables des liqueurs qui les contiennent.

Deux procédés ont été imaginés pour obtenir cette séparation aussi complète que possible, dans les limites en tous cas qu'imposaient les frais assez considérables d'élimination de ces sels.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'un d'eux consiste dans l'utilisation des phénomènes d'endosmose si bien étudiés par Dutrochet, et que Dubrunfaut a le premier mis en application pour l'épuration des mélasses de betteraves.

Cette méthode, essayée et abandonnée comme trop coûteuse par divers savonniers, a été reprise par un industriel en Allemagne, qui n'a eu qu'à faire revivre les procédés de Dubrunfaut, sans toutefois réussir à obtenir des glycérines complètement privées de sels de soude.

Le deuxième procédé, breveté par M. Clolus, a consisté à traiter les lessives glycériques, préalablement amenées à un très grand degré de concentration pour chasser le plus de sels possible, par de l'acide chlorhydrique, qui précipite en très grande partie le sulfate de soude et surtout le chlorure de sodium de leurs dissolutions.

Ce procédé est appliqué en France sur une assez grande échelle; il est coûteux et n'est utilisable que lorsque le cours de la glycérine est élevé.

Il donne lieu à quelques difficultés de voisinage en raison des vapeurs acides (acide chlorhydrique) et sulfhydriques (lessives sulfurées de Marseille), qui en rendent l'exploitation coûteuse et obligent l'industriel à résoudre des questions hygiéniques d'une certaine importance.

Quelque soin d'ailleurs qu'on apporte dans la pratique de ces deux procédés, il existe encore dans cette glycérine brute 10 p. 100 environ de sels alcalins, quantité encore considérable qui nécessite de lui faire subir d'autres traitements pour la rendre utilisable et dont il sera parlé ultérieurement.

EXTRACTION DE LA GLYCÉRINE DES CORPS GRAS

AVANT LEUR TRANSFORMATION EN SAVON.

Ces deux procédés de récupération de la glycérine contenue dans les corps gras employés par les savonniers ne pouvaient convenir que comme pis-aller aux fabricants dont la consommation en corps gras avait une certaine importance.

La clientèle des producteurs de lessives glycériques était réduite à un petit nombre d'acheteurs, qui sont les raffineurs et les distillateurs de glycérine.

Il y avait donc lieu de chercher s'il n'y aurait pas intérêt à extraire au préalable la glycérine des corps gras pour en obtenir la glycérine brute de même qualité que celle produite par les procédés de saponification de l'industrie stéarique et la vendre à la consommation aux mêmes prix et dans les mêmes conditions.

Il fallait trouver un procédé tel, que la décomposition des corps gras neutres en glycérine et en acides gras ne colorât pas ceux-ci, et qu'on obtînt des savons de même nuance et d'un égal rendement qu'avec les corps gras neutres.

En 1881, MM. Michaud fils frères, fabricants de savon à Aubervilliers, montèrent des autoclaves pour se livrer à des essais de diverses méthodes de saponification sous pression à l'aide des oxydes et des carbonates alcalins en présence de l'eau, en ména-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

geant les proportions de réactifs de manière que la présence de l'alcali dans la glycérine n'eût aucune influence sensible sur la qualité de cette dernière.

Les résultats ne furent pas favorables : les acides gras étaient nuancés, la glycérine était légèrement alcaline.

Les résultats furent médiocres en saponifiant à l'aide des oxydes alcalino-terreux ou métalliques, employés en quantités suffisamment petites dans le but d'éviter l'emploi ultérieur d'un acide pour décomposer le savon formé, si celui-ci avait été trop abondant.

EMPLOI DU GRIS DE ZINC.

Enfin, en 1882, ils parvinrent à appliquer un procédé, qu'ils firent breveter, et qui consiste à utiliser la propriété à la fois réductrice et décolorante du gris de zinc pour la saponification de leurs corps gras en présence de l'eau et sous une pression qui est maintenue, pendant quelques heures, à 8 ou 10 kilogrammes suivant la nature des corps gras à traiter. Ils obtinrent ainsi des acides gras qui leur permirent de fabriquer des savons non colorés et de même nuance que ceux obtenus avec les corps gras neutres correspondants.

C'est seulement de l'huile de sésame et de l'huile de palme, parmi tous les corps gras qu'ils ont employés jusqu'ici, qu'ils n'ont pu obtenir des acides gras donnant des savons de même nuance que ceux fabriqués avec ces huiles.

La petite quantité de gris de zinc, contenant environ 90 à 95 p. 100 de zinc à l'état métallique, qui est employée à la saponification (3 kilogrammes par 1,000 kilogrammes de corps gras), donne lieu à la production d'une faible proportion de savon zincique, qui ne nécessite nullement une décomposition acide; ce savon zincique est, en effet, facilement détruit dans la fabrication du savon par la présence de la soude caustique.

La propriété décolorante du gris de zinc a, en outre, cet avantage de permettre d'obtenir une glycérine plus blonde que la plupart des glycérines des stéariniers et dont la nuance est recherchée par certains consommateurs, glycérine qui est acceptée comme glycérine de saponification, et au même titre et aux mêmes conditions que cette dernière.

EMPLOI DE L'EAU SEULE À HAUTE PRESSION.

Quelque temps après, M. Hugues pensa que le système de saponification aqueuse sous une très haute pression pourrait permettre aux savonniers d'extraire préalablement la glycérine des corps gras qu'ils employaient et d'obtenir des savons de même nuance qu'avec les corps gras neutres correspondants.

Il a pu, en effet, appliquer à la savonnerie avec succès le procédé qui porte son nom et dont il est parlé dans le rapport sur l'industrie stéarique et sur lequel il est inutile ici de s'étendre plus amplement.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

USAGE DE LA GLYCÉRINE BRUTE.

Les emplois directs de la glycérine brute de saponification sont considérables, particulièrement dans les industries de la filature et du tissage, et l'on peut juger par le tableau ci-dessous de l'importance qu'occupe ce sous-produit dans l'industrie stéarique et dans la savonnerie.

Ce tableau ne comporte que des estimations de production, car il n'existe aucune statistique précise.

Les nombres indiqués sont le résultat de renseignements puisés dans le commerce de la glycérine auprès de personnes autorisées.

Cette production est essentiellement liée à l'activité de l'industrie stéarique et de la savonnerie.

Son importance est donc en raison directe de la prospérité de ces deux industries.

NOMS DES PAYS.	GLYCÉRINE BRUTE de SAPONIFICATION.	GLYCÉRINE BRUTE de DISTILLATION.	GLYCÉRINE DES LESSIVES DE SAVONNERIES.
	tonnes.	tonnes.	tonnes.
France	5,000	//	1,500
Italie	1,500	//	//
Russie	1,400	//	//
Angleterre	1,000	//	5,000
Autriche	1,000	//	//
Allemagne	1,000	//	//
Belgique	900	400	//
Hollande	//	1,500	//
Espagne	1,000	//	//
Suède	100	//	//
Suisse	40	//	//
Amérique du Nord	1,500	//	1,500 à 2,000
Amérique du Sud	500	//	//
TOTAUX	14,940	1,900	8,000 à 8,500

Le jury, en attribuant les différentes récompenses aux exposants, fabricants de bougies, a tenu compte, dans ses appréciations, de la qualité de la glycérine brute qu'ils avaient exposée.

RAFFINAGE DE LA GLYCÉRINE BRUTE.

Il est nécessaire, pour certaines industries, de faire subir un raffinage à la glycérine brute; il y a lieu aussi de la distiller pour quelques emplois.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le raffinage consiste à faire traverser par la glycérine brute des filtres contenant du noir animal, semblable à celui qu'on emploie dans les raffineries de sucre.

En employant des glycérines de saponification de bonne qualité, on arrive par cette méthode à obtenir une glycérine blanche plus pure que la glycérine brute, mais qui ne peut cependant être utilisée par toutes les industries.

Les raffineurs de glycérine ont soin, avant cette filtration et si besoin est, de traiter la glycérine brute par différents procédés chimiques, particuliers à chacun d'eux, afin de la délivrer plus ou moins complètement de la chaux et des autres impuretés qu'elle peut contenir.

La filtration à travers le noir animal ne permet pas d'ailleurs d'obtenir une glycérine absolument exempte de sels calcaires.

Les deux glycérines brutes, obtenues par la saponification sulfurique ou par la distillation, ne peuvent être suffisamment décolorées par le noir animal, et c'est avec grande difficulté qu'on peut obtenir avec celles-ci la glycérine chimiquement pure.

On ne peut obtenir la glycérine blanche raffinée avec les glycérines brutes provenant des sous-lessives de savonnerie.

GLYCÉRINE CHIMIQUEMENT PURE.

Pour obtenir la glycérine chimiquement pure, on procède à sa distillation au moyen de la vapeur surchauffée.

Le chauffage à feu nu de la glycérine produirait, au cours de la distillation, une décomposition partielle, qu'on évite en la faisant traverser par un courant de vapeur surchauffée à une température suffisante d'environ 300 degrés centigrades.

La glycérine distille ainsi en laissant la plupart des impuretés dans l'alambic, et la séparation des vapeurs de glycérine et d'eau se fait dans une série de condenseurs, dont le premier reçoit de la glycérine presque anhydre, tandis que les eaux glycériques de plus en plus étendues sont recueillies dans les suivants.

Ces dissolutions étendues sont reprises, concentrées pour être soumises de nouveau à la distillation ou être vendues telles quelles après concentration suffisante.

On peut obtenir une distillation à une température moins élevée en procédant à cette opération dans le vide avec des appareils analogues à ceux employés dans les sucreries, et c'est ainsi qu'on arrive à concentrer dans de bonnes conditions les eaux glycériques provenant de la distillation de la glycérine brute.

La glycérine chimiquement pure ne peut s'obtenir facilement qu'avec la glycérine de saponification; on obtient beaucoup plus difficilement un produit pur avec les glycérines provenant de la distillation des corps gras ou des sous-lessives de savonnerie.

Il est souvent nécessaire de procéder à une double distillation de ces dernières, et de décolorer ensuite le produit avec un noir animal spécialement préparé.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les plus grandes quantités de glycérine distillée sont employées pour la fabrication de la nitroglycérine et, par suite, de la dynamite.

En raison des quantités considérables de glycérine brute qu'il est nécessaire de traiter pour exploiter utilement l'industrie du raffinage et de la purification de la glycérine, il existe peu de maisons se livrant à cette opération.

Un très petit nombre d'entre elles représentaient cette industrie à l'Exposition.

La Manufacture des bougies de l'Étoile et la Compagnie Price, de Londres, ont exposé des glycérines chimiquement pures; le jury leur a décerné respectivement un grand prix pour l'ensemble de leur exposition.

Le jury a décerné une médaille d'or à la Chemitsche Fabriek Rotterdam, qui se livre exclusivement à la fabrication de la glycérine chimiquement pure et au raffinage simple de la glycérine.

Cette société, qui expose de très beaux produits, atteint une production annuelle de 1,500 tonnes et s'approvisionne de glycérine brute chez les stéariniers des divers pays d'Europe.

PRODUITS DIVERS

DE LA PETITE INDUSTRIE CHIMIQUE.

UTILISATION DES DÉCHETS.

Nous rangerons parmi les produits divers de la petite industrie chimique les produits extraits de certains résidus, les mélanges de sels et autres matières dits *lessives*, les matières dites *désincrustantes*.

PRODUITS EXTRAITS DE CERTAINS RÉSIDUS.

Les compagnies de chemins de fer perdaient annuellement et perdent encore une grande quantité de déchets d'huiles ou de graisses provenant du graissage de leur matériel roulant.

Ces déchets contiennent en partie les corps gras lubrifiants eux-mêmes, en partie des acides gras libres provenant de ces matières et qui se sont formés sous l'action du temps, enfin des combinaisons de ces acides gras avec les oxydes de cuivre et de fer, qui se sont formées par le contact prolongé entre les matières grasses et ces métaux, dont sont composés les appareils de graissage, les coussinets et les essieux du matériel roulant.

Une certaine quantité de métaux, cuivre et fer, cuivre surtout, se trouvent à l'état de limailles mélangées dans ces résidus gras.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les corps gras employés sont généralement, pour les graisses de chemins de fer :

Suif, huile de palme, environ par moitié de chacun d'eux, et quantité égale d'eau légèrement alcalinisée par de la soude caustique et du carbonate de soude.

Les huiles employées sont habituellement les huiles d'olive et surtout les huiles d'arachide et de colza.

La Compagnie de Lyon obtient pour sa part annuellement plus de 425,000 kilogrammes de résidus de graissage.

Il était intéressant de tirer parti de ces résidus, et nous avons trouvé dans la vitrine de M. Eugène Asselin, ingénieur des arts et manufactures, divers produits provenant d'un traitement très méthodique et rationnel de ces résidus.

Ces produits sont des acides gras pouvant être employés à la fabrication des savons, et le cuivre de cément qui contient environ 86 p. 100 de cuivre.

Par un grillage convenable, M. Asselin transforme ce cuivre en bioxyde de cuivre contenant au moins 96 p. 100 du composé CuO, dont il obtient annuellement 15,000 kilogrammes.

Afin d'aider à la précipitation du cuivre des solutions acides provenant du traitement des résidus, M. Asselin a eu l'idée d'utiliser aussi une ferraille perdue, provenant des fonderies de cuivre et qu'on nomme *cuillères et rabots*, qu'il substitue à la ferraille ordinaire.

Cette ferraille perdue, à laquelle adhère une certaine quantité de cuivre, nuisible aux traitements de la métallurgie du fer, n'avait aucune valeur commerciale et trouve ainsi son emploi.

Les résidus provenant du graissage par les huiles minérales contiennent aussi des matières métalliques.

Ils sont mélangés avec du poussier de houille pour former des agglomérés qui sont utilisés comme combustible à l'usine de M. Asselin, dont les cendres, contenant 20 p. 100 de cuivre, sont mises en œuvre pour son extraction.

M. Asselin expose en outre divers produits secondaires, tels que :

1° Carbure d'hydrogène sous différentes formes pour le graissage des cylindres;

2° Glycoline, produit désincrustant, rendant d'aussi bons services qu'il est possible d'en attendre des composés du même genre.

Il transforme enfin les composés baryteux contenus dans les résidus des raffineries de sucre et des sucraterie en chlorure de barium; en 1887, il traita 900 tonnes de carbonate de baryte et il obtint en outre des résidus de manganèse 120 tonnes d'oxyde et de carbonate de ce dernier métal.

Le jury a accordé à M. Asselin une médaille d'or pour reconnaître les efforts qu'il a faits pour utiliser diverses matières perdues et les résultats remarquables qu'il a obtenus.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

LESSIVES.

Un certain nombre d'industriels ont exposé, sous le nom de *lessives*, divers mélanges de sels de soude, carbonates, silicates de soude caustiques à de petites quantités de corps gras.

Ces produits n'ont pas paru au jury susceptibles de valoir des récompenses à leurs préparateurs; leur composition est secrète et leur utilité fort contestable.

ÉPURATION DES EAUX INDUSTRIELLES.

Le déversement des eaux industrielles dans les rivières a depuis longtemps préoccupé au plus haut point les divers pouvoirs publics.

Ces derniers ont dû encourager sous diverses formes les recherches faites dans le but de traiter ces eaux industrielles, et particulièrement les eaux ayant servi au dessuintage des laines et au dégraissage ultérieur des laines dessuintées.

MM. Isaac Holden et fils ont eu recours à un procédé, consacré par de nombreuses années d'expérience pratique, et qui consiste à traiter ces eaux par de l'acide chlorhydrique ou des eaux résiduaires de la fabrication du chlore.

MM. Holden obtiennent ainsi des acides gras, provenant du savon en dissolution dans les eaux, et qui retiennent dans leur masse les diverses autres impuretés en suspension.

Les eaux devenues acides sont neutralisées par un peu de chaux et rejetées limpides à la rivière.

Le magma formé d'acides gras et de ces matières impures est passé à la presse hydraulique; la matière qui s'écoule de la presse est ce qu'on désigne sous le nom de *suintine*, contenant l'acide gras du savon employé au dégraissage et les divers acides gras de suint.

Cette suintine est soumise à la distillation par un courant de vapeur d'eau surchauffée, et on obtient ainsi divers corps gras pouvant servir à la fabrication des savons et aux divers graissages.

Les résidus de la pression hydraulique sont dégraissés définitivement à l'aide du sulfure de carbone et sont utilisés comme engrais.

MM. Holden transforment une partie de ces produits en gaz d'éclairage pour leurs usines. Le jury a reconnu les travaux de MM. Isaac Holden et fils en leur décernant une médaille d'or.

HUILES ET GRAISSES DE LUBRIFICATION.

Les huiles et graisses de lubrification doivent être divisées en deux catégories :

1° Les huiles et graisses d'origine animale ou végétale;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

2° Les huiles et graisses d'origine minérale.

Les huiles et graisses d'origine animale ou végétale ont été employées à l'exclusion de toutes autres pendant longtemps comme agents de lubrification.

Depuis quelques années, l'emploi des huiles et graisses minérales prend une grande importance, et celles-ci tendent à remplacer de plus en plus les premières. En effet, les huiles minérales ne se décomposent pas sous l'action de l'air et du frottement, tandis que les huiles végétales ou animales subissent une décomposition plus ou moins lente en acides gras et en glycérine, ce qui n'est pas sans danger pour les générateurs de vapeur, quand elles ont été employées au graissage des cylindres des moteurs, dont la vapeur est utilisée à la sortie pour chauffer l'eau d'alimentation par condensation directe.

Le bon marché des huiles et des graisses minérales a ralenti la consommation des autres, et les maisons qui les détenaient ont cru devoir procéder, pour maintenir leur chiffre d'affaires, à des mélanges non justifiés d'huiles et de graisses de toutes sortes pour obtenir une diminution dans le prix de revient.

La plupart des exposants de ces huiles ne les fabriquent pas, ils se contentent de les acheter et de procéder à divers mélanges de la valeur desquels le jury n'a pu se rendre compte, faute d'indications précises, ou de les vendre telles qu'ils les ont achetées.

Il en est de même pour les produits de graissage, composés de suif ou de graisses inférieures auxquels on ajoute des lessives faibles de carbonate de soude ou de soude caustique pour leur donner une certaine consistance.

Le jury a d'ailleurs pu constater que plusieurs de ces exposants faisaient partie d'autres classes où ils concourent pour des appareils à graisser de différents systèmes, et y présentaient ces huiles ou ces graisses comme étant préparées spécialement pour leurs appareils. Ils trouveront donc plutôt des juges compétents dans la classe 52, qui seuls peuvent apprécier, par l'examen des graisses et des graisseurs, les qualités relatives de ces matières lubrifiantes.

L'attention du jury a cependant été particulièrement appelée sur quelques exposants, produisant eux-mêmes les huiles qu'ils exposent, ou qui préparent certaines huiles pour des usages tout à fait spéciaux, et des récompenses en rapport avec les mérites de leurs produits leur ont été décernées.

C'est ainsi que M. C. Artus, qui a installé dans les abattoirs de Paris, notamment à la Villette, plusieurs ateliers pour le traitement des abats de moutons dont l'organisation intelligente lui fait le plus grand honneur, peut extraire des pieds des 2 millions de moutons annuellement abattus plus de 55,000 kilogrammes d'huile qu'il livre absolument pure à la consommation industrielle.

On sait que l'huile de pieds de moutons, bien préparée, est neutre et ne produit aucune altération; ce qui est important pour son emploi au graissage de certains organes délicats de différents appareils mécaniques, tels que les machines à coudre, les machines-outils de précision, etc.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. C. Artus extrait également des suifs très purs des autres abats de moutons, suifs destinés à l'industrie stéarique et savonnière; il recueille en outre la laine et d'autres produits, tels que les engrais, qui sont du ressort des jurys d'autres classes.

Une médaille d'or est décernée à M. Artus pour les produits qu'il expose à la classe 45.

Il y a lieu de signaler également les produits de MM. Legendre et Gaigé, huiles et graisses industrielles; Giguet-Leroy, huiles de pieds de bœufs; et Roguier, huiles et graisses industrielles.

Les exposants étrangers ont soumis à l'appréciation du jury quelques produits remarquables.

M. Foyn, de Toenberg, le plus important des pêcheurs de la Norvège, expose des colles et des graisses de baleine et de bottlenode de très belle qualité.

M. Schmidt, de Riga, expose des mélanges d'huiles animales, végétales et minérales dont il n'a pas donné la composition.

Par contre, il donne les résultats d'expériences faites sur des frictomètres de divers systèmes, tels que la machine de M. le professeur Peterhof, de Saint-Pétersbourg, résultat concluant à la supériorité réelle des huiles de graissage qu'il prépare.

La Société de fabrication du suif fondu de Saint-Pétersbourg expose du suif de très belle qualité, très pur.

DÉSINCRUSTANTS.

Les produits utilisables pour diminuer les mauvais effets des eaux calcaires dans leur emploi dans les générateurs de vapeur sont assez nombreux et sont diversement employés suivant la nature des eaux.

Les produits chimiques tels que la soude caustique, le carbonate de soude, la glycérine, employés purs ou mélangés dans des proportions convenables, rendent des services réels pour diminuer l'importance des incrustations.

Aucun d'eux ne donne un résultat absolu.

On emploie encore certaines substances qui agissent mécaniquement par interposition dans la masse d'eau en ébullition, telles que la pomme de terre, les rognures de zinc; on attribue même à ce métal une influence électrique qui n'a pas été prouvée.

Les exposants de désincrustants ne donnent aucun détail, ni ne fournissent aucune démonstration sur l'efficacité de leurs produits; ils s'en tiennent à des affirmations ou à des certificats, qui ne peuvent avoir aucune valeur pour le jury.

Il n'a donc pu être proposé de récompenses spéciales pour ce genre de produits.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PÉTROLES, PARAFFINE, VASELINE

RAPPORT

PAR

M. A. RICHE

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
RAPPORTEUR GÉNÉRAL DE LA CLASSE

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PÉTROLES, PARAFFINE, VASELINE.

PÉTROLES.

Les expositions françaises antérieures n'ont pas donné lieu à un rapport spécial sur le pétrole au point de vue chimique, parce que cette industrie est de date récente.

En quelques années, elle s'est imposée à l'attention du monde aux titres les plus divers; c'est pourquoi j'ai pensé qu'il convenait de l'étudier, avec détails, à la suite et à propos de l'Exposition de 1889, où les fabricants russes et les raffineurs français avaient envoyé au Champ de Mars de nombreux et remarquables produits.

Le pétrole est un agent d'éclairage remarquable par l'éclat de sa flamme et la simplicité des appareils, le plus économique de tous dans les pays où la matière première n'est pas surchargée de droits de douane et d'octroi. Son pouvoir calorifique est considérable, et le pétrole est préférable à la houille pour la production rapide de hautes températures; il sert couramment au chauffage en Russie et dans l'Amérique du Nord. Certaines sortes produisent en abondance des huiles lubrifiantes dont la qualité peut être supérieure à celle des meilleures huiles grasses. Les produits légers servent à carburer l'air, à détacher les tissus, à développer de la force motrice. Les produits lourds fournissent la paraffine et la vaseline ou pétréoline : l'abondance de la première a donné un grand essor à la fabrication des bougies en Angleterre; la vaseline ou pétréoline est utilisée en parfumerie pour l'enfleurage et pour divers autres usages; elle constitue en pharmacie un excipient précieux qui est substitué très avantageusement aux corps gras.

Il n'est pas téméraire de penser que la décomposition des pétroles permettra de préparer les hydrocarbures aromatiques : benzine, toluène, anthracène, qui sont l'origine des couleurs tirées du goudron de houille; cette voie, à peine ouverte, mérite d'être suivie par les savants et les industriels.

Le naphte ou pétrole a été discerné de toute antiquité parce qu'il se rencontre à l'état de sources, de lacs, dans les pays d'Orient qui ont été le berceau du monde. Il accompagne fréquemment le chlorure de sodium, et lorsqu'on évaporait les eaux salées pour retirer le sel destiné à l'alimentation, le naphte, plus ou moins épaissi, s'en séparait.

Il a été exploité dès les temps les plus anciens : Hérodote cite un puits à Arderrika d'où l'on extrayait, outre le sel, de l'asphalte et de l'huile, et il donne des renseigne-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ments sur les moyens en usage pour séparer le naphte qui entre dans la composition du bitume.

Plutarque dit que le palais d'Alexandre le Grand était éclairé au naphte. Le bitume était un élément important dans la préparation des embaumements.

Les dégagements gazeux qui constituaient les feux éternels adorés par les Persans dans la péninsule d'Apchéron, à Surakhani, sont connus depuis vingt-cinq siècles.

Pline cite les huiles de Sicile employées pour l'éclairage à Agrigente; il y en a aussi dans d'autres parties de l'Italie.

Les huiles minérales sont connues et utilisées en Chine et au Japon dès les temps les plus reculés, ainsi que le pétrole de Rangoon, en Birmanie, qui était exporté en Angleterre depuis le commencement de ce siècle.

Le pétrole est aussi répandu dans le nouveau monde que dans l'ancien. Avant la conquête, les Indiens de l'Amérique du Nord le recueillaient des crevasses où il suinte, et ils l'enlevaient à la surface des eaux comme la crème sur le lait, en y promenant des planchettes minces et effilées, puis en le détachant avec des outils en forme de couteaux. Ils s'en servaient pour la teinture des peaux et pour le traitement des douleurs; ce dernier usage s'est répandu chez les premiers Européens et il était à peu près le seul emploi du pétrole jusqu'au premier tiers de ce siècle. Cependant les forages, exécutés dans la Pensylvanie et l'Ohio, ont mis à nu des vestiges qui ne laissent pas de doute sur le fait qu'à des époques très anciennes on a dû retirer du pétrole de ces terrains. Comme en Europe et en Asie, le pétrole est le compagnon naturel du sel ordinaire et même aussi du soufre.

Dès le siècle dernier, dans l'État de New-York, on avait observé des dégagements gazeux abondants qui s'échappaient de certains puits forés pour obtenir le sel, et l'on utilisait leur combustion pour évaporer l'eau, en opérer l'ascension, éclairer et chauffer les habitations.

Les huiles minérales, qui accompagnaient l'eau salée et les dégagements gazeux, avaient appelé aussi l'attention des Américains du Nord, et on avait constaté la possibilité de les brûler; des compagnies s'étaient même fondées dans le but d'extraire ces huiles et de les employer à l'éclairage; mais leur odeur, la difficulté de les purifier, avaient découragé les chercheurs, et ce n'est que très exceptionnellement, dans le voisinage des dégagements des gaz ou des huiles, qu'on utilisait celles-ci pour l'éclairage.

On avait cependant commencé à se servir d'huiles minérales pour l'éclairage dans divers pays, mais ce n'étaient pas des huiles trouvées directement dans le sol; on les retirait de matières minérales désignées sous le nom de *schistes bitumineux*.

La France est, jusqu'à ce jour, déshéritée au point de vue du pétrole liquide et gazeux, tandis qu'elle possède dans divers départements, et notamment aux environs d'Autun et dans le bassin de l'Allier, à Buxières-la-Grue, des schistes bitumineux. Dès 1833, l'éminent chimiste Laurent avait proposé de retirer l'huile minérale des schistes

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'Autun, et peu après Selligue avait fondé une usine pour les distiller; cette exploitation n'a jamais été très florissante par suite des difficultés d'extraction et de la nature peu avantageuse de ces schistes.

En 1847, Young créait la même industrie en Écosse avec des *boghead* qui donnaient une huile plus abondante et préférable en qualité, ainsi que beaucoup de paraffine. Cette industrie a fourni et fournit encore des résultats avantageux; au début, la matière première a été exportée en Amérique où Young avait breveté son procédé, et il l'a, depuis, appliqué à des schistes du pays; en 1857, on y exploitait les *cannel-coal* de la Virginie et du Kentucky.

Au début, la distillation du schiste était intermittente; la matière concassée était chauffée dans de grandes cornues de fer et le résidu minéral en était retiré après refroidissement. Plus tard, on a opéré dans des cornues cylindriques ou ovales disposées verticalement, munies d'une double ouverture : l'une dans le haut, l'autre dans le bas. On retirait, à intervalles déterminés, une partie du schiste par cette dernière ouverture et on chargeait par le haut une même quantité de matière neuve. Dans les exploitations bien conduites, on augmentait le rendement et on améliorait le produit en entraînant par un jet de vapeur surchauffée l'huile formée, ainsi que les gaz non condensables. M. Henderson a modifié ce système en disposant les cornues dans une chambre établie sur le foyer. Dans ce système, la vapeur d'eau est introduite par le haut, qui est la partie la plus chauffée, et les produits de la distillation s'échappent vers le bas. Une autre amélioration, due à MM. William Young et Georges Beilby, consiste dans l'emploi de cornues élevées dont la partie inférieure est en briques et la partie supérieure en fer, et où la vapeur est introduite par le bas; le haut étant peu chauffé, les vapeurs s'échappent en ce point sans forte dissociation, et elles fournissent un rendement avantageux en paraffine et en ammoniaque.

La distillation du *boghead* est remplacée en Écosse par celle du *cannel-coal*, excellente matière qui, considérée à l'état sec, donne 40 à 66 p. 100 de matières volatiles, et par celle de bons schistes bitumineux communs dans le pays; voici les résultats annoncés par la société très florissante d'Écosse, *Young's paraffine light and mineral Company* :

	Pour 100.
Gazoline	0.25
Naphte (densité de 0.700 à 0.760)	5.75
Huiles à brûler, n° 1 (densité de 0.802 à 0.804)	38.00
Huiles à brûler, n° 2 (densité de 0.810 à 0.812)	
Cristal (n° 1) non traité chimiquement	
Huile d'éclairage (densité de 0.810 à 0.820)	
Huiles lubrifiantes	14.50
Paraffine solide	11.00
Pertes	30.50
	100.00

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le rendement serait le suivant dans les usines de Broxburn :

	Pour 100.
Naphte (densité de 0.730)	5.00
Huiles à brûler, pétroline (densité de 0.800 à 0.804)	37.28
Huiles à brûler, n° 1 (densité de 0.808 à 0.810)	
Huile d'éclairage (densité de 0.810)	
Huiles lubrifiantes	17.40
Paraffine solide	12.52
Pertes	27.80
	100.00

Aujourd'hui l'excellente qualité et le bas prix des huiles de pétrole ont singulièrement diminué la valeur des huiles de schiste, et l'industrie du schiste tire son principal bénéfice de la paraffine qui est très peu abondante dans les pétroles et dont le prix se soutient par suite de ses emplois nouveaux et de la consommation croissante des bougies de cette substance.

L'extension qu'avait prise, dans les divers pays, la fabrication de l'huile de schiste depuis 1883, en faisant connaître les avantages de ce produit, avait attiré naturellement l'attention des savants et des industriels sur les huiles qui se trouvent toutes formées dans le sol et qui sont manifestement douées des mêmes propriétés, et leur étude se poursuivait ainsi que leur exploitation. Les Anglais avaient pris la direction des travaux à Rangoon, en Birmanie, et ils en importaient, en 1847, au moins 100,000 litres qui, distillés en Angleterre, étaient exportés sur le continent. En 1857, on vendait en Galicie et même à Vienne du pétrole pour l'éclairage, provenant des gisements de Galicie; des essais plus timides étaient exécutés en Alsace, à Pechelbronn, à Tegernsee, à Œlheim, en Allemagne.

Tout à coup, en 1858, on annonce qu'un Américain, du nom de Drake, qui forait un puits d'eau salée, avait failli être englouti avec ses ouvriers par un jet de liquide huileux dont la source intarissable continuait à fournir plusieurs milliers de litres par jour, et que ce liquide, après une purification très simple, brûlait avec une lumière éclatante.

La fièvre de l'or qui, dix ans auparavant, avait poussé sur les bords du Sacramento une nuée d'émigrants de tous les pays, était en partie calmée; on citait des fortunes, réalisées en quelques années, qui tenaient du prodige. Une fièvre plus violente peut-être précipita dans la vallée de l'Alleghany, en Pensylvanie, des légions de chercheurs, et quelques années après, la Pensylvanie et les districts voisins étaient criblés de trous de sonde dont un grand nombre avaient un débit extraordinaire d'huiles et de gaz combustibles. Le champ le plus fertile a été celui de Bradfort, qui fournissait par jour, en 1880, 63,000 barils d'huile sur un total de 72,000, et dont le sol était percé de 13,000 puits, au moins, en 1885. Depuis cette époque, le rendement a baissé, et le champ de Washington a pris la première place, sans être aussi avantageux soit par

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

suite de son moindre rendement, soit en raison de la plus grande profondeur des puits. En 1887, le nombre total des puits exploités dépassait 20,000. Les uns sont jaillissants et ils sont moins recherchés par suite des différences de débit et de la difficulté de recueillir l'huile à certains moments où elle est projetée en trop grande abondance; les autres sont exploités à la pompe.

Je ne puis pas traiter ici de l'origine du pétrole ni donner des détails sur le travail de l'extraction. La sonde traverse des graviers et des argiles et arrive à des terrains aquifères pour pénétrer ensuite dans les couches contenant les gaz et les huiles. Au début, les tubes étaient en bois; ils sont ordinairement en fonte aujourd'hui. A la fin du forage, on détermine des fissures dans la roche par le torpillage, c'est-à-dire par l'explosion du coton-poudre ou de la dynamite.

Le travail est exécuté aussi rapidement que possible et le pétrole pompé aussitôt pour que l'huile, qui s'écoule horizontalement, ne se répande pas dans les puits voisins. On fait pour cette même raison fort peu de travaux à la bouche du puits et on n'y établit pas de fermetures solides comme en Russie; dès que l'exploitation cesse d'être avantageuse, au lieu de chercher à l'améliorer, on préfère enlever le cuvelage et l'utiliser à un nouveau forage.

La diminution sensible dans la production, malgré l'accroissement continu du nombre des puits, a poussé les chercheurs en dehors des premières régions oléifères, et le pétrole a été trouvé, quoique en moindre abondance, dans les États suivants : Virginie, Kentucky, Tennessee, Alabama, Floride, Michigan, Illinois, Indiana, Missouri, Kansas, Louisiane, Nebraska, Montana, Wyoming, Dakota, Colorado, New-Mexico, Californie.

Il existe aussi des exploitations très productives au Canada, dans l'Ontario surtout, et une ville nouvelle, Pétrolia, a été fondée en quelques années.

Le tableau suivant donne un résumé des résultats obtenus.

PRODUCTION DU PÉTROLE BRUT AUX ÉTATS-UNIS.

(D'après le *Annual official circular of the consolidated stock and Petroleum Exchange of New-York.*)

1859	82,000 barils [1].	13,038,000 kilogr.
1860	500,000	79,500,000
1861	2,113,000	325,967,000
1862	3,056,000	485,904,000
1863	2,611,000	415,049,000
1864	2,116,000	336,444,000
1865	2,497,000	397,023,000
1866	3,597,000	571,923,000
1867	3,347,000	532,173,000
1868	3,583,176	569,724,984
1869	4,210,720	655,194,480

[1] Soit en tout, de 1859 à 1889 inclus : 372,461,828 barils. Le baril est de 42 gallons, le gallon de 3 lit. 785, soit 1 baril = 158 lit. 97.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

1870	5,673,195 barils.	902,038,005 kilogr.
1871	5,715,900	908,828,100
1872	6,531,675	1,038,536,325
1873	7,878,629	1,252,702,011
1874	10,950,730	1,741,166,070
1875	8,787,506	1,397,213,454
1876	9,185,906	1,458,969,054
1877	13,940,171	2,216,487,189
1878	15,764,462	2,506,549,458
1879	19,741,661	3,138,924,099
1880	26,572,000	4,237,668,000
1881	28,447,115	4,523,091,285
1882	31,059,165	4,938,407,235
1883	24,090,000	3,830,310,000
1884	23,520,817	3,735,809,903
1885	21,000,000	3,339,000,000
1886	26,000,000	4,134,000,000
1887	22,000,000	3,498,000,000
1888	16,300,000	2,591,700,000
1889	21,600,000	3,434,400,000

A l'origine, l'huile était recueillie dans des fûts en bois, enduits de colle forte pour atténuer les fuites. Ces tonneaux étaient transportés sur des charrettes jusqu'à la rivière Oil-Creek, où ils étaient chargés sur des radeaux ou sur des chalands plats qui les amenaient à l'Alleghany.

Aujourd'hui le pétrole est amené des puits, souvent sur un grand parcours, par des conduites (*pipe-line*), à des wagons ou des bateaux-citernes, et la vallée de l'Alleghany ainsi que les districts oléifères sont sillonnés de chemins de fer.

Certaines huiles, naturellement lourdes, ne peuvent être utilisées qu'au graissage; on les emploie à l'état brut pour les usages communs, ou bien on les filtre au charbon de bois, ou même on les rafline à l'acide sulfurique et à la soude.

Dans les premières années, l'huile contenant des produits d'éclairage était distillée dans des alambics contenant quatre ou cinq barils, et le résidu était rejeté ou transformé sommairement en huiles de graissage. Actuellement, le raffinage consiste en une distillation suivie d'un traitement à l'acide et à l'alcali.

La distillation s'opère en deux fois dans des appareils contenant 600, 800, 1,200 barils même.

Le premier alambic est en tôle; il est chauffé lentement et les produits distillés, convenablement refroidis, sont fractionnés en trois ou quatre parties suivant les usages auxquels on les destine: *rhigolène, gazoline,* très volatils et très légers; *benzine, naphte, essences,* produits intermédiaires; *huiles lampantes, kérosènes.*

Le résidu goudronneux est transvasé alors dans des cornues de fonte et distillé rapidement jusqu'au coke. Il passe encore des huiles légères et lampantes provenant

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

surtout de la décomposition du produit, puis des composés lourds, *huiles solaires, kérosènes lourds* et des matières épaisses destinées au graissage.

Ces appareils sont chauffés par huit, dix et douze foyers latéraux dont les produits de combustion se réunissent dans une cheminée unique. On a construit des alambics contenant jusqu'à cinq mille barils, qui étaient chauffés par vingt à vingt-cinq foyers; on tend à renoncer à d'aussi vastes chaudières.

Il passe au début des vapeurs non condensables qui sont employées au chauffage dans quelques usines. L'huile brute est raffinée par agitation avec de l'acide sulfurique concentré (8 à 12 p. 100) pendant vingt ou trente minutes. On laisse reposer douze heures et on sépare l'acide noir et infect qui s'est précipité au fond de l'appareil. On lave l'huile deux ou trois fois avec de l'eau; chaque lavage dure une demi-heure; il est suivi d'un repos pour permettre la séparation complète de l'huile et de l'eau qu'on enlève par un robinet de fond. Enfin l'huile est agitée avec 3 p. 100 environ d'une solution de soude caustique à 1.10 de densité, puis lavée deux fois à l'eau.

Ce raffinage s'opère dans d'immenses réservoirs en tôle doublée de plomb, très élevés, où l'huile est mise en agitation par un courant d'air introduit dans le bas du réservoir; l'acide sulfurique est distribué lentement par le haut, ainsi que la soude et l'eau.

Dans les huiles lourdes, l'agitation est opérée mécaniquement, après un refroidissement prolongé à l'air. Cette opération a pour effet de séparer la paraffine qui aurait l'inconvénient, si elle restait dans les huiles lubrifiantes, de les solidifier, et qui trouve un avantageux débouché pour la fabrication des bougies et quelques autres usages. Cette paraffine, séparée par expression dans des filtres-presses, est purifiée par l'acide et la soude, puis amenée en dissolution dans du pétrole léger, duquel elle se sépare en cristaux que l'on fond; le pétrole léger est récupéré par distillation.

La distillation successive dans les deux cornues accroît beaucoup le rendement en huiles combustibles, mais c'est au détriment de la qualité; à une température de 250 à 300 degrés, le pétrole se détruit en partie. Il s'opère une dissociation désignée sous le nom de *fendage* (cracking); les hydrocarbures saturés, lourds, qui forment la majeure partie de l'huile américaine, se transforment en d'autres sortes d'hydrocarbures plus légers, gazeux et liquides, — oléfines et carbures aromatiques divers — et en charbon.

Cette destruction partielle diminue avec la rapidité de la distillation, parce qu'elle est due à ce que les vapeurs produites, condensées, retombent dans la cornue chauffée à un point supérieur à celui de leur distillation et sont détruites par la chaleur et le charbon.

Il est arrivé pour les fabriques de pétrole ce qui s'était passé dans l'exploitation des placers d'or. Au début, le travail était émietté entre une foule de petits industriels; il s'est peu à peu concentré dans un petit nombre de mains, et il est en grande partie même absorbé par une puissante société, *Oil Standard Company,* qui dispose de plus

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de 6,000 kilomètres de canalisation; on estime qu'elle distille les 88 centièmes de la production.

Les premières exploitations de Pensylvanie fournissaient une huile ayant pour densité 0.795 à 0.800, très riche en essence et en pétrole lampant; la quantité a beaucoup diminué, mais la qualité ne s'est pas notablement modifiée, et la région où s'est établie la ville d'Oil City donne toujours d'excellents produits; l'huile se renouvelle et provient vraisemblablement de points éloignés. Les districts de Parkers, de Clarion, de Pittsburg, exploités plus tard, sont dans des conditions analogues. Il n'en est pas de même pour les huiles du territoire de Bradford exploité en troisième lieu : l'huile qui pesait 0.798 à 0.800 a perdu en qualité comme en quantité; la densité s'élève lentement jusqu'à 0.820 et même 0.825, comme si l'huile provenait de poches isolées où elle ne se renouvelle pas; la nature de celle-ci se rapproche de celle de l'huile russe.

Ces différences se retrouvent dans les autres gisements; l'huile du territoire de Washington, nouvellement exploité, présente la composition de celle de Pensylvanie, avec une richesse plus grande encore; sa densité varie de 0.780 à 0.790, tandis que l'huile de l'Ohio est lourde dès le début de l'exploitation et peut être comparée à celle de Russie.

Les États-Unis approvisionnent l'Europe d'huiles raffinées surtout, sauf la France, l'Espagne, l'Italie et l'Autriche, dont la législation douanière a établi une différence de droits entre les huiles raffinées et les huiles brutes en faveur de celles-ci.

Jusqu'à ces années dernières, les États-Unis ont approvisionné presque exclusivement les marchés de l'Australie, des Indes, de la Chine et du Japon, mais ils ont à compter maintenant avec l'exportation des huiles du Caucase qui, par diverses voies, et notamment par le canal de Suez, envahissent l'Extrême Orient, et la dernière grande compagnie installée à Bakou vise spécialement l'introduction de ses produits dans ces contrées. Il paraît certain qu'il y a une diminution sensible dans le rendement des puits, comme dans la qualité des huiles extrêmes; néanmoins la production est énorme et un document officiel a évalué l'exportation en 1885 et 1886 à 2 milliards et demi de litres, dont 364 millions de litres (soit 15 p. 100 seulement) étaient à l'état d'huiles brutes.

La part de l'Angleterre a été de 308 millions de litres d'huile raffinée et de 120,000 litres d'huile brute. Celle de l'Allemagne a été de 449 millions de litres de produits raffinés, contre 18 millions de litres d'huile brute; ce dernier chiffre assez élevé tient à ce qu'en Allemagne le droit sur les huiles minérales propres au graissage étant beaucoup plus élevé que celui des huiles d'éclairage, les raffineurs du pays ont intérêt à importer du brut pour le transformer en huiles lubrifiantes.

Les premiers travaux importants sur les propriétés générales du pétrole ont été publiés en France par H. Sainte-Claire-Deville; ils ont porté sur les propriétés physiques d'huiles de toute origine au nombre de 32 et l'on y insistera plus loin à propos de l'essai des pétroles.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

H. Deville ne s'est pas occupé de l'étude chimique des composants de ces huiles parce qu'il avait exclusivement en vue leur emploi dans l'industrie.

Il a déterminé leur composition élémentaire : le carbone varie de 80.4 à 87.1 p. 100, et il oscille généralement entre 83.5 et 85. L'hydrogène représente 11 à 16 p. 100, 12 à 14 d'ordinaire.

Le reste, qui est très faible, est constitué surtout par l'oxygène, 1 à 2 p. 100. Cependant, M. Markownikow a rencontré 5.25 p. 100 d'oxygène dans la fraction d'une huile russe distillant vers 225 degrés; on a trouvé aussi, dans plusieurs sortes, des proportions sensibles de composés oxygénés, phénols divers, acides butyrique et valérique.

Le dosage de l'oxygène et des composés oxygénés mériterait une étude approfondie en vue d'arriver à éclairer la question si controversée du mode de formation du pétrole que nous ne pouvons pas discuter dans ce rapport. On s'accorde généralement à admettre que le pétrole naturel contient tout formés les phénols, les acides organiques, tandis que les composés résineux résulteraient d'oxydations opérées par le contact de l'air; on observe en effet que ces derniers produits augmentent avec le temps et que certaines huiles se sont transformées à la longue en asphaltes.

D'après Boussingault, une huile asphaltique d'Égypte contenait :

Carbone	85.89 p. 100.
Hydrogène	8.24
Oxygène	6.22
Azote	0.25

Un bitume d'Antioche renfermait 11.25 p. 100 d'oxygène.

Les pétroles contiennent d'ordinaire de très minimes quantités d'azote; Gréville-Williams a signalé dans des goudrons l'existence de bases pyridiques; on a rencontré du carbonate d'ammoniaque dans les gaz de Pittsburg.

Le soufre s'y trouve aussi en très faible proportion. Hägen a discerné du sulfure de carbone dans les produits légers d'un pétrole pensylvanien, et il y a dans les huiles de Lima, aux États-Unis, du soufre en quantité telle, qu'on y a renoncé pour l'éclairage et qu'on les réserve au chauffage. L'odeur fétide des pétroles du Canada est due à des composés sulfurés. Le soufre est le plus souvent à l'état de composés thio-phéniques. La majeure partie est enlevée au raffinage du pétrole par l'action de la soude; il y a cependant des sortes qu'on ne purifie pas suffisamment dans le travail courant et qu'on n'utilise qu'au chauffage parce qu'elles attaquent les lampes, qu'elles conservent une odeur forte et qu'elles dégagent dans la combustion de l'acide sulfureux en proportion gênante.

Il reste à trouver un moyen pratique d'enlever ces composés sulfurés; on a essayé la distillation avec la soude caustique; outre l'élévation de prix, l'huile est notablement modifiée et altérée.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il résulte des données précédentes que les pétroles sont presque exclusivement formés par des hydrocarbures, ce qui explique leur pouvoir combustible.

C'est à MM. Pelouze et Cahours qu'est dû le premier travail de longue haleine consacré à l'étude des espèces chimiques qui constituent les pétroles et, comme il date de 1863, il a porté sur les huiles américaines exclusivement.

Ces pétroles sont presque entièrement constitués par les hydrocarbures saturés, C^nH^{2n+2} dont le prototype, qui est aussi le plus important, représente le formène, éthane ou hydrure de méthyle, anciennement connu sous le nom de *gaz des marais*, dont la formule est CH^4. Le carbure le moins complexe retiré par ces savants est le butane ou hydrure de butylène qui bout vers 0 degré; celui qui se trouve en plus grande abondance est l'hexane ou hydrure d'hexylène, bouillant à 68 degrés, et le plus élevé dans la série est l'hexadécane, hydrure de palmityle ou hydrure d'hexadécylène, dont le point d'ébullition est voisin de 280 degrés; tous les intermédiaires ont été isolés et décrits.

M. Schorlemmer a repris cette étude; il a découvert les homologues supérieurs des hydrocarbures précédents et il a établi que le pétrole américain renferme, outre les carbures normaux, divers isomères, notamment l'isopentane, l'isohexane et l'isoctane, dont les points d'ébullition sont un peu différents, ainsi que les densités.

Plus tard encore, M. Morgan a signalé dans ces pétroles un troisième heptane et, par suite, une troisième série d'hydrocarbures saturés.

M. Schorlemmer y a annoncé aussi la présence de petites quantités de carbures aromatiques, la benzine, le toluène et le xylène. C'est en préparant les combinaisons nitrées et sulfurées qu'il est arrivé à ce résultat intéressant, les hydrocarbures saturés étant, pour les termes inférieurs au moins, inattaquables par ces agents.

J'ajouterai, pour en terminer sur ce point, qu'on a reconnu l'existence de la benzine, du toluène, du xylène, du mésitylène, du pseudo-cumène, par les produits nitrés et bromés, dans les pétroles d'Alsace, du Hanovre, de Galicie, de Terra di Lavoro et de Bakou.

M. Markownikow a trouvé aussi dans les pétroles allemands des hydrocarbures aromatiques moins riches en hydrogène que ceux de la série benzénique, la naphtaline, des isomères de celle-ci et des hydrocarbures $C^{11}H^{14}$, $C^{11}H^{12}$, $C^{12}H^{14}$, $C^{13}H^{14}$; suivant M. Krämer, ces derniers n'appartiendraient pas à une nouvelle série, ils seraient des produits de condensation des naphtènes.

M. Krämer a signalé dans les fractions supérieures du pétrole l'existence de terpènes et de polyterpènes.

Enfin, la présence de divers termes de la série d'hydrocarbures découverts par M. Wreden, isomériques avec les oléfines, mais qui en diffèrent par une stabilité beaucoup plus grande, une résistance plus forte aux divers agents, a été signalée par MM. Beilsteim et Kurbatow, Schutzenberger, et Jonine, Markownikow, Milkowski et Oglobin.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On verra que ces derniers hydrocarbures, véritables hydrures des carbures aromatiques,

$$C^6H^{12},\ C^7H^{14},\ C^8H^{16},$$

qui sont en minimes proportions dans les pétroles d'Amérique, forment, au contraire, la partie dominante dans ceux du Caucase.

Les portions lourdes des pétroles distillés contiennent d'autres produits, qui proviennent des décompositions opérées par la chaleur et l'action du charbon. MM. Prunier et Varenne en ont isolé plusieurs à l'occasion de l'étude d'un composé cristallin que M. Tivelde, de Pittsburg, avait fait figurer à l'Exposition de Philadelphie sous le nom de *new product* et qui avait été obtenu à la suite de redistillations prolongées. Ce produit, appelé aussi *pétrocène*, a une densité considérable; c'est un mélange de divers carbures et de paraffines à forte densité dont le point de fusion s'élève de 70 à 85 degrés. Ces savants en ont ont retiré l'anthracène, le chrysène, le pyrène, le phenanthrène, le chrysogène, le rétène, le benzerythrène.

M. Walter a étudié un hydrocarbure qui existe dans les parties les moins volatiles des résidus et qu'il a isolé par une longue ébullition avec une faible quantité d'acide sulfurique concentré. Ce composé, nommé *picène*, est un corps cristallisé en lamelles incolores, peu soluble dans les dissolvants ordinaires, fondant vers 336 degrés, bouillant vers 520; sa formule serait $C^{22}H^{14}$.

MM. Prunier et Varenne ont soumis à des recherches le coke des cornues à pétrole; ils ont constaté que ce n'est pas du charbon pur et qu'il s'y trouve des hydrocarbures, solubles dans le sulfure de carbone, dans lesquels la proportion de carbone s'élève à 97 et même 98.30 p. 100.

On a vu que les pétroles américains renferment souvent des gaz combustibles, et que certains puits en fournissent abondamment; ces gaz sont employés couramment aujourd'hui pour le chauffage et l'éclairage privé et public dans les pays voisins, à Pittsburg, par exemple.

L'abondance de ces gaz, la chaleur intense qu'ils dégagent par des mélanges convenables avec l'air, ont transformé la région de Pittsburg en un centre industriel de premier ordre où se sont groupées les industries qui consomment beaucoup de chaleur. On y a établi notamment des fours à bassins gigantesques où l'on obtient des quantités immenses de verres à vitres dans des usines colossales, et l'économie de ces installations n'est pas sans avoir une grande influence sur la crise que subit l'industrie du verre en Europe par suite de la diminution considérable des exportations en Amérique.

De nombreuses analyses de ces gaz ont été effectuées par divers chimistes : MM. Fouqué, Bunsen, Schmidt, Sattler, etc.; ces gaz sont principalement l'hydrogène, le méthane, l'éthane, des oléfines en petite quantité, un peu d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Huiles minérales lubrifiantes. — Lorsqu'on se propose de fabriquer plus spécialement des huiles lubrifiantes et qu'on n'attache pas une importance suffisante à les obtenir de bonne qualité, on distille le pétrole brut de façon à en retirer l'essence et l'on arrête la distillation avant que toute l'huile contenant des produits lampants ait passé, puis on purifie ce résidu à l'acide sulfurique et à la soude. L'huile préparée dans ces conditions est de mauvaise qualité; son point d'ébullition et son point d'inflammation sont trop bas, et elle contient de la paraffine, qui n'est pas douée de propriétés lubrifiantes.

Les produits ainsi préparés sont de qualité tellement inférieure, que l'on tend à ne plus les fabriquer aujourd'hui, parce qu'on est arrivé à extraire économiquement la paraffine des huiles, et qu'elle a une valeur plus forte que celles-ci.

Les produits de choix, connus sous des noms divers, valvolines, etc., sont préparés en distillant les huiles brutes plus profondément, de façon à enlever les divers produits lampants, puis ils sont soumis à un raffinage très soigné qui varie avec les maisons et qui est conservé plus ou moins secret. Les unes traitent à l'acide et à la soude, refroidissent les huiles et les distillent; d'autres suppriment la distillation; il en est qui, comme la « Dee Oil Company », à laquelle a été accordée une médaille d'or, affirment préparer, par refroidissement, sans distillation ni épuration, des huiles de cylindres à vapeur et des huiles pour machines électro-magnétiques peu colorées ne se troublant pas à 0 degré et n'émettant des vapeurs inflammables qu'à une température très élevée.

Le refroidissement des huiles a lieu d'abord à la température ambiante, puis au moyen d'appareils frigorifiques, comme on le verra plus loin dans le rapport sur la paraffine.

Ces renseignements sur le traitement des huiles lourdes s'appliquent aux pétroles américains; on en trouvera d'autres comparatifs sur les huiles américaines et sur les huiles russes, à propos de l'obtention de ces dernières.

Pour qu'une huile à graisse soit de bonne qualité, il faut que sa densité se rapproche de celle des huiles de graines grasses, qui est voisine de 0.910, et de celle des huiles de résine, qui dépasse 0.950; néanmoins il y a un écart qui peut être très grand entre la densité de produits de bonne nature : ainsi les huiles de Rangoon atteignent quelquefois la densité (0.975) des huiles de résine; celles du Caucase s'écartent peu de 0.900 à 0.920; beaucoup d'huiles américaines et anglaises de choix pèsent 0.880 à 0.890.

Traitement des pétroles en Europe. — Les Américains, ayant l'huile à pied d'œuvre, sont placés dans des conditions exceptionnelles pour opérer économiquement le raffinage de leur pétrole, et il est impossible de lutter avec eux pour ce travail dans les pays européens, si un droit protecteur n'est pas établi en faveur des industriels qui se livrent à ce raffinage.

L'Angleterre, l'Allemagne, la Russie, la Belgique n'ayant pas établi de système protectionniste, il ne s'est pas créé dans ces contrées une industrie de raffinage des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pétroles étrangers. La France, l'Espagne, l'Italie, l'Autriche-Hongrie ayant surélevé, au contraire, le droit sur les produits raffinés, il s'est fondé dans ces pays une industrie de raffinage très prospère qui s'est concentrée dans quelques maisons puissantes, et l'une d'elles a monté le raffinage en France, en Espagne et en Autriche-Hongrie.

Voici quelques renseignements sur les droits de douane payés à l'entrée des principaux pays européens.

FRANCE.

Huiles naturelles (loi du 7 mai 1881), les 100 kilogrammes	18f 00c
Huiles lampantes et essences (loi du 7 mai 1881)	25 00
Huiles lourdes ne contenant ni essence ni huiles lampantes (loi du 30 mars 1888)	12 00
Paraffine et vaseline d'origine extra-européenne (8 francs au tarif conventionnel)	10 00

ESPAGNE.

Oléonaphtes, vaselines, pétroles bruts naturels, huiles brutes de schistes	21 00
Benzine, essence, pétrole et autres huiles minérales rectifiées	32 00
Goudrons, brais, asphaltes, bitumes, schistes, créosote impure (loi du 12 mai 1888)	0 41

ITALIE.

Huiles minérales et de résine brutes	38 00
Huiles raffinées	47 00
Huiles lourdes contenant jusqu'à 20 p. 100 d'huiles légères distillées à 310 degrés	6 00
Huiles lourdes contenant de 20 à 30 p. 100 d'huiles légères distillées à 310 degrés (*Bulletin officiel*, 1887)	12 00

AUTRICHE-HONGRIE.

Huiles brutes, ne pouvant servir comme éclairage sans raffinage ou épuration :	
a. légères d'une densité inférieure ou égale à 0.830	2 flor. 40
b. lourdes ayant une densité supérieure à 0.830 pour une température à 12 degrés Réaumur	2 00
Huiles brutes pouvant servir en l'état pour l'éclairage	10 00
Huiles raffinées ou demi-raffinées :	
a. légères, d'une densité de 0.880 et au-dessous	10 00
b. lourdes diverses de	3 à 5

En Autriche-Hongrie, l'essai de l'huile se fait par combustion dans des lampes spéciales pour déterminer si le produit introduit doit être considéré comme de l'huile susceptible de servir en l'état pour l'éclairage ou comme de l'huile ne pouvant servir à l'éclairage qu'après avoir été raffinée ou épurée.

On détermine ensuite le rendement des huiles brutes en produits d'éclairage.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ALLEMAGNE.

Pétrole et autres huiles minérales, brutes et épurées, à l'exception des huiles minérales à graisser (les 100 kilogrammes).....	6 marks.
Huiles minérales à graisser.....	10

RUSSIE.

Naphte brut noir ou naphte quelconque non épuré (les 100 kilogrammes).	4f 88
Huiles raffinées lampantes, benzine, photogène, gazoline.....	24 40

Les raffineurs français qui avaient exposé étaient : MM. Deutsch, Desmarais frères, la Société des huiles minérales de Colombes, la raffinerie du Midi. Les fils de A. Deutsch ont été hors concours parce que M. Henri Deutsch était membre du jury de la classe 51 (matériel des arts chimiques). Cette maison, une des premières en France qui ait essayé d'utiliser le pétrole pour l'éclairage, a été fondée et amenée au point de très haute prospérité où elle se trouve par Alexandre Deutsch, enlevé par la mort à la veille de l'Exposition. Elle dispose d'un grand nombre d'usines dans les divers pays; la première a été l'usine de Pantin (1861), augmentée considérablement en 1873. Cette maison a fondé successivement d'autres raffineries à Rouen (1873), à Saint-Loubès (Gironde, 1879), à Alicante, Santander, Séville, Barcelone, en Espagne.

Elle a une part importante dans la Société austro-hongroise qui a construit une usine immense à Fiume et elle s'est unie à cette Société pour fonder à Philadelphie un établissement consacré à la réception et à l'expédition des huiles brutes destinées aux raffineries qu'on vient de citer. Enfin elle est à la tête de la Société commerciale et industrielle de naphte de la mer Noire.

MM. Desmarais frères et la Société des huiles minérales de Colombes ont reçu l'un et l'autre la médaille d'or. Ces deux maisons, très anciennes aussi, rivalisent, dans la vente du pétrole en France, avec la précédente, par la qualité des produits. MM. Desmarais ont des usines à Colombes, au Havre et à Blaye.

M. Pluche a établi plus récemment une raffinerie à Balaruc, sur l'étang de Thau, qui la met en communication avec le port de Cette dans lequel débarquent les pétroles bruts. On y utilise les résidus acides du lavage par l'acide sulfurique pour la fabrication des superphosphates. Cette maison a reçu une médaille d'argent.

Le raffinage en France est opéré par la méthode américaine décrite plus haut, et le travail est effectué dans des conditions plus économiques et plus soignées qu'en Amérique. Cette perfection dans la fabrication, jointe à l'écart de 7 francs par rapport au raffiné introduit directement, permet aux raffineurs français d'occuper à eux seuls le marché du pays; il en résulte une certaine augmentation pour le consommateur, mais il est juste d'ajouter que l'élévation regrettable de ce mode d'éclairage, qui est celui de la masse de la nation, est due, pour la majeure partie, au droit de douane et à celui

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

des octrois; en résumé, on paye à Paris, 0 fr. 65 à 0 fr. 70 le litre d'huile lampante ou d'essences minérales, sur lequel il y a 0 fr. 25 de droit de douane et 0 fr. 22 d'octroi.

Le fractionnement est surtout très remarquablement organisé dans les bonnes raffineries françaises. Les premiers produits distillés, gazeux à la température ordinaire, sont utilisés sur place pour l'éclairage et le chauffage, ou même, comme je l'ai constaté dans l'usine Deutsch, condensés par la pression; ce sont les termes inférieurs de la série des hydrocarbures saturés jusqu'au butane, dont la densité est 0.625 au maximum et le point d'ébullition plus bas que 0 degré.

L'éther de pétrole passe ensuite; la densité est de 0.650, son point d'ébullition de 40 à 70 degrés; il est employé pour l'éclairage par la carburation de l'air «*gazoline*» et pour la production de force motrice; c'est un mélange de pentane, d'hexane et d'heptane.

On recueille un troisième produit, l'essence minérale, employé directement à l'éclairage dans des lampes à éponges; sa densité est 0.710, son point d'ébullition 70 à 120 degrés; il est constitué surtout par l'hexane, l'heptane, l'octane.

On en fractionne une partie «*benzoline*» pour dissoudre les corps gras, détacher les étoffes.

Le produit le plus abondant est l'huile lampante, l'huile de pétrole proprement dite, dont la densité est de 0.780 à 0.810 et le point d'ébullition de 150 à 180 degrés.

Les hydrocarbures saturés et de la série paraffénique y sont associés aux produits de fendage dont il a été question antérieurement.

En France, l'huile lampante est généralement très bien raffinée; ainsi l'on peut approcher une allumette d'une soucoupe contenant cette huile sans que celle-ci prenne feu; bien plus, l'allumette s'éteint dans ce liquide. Le règlement administratif porte que «l'huile lampante ne doit pas s'enflammer à une température inférieure à 35 degrés»; il est rare qu'elle ne réponde pas à cette prescription; dans les pays voisins, l'huile lampante prend feu dès 25 degrés le plus fréquemment.

Chaque maison a établi, sous des noms plus ou moins pompeux, des fractionnements spéciaux, appropriés à tel ou tel usage : les phares, la marine, les wagons, les locomotives, l'éclairage de luxe.

Lorsqu'on a distillé ces produits dans des cornues en tôle, on fait passer le résidu dans des cornues en fonte (*diable*) où il est distillé à très haute température jusqu'au coke. Les produits qui se forment sont des mélanges plus complexes, par suite de la décomposition très forte qui a lieu sous l'influence de la chaleur; cette destruction permet de séparer dans la distillation même des carbures plus légers (oléfines, hydrocarbures aromatiques surtout) qui sont répartis dans les fractionnements précédents, dont ils accroissent la quantité pour le plus grand bien du raffineur, et dont ils diminuent la qualité au détriment du consommateur.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les huiles lourdes déposent, en proportion variable, de la paraffine qu'on en sépare par le refroidissement et dont on verra les usages. Le résidu liquide, plus ou moins bien raffiné par l'acide sulfurique et la soude, à la façon des fractionnements antérieurs, forme, sous des dénominations diverses, des huiles de graissage de qualités très variables. Je n'ai rien à ajouter, pour notre pays, à ce qui a été dit plus haut sur la fabrication et les propriétés des huiles lubrifiantes.

Enfin, certaines sortes d'huiles lourdes fournissent la vaseline; on traitera spécialement de la paraffine et de la vaseline.

COMMERCE SPECIAL INDIQUANT LES QUANTITÉS MISES EN CONSOMMATION.

PÉTROLE IMPORTÉ EN FRANCE.

ANNÉES.	PÉTROLE BRUT.	PÉTROLE RAFFINÉ ET ESSENCES.	HUILES LOURDES.	
			DÉCLARÉES AU POIDS.	DÉCLARÉES À LA VAPEUR.
	kilogr.	kilogr.	kilogr.	francs.
1877	60,070,161	15,840,933	99,059	481,128
1878	50,859,365	8,364,975	329,326	1,079,779
1879	63,462,484	13,883,623	450,088	1,042,559
1880	62,917,601	13,940,990	877,932	1,766,336
1881	86,481,984	22,728,849	1,074,443	2,647,803
1882	72,991,067	20,225,389	4,599,632	1,841,936
1883	93,435,934	19,739,236	12,624,546	
1884	106,391,740	17,876,658	16,791,858	
1885	122,730,156	15,245,944	21,021,007	
1886	123,909,294	17,100,504	16,946,902	
1887	129,785,517	23,828,213	18,873,492	
1888	155,771,251	17,172,254	26,303,848	
1889	164,338,203	20,097,003	27,531,087 (1)	

(1) Le tableau provisoire pour 1889 n'indique pas le poids net des huiles lourdes importées pendant cette année. Le chiffre de 27,531,087 représente le poids brut de ces huiles, il ne saurait donc être comparé à celui des années précédentes.

L'exportation est insignifiante, elle a été :

DÉSIGNATION.	1887.	1888.	1889.
	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Huile brute	29,416	145,094	112,464
Huile raffinée	193,682	204,227	138,398
Huile lourde	1,055,984	873,156	930,331

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le tableau suivant fait connaître les droits d'entrée perçus, depuis 1877, par la douane française.

ANNÉES.	HUILES DE PÉTROLE et de schiste raffinées.	ANNÉES.	ESSENCES ET HUILES DE PÉTROLE et de schiste raffinées.	ANNÉES.	HUILES LOURDES DE PÉTROLE et de schiste.
	francs.		francs.		francs.
1877	14,554,654	1877	7,370,981	1877	31,000
1878	12,574,877	1878	3,864,434	1878	78,700
1879	13,176,926	1879	6,423,448	1879	85,500
1880	14,867,679	1880	6,460,132	1880	151,420
1881	17,256,372	1881	6,403,691	1881	205,800
1882	13,131,652	1882	5,044,321	1882	381,500
1883	16,818,619	1883	4,940,615	1883	964,464
1884	19,150,560	1884	4,455,409	1884	1,274,992
1885	22,091,684	1885	3,794,741	1885	1,587,668
1886	22,302,477	1886	4,248,232	1886	1,288,469
1887	23,361,429	1887	5,900,861	1887	1,425,879
1888	28,042,765	1888	4,275,418	1888	2,575,221
Moyenne décennale. 1867 à 1876.. 4,208,115		Moyenne décennale. 1857 à 1866... 84,074			
1877 à 1886.. 16,392,550		1867 à 1876... 2,923,219			
		1877 à 1886... 5,300,600			

L'examen de ce tableau montre une augmentation croissante et considérable dans l'entrée des huiles brutes en France et une modification peu sensible dans l'entrée des produits raffinés.

Nous passerons rapidement sur les pétroles d'Alsace et d'Allemagne, qui n'ont pas figuré à l'Exposition. Le gisement de Pechelbronn est connu depuis longtemps. Boussingault, puis son neveu, M. Lebel, ont publié sur ces huiles, de très intéressantes recherches. Jusqu'à 1865 ou 1867, on exploitait seulement des sables par un traitement à l'eau bouillante qui en séparait une graisse commune. Vers cette époque, M. Lebel, par d'habiles sondages, est arrivé à trouver sur ce sol, français à l'époque, des sources jaillissantes d'une grande abondance :

	1885.	1886.	
Pétrole jaillissant	1,946,000	5,400,000	kilogr.
Pétrole non jaillissant	927,000	1,700,000	

La densité de l'huile jaillissante atteint 0.878 à 0.885. Ce pétrole se raproche par sa nature de celui d'Amérique, mais il est moins riche en produits légers. M. Engler en a retiré le pentane, l'hexane normaux et un nonane, des hydrocarbures aromatiques et des carbures paraffiniques C^nH^{2n}. La proportion de paraffine est élevée (1 à 2 p. 100) et les huiles lourdes en renferment souvent une quantité telle, qu'elles se

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

prennent en masses épaisses par refroidissement; il s'y trouve aussi des acides et des produits asphaltiques.

Il y a aussi des dégagements gazeux que M. Lebel utilisait dans son laboratoire, M. Engler leur attribue la composition suivante :

68 à 87 de gaz des marais;

3.4 à 5.4 d'oléfines;

2.2 à 4.4 d'acide carbonique;

3 à 4.9 d'oxyde de carbone;

De l'oxygène et de l'azote en quantités faibles, non déterminées.

Le pétrole puisé par les pompes est plus lourd; sa densité monte à 0.950 et 0.970 et il ne commence à bouillir que vers 235 à 245 degrés; il ne dépose pas de paraffine. Il présente de l'analogie avec les huiles de Bakou.

Le pétrole est exploité dans le Hanovre, à OElheim et à Wietz, près de Celle. La densité oscille entre 0.895 et 0.915; il est très pauvre en produits légers; sa nature se rapproche de celle du pétrole de Bakou. M. Engler y a trouvé des hydrures d'hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures saturés de la série du formène. Il est riche en acides, pauvre en paraffine.

On ne peut le traiter que pour obtenir des huiles de graissage, et celles-ci sont de bonne nature.

Le pétrole de Tegernsee présente de la ressemblance avec ceux d'Amérique et de Pechelbronn. Sa densité est voisine de 0.812; il est très riche en paraffine, et d'après M. Kræmer, il en déposerait jusqu'à 4 p. 100. Il est pauvre en acides et en produits asphaltiques et il contient une proportion notable de carbures aromatiques.

Trois usines de pétrole galicien ont exposé : la distillerie de MM. Stanislas Rus, Szczepanowski et Cie, à Peczenizyn, qui fabrique une seule qualité d'huile; celle de M. Adam Skrzynski, à Libusza, qui a exposé tous les produits de la distillation, et l'usine de MM. Fibich et Stawiarski, qui avait envoyé, outre une huile de bonne nature, divers sous-produits et spécialement des asphaltes.

Les trois premiers ont obtenu une médaille d'argent, et le dernier une médaille de bronze.

Les pétroles de Galicie ont été étudiés surtout par Lachowicz. Leur densité varie beaucoup, de 0.709 à 0.902. Les hydrocarbures saturés y dominent comme dans les pétroles américains; on a isolé le pentane normal, deux hexanes, un heptane, un nonane, deux décanes. Brock y a trouvé des hydrocarbures aromatiques et ils ne paraissent pas être des produits de fendage, parce que ce sont les termes les plus simples : la benzine, le toluène, l'isoxylène, le mésitylène, qui distillent à des températures peu élevées.

Ce fait est très important à retenir, parce que si l'on constate la présence de ces carbures dans la plupart des pétroles, il y a lieu d'attribuer leur présence, dans la majorité des cas, à la décomposition des hydrocarbures lourds, saturés, sous l'influence

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de la chaleur et du charbon. Ils contiennent les hydrocarbures de Wreden en proportion plus forte que les pétroles américains et en moindre quantité que ceux du Caucase.

A point d'ébullition égal, la densité est intermédiaire entre celles des huiles américaines et russes; ainsi :

Produit bouillant de 95 à 110 degrés.	Densité de l'huile américaine.....	0.710
	Densité de l'huile galicienne.....	0.729
	Densité de l'huile russe.....	0.748

Nous arrivons aux huiles russes qui ont été l'objet de remarquables expositions dans les galeries du Champ de Mars et du bord de la Seine. Baku ou Bakou, qui n'avait que quelques cabanes sur la mer Caspienne, aujourd'hui ville importante, la ville noire, centre très animé de l'industrie du naphte, est situé au sud de la baie formée par la presqu'île d'Apchéron. Le champ d'exploitation actuel, dans cette péninsule, est très limité parce qu'on a rencontré dans cet espace restreint (5 kilomètres carrés), des sources d'un débit tel, que l'huile extraite pourrait éclairer le monde entier et fournir à l'industrie toute l'huile lubrifiante dont elle a besoin.

La fécondité des puits et des fontaines jaillissantes d'Amérique n'est rien en présence de celle de Bakou; il est probable que toute la partie sud de l'Apchéron constitue une région oléifère parce qu'elle est sablonneuse, désolée, contrairement à la partie nord qui est très fertile.

Les sources forment deux groupes principaux : celui de Balakhani et celui de Surakani, siège de l'ancien temple des adorateurs du feu sacré perpétuel.

On a signalé aussi la présence de pétrole à Kouban sur les bords de la mer Noire, en Crimée, aux environs de Tiflis et dans le territoire transcalpien; l'île de Tcheleken, nommée *Naphtonia,* par Hanway, renferme des gisements puissants d'ozokérite.

Cette contrée a été annexée à la Russie en 1801, et à cette époque la concession du pétrole fut accordée moyennant un droit annuel. L'exploitation acquit de suite une certaine importance, qui resta pour ainsi dire stationnaire jusqu'en 1849, où la production était de 3,340 tonnes extraites de 130 puits, et elle s'accrut lentement jusqu'en 1863.

Marwin a publié les nombres suivants, en tonnes :

1863.....	5,484	1868.....	11,900
1864.....	8,700	1869.....	27,100
1865.....	8,900	1870.....	27,500
1866.....	11,100	1871.....	22,200
1867.....	16,100	1872.....	24,800

En 1872, le nombre des puits atteignait 415, dont 2 seulement étaient forés; un droit fut alors imposé sur le pétrole extrait, jusqu'en 1877.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le tableau suivant fait connaître la production et le prix du pétrole durant cette période :

1873	64,000 tonnes.	9f 14c
1874	78,000	7 60
1875	94,000	19 40
1876	194,000	9 14
1877 (1)	242,000	15 30
1878	320,000	10 34
1879	370,000	7 60
1880	420,000	4 15
1881	490,000	2 75
1882	680,000	//
1883	800,000	//
1884	1,130,000	//
1885	1,370,000	//
1886	520,000,000	//
1887	600,000,000	//
1888	850,000,000	//

En 1875, le nombre des puits forés était de 130, et en 1884 il s'élevait à 400 (M. Boverton-Redwood).

L'abondance et la violence du débit sont telles, qu'on ne se contente pas, comme en Amérique, de laisser libre l'ouverture du puits; on fixe sur le tuyau de forage un large tube en fer, très épais et très solide, qui porte une soupape ou un appareil, formant fermeture, pouvant s'ouvrir aisément et largement; ce tube est recourbé de façon que le liquide s'écoule directement dans les tonneaux, les réservoirs, les wagons-citernes. On a eu de nombreux exemples de tuyaux percés par le choc des sables et des pierres entraînées, renversés par la violence du jet gazeux ou liquide; il s'est produit des dégagements d'huile tellement abondants, que tous les récepteurs ont débordé, que les maisons voisines ont été envahies et bouleversées et que des lacs de naphte ont rempli les déclivités du sol.

M. Ragosine, auquel on doit d'importantes recherches sur le pétrole de Bakou, est le premier qui ait créé une usine pour le raffinage; malheureusement, au lieu de l'établir à Bakou, il la fonda à une très grande distance, auprès de Nijni-Novgorod, loin de toute voie de chemin de fer, sur le Volga, il est vrai, mais ce fleuve n'est navigable qu'une partie de l'année. C'est aussi M. Ragosine qui a eu l'idée d'utiliser les résidus d'extraction d'huile lampante pour en retirer des huiles lubrifiantes, et c'est M. André fils (de Paris) qui a été le premier à faire connaître à l'étranger ces produits de graissage. Un rappel de médaille d'or a été accordé à l'ancienne société Ragosine.

On doit à un autre Français, M. Boulfroy, exposant dans les sections française et

(1) Le droit fut aboli dans cette dernière année.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

russe de la classe 45, auquel a été décernée une médaille d'or, d'avoir songé, dès 1881, à préparer les huiles de graissage à Bakou : sa maison en produit par mois 500,000 kilogrammes. Une fois l'huile lampante extraite, on rejetait le résidu sur le sol ou dans la mer; M. Boulfroy a monté une usine dans le but spécial de préparer, par la distillation et l'épuration de ces produits lourds, des huiles lubrifiantes, et il lutte avec succès aujourd'hui pour les huiles de graissage avec les grands fabricants dont on va parler.

L'industrie du naphte était à ses débuts en 1878; néanmoins une médaille d'or a été attribuée à la Société Ragosine et Cie. Depuis cette époque, les procédés de raffinage ont accompli des progrès considérables et trois puissantes maisons avaient exposé en 1889.

Ce sont les Sociétés Nobel frères, Schibaeff et Cie et la Société commerciale et industrielle de naphte, de la Caspienne et de la mer Noire.

Le grand prix a été accordé à la maison Nobel et une médaille d'or aux deux autres. Le visiteur était frappé, dans les galeries du bord de la Seine, par ces expositions où figuraient de très beaux spécimens des nombreux produits d'éclairage, de chauffage et de graissage fabriqués par ces sociétés, ainsi que de remarquables photographies et des plans en relief. Il a été attiré surtout par l'exposition panoramique de l'industrie et des applications du pétrole qui avait été installée, au pied du pont d'Iéna, dans un réservoir en fer, renversé comme un gazomètre, cubant 20,000 hectolitres, destiné à l'usine de MM. Deutsch, *la Luciline*.

Ces industriels français commandités par MM. de Rothschild, de Paris et de Vienne, ont succédé à Bakou, en 1886, à la maison Palachowski et Bouké et ont constitué la troisième société russe dont il vient d'être parlé. Au rez-de-chaussée de cet immense réservoir on trouvait les appareils et les outils servant à l'extraction du pétrole au Caucase et en Amérique, ainsi que des plans, des photographies et des modèles relatifs au raffinage et au transport des produits bruts et raffinés. Au premier étage, le visiteur, placé sur un réservoir à pétrole, voyait en face de lui deux vues panoramiques : une des récentes exploitations du champ de Washington, et celle de Balakhani, près de Bakou.

Le jury a distingué la maison Nobel parce qu'elle est non seulement la plus ancienne des trois, mais encore la plus importante à ce jour. C'est à elle que revient l'heureuse idée, appliquée ensuite par les autres, d'installer à Bakou des usines annexes pour la fabrication de l'acide sulfurique et de la soude. Le soufre provient des gisements de Tchikat, en Perse, d'où il arrive à Bakou par le port de Petrovsk. La Compagnie annonce les résultats suivants : elle dispose de 44 hectares de terrains oléifères où sont 54 puits exploités; de 55 kilomètres de conduites tubulaires pour amener le naphte à Bakou; de 74 appareils à distiller; de 28 bateaux-citernes à vapeur; de 1,525 wagons-citernes.

Elle a fabriqué, en 1888, 4,600,000 kilogrammes d'acide sulfurique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le rendement des puits a été de 425 millions de kilogrammes d'huile brute et la Compagnie en a acheté 270 millions de kilogrammes, soit 695 millions de kilogrammes.

La quantité traitée en 1888 a été de 603 millions de kilogrammes qui ont produit :

Huile lampante	215,000,000 kilogr.
Huile lubrifiante	18,000,000

L'exportation s'est élevée à 171 millions de kilogrammes.

Deux autres exposants russes ont été récompensés : la Société russe américaine des produits du naphte a reçu une médaille d'argent, et la maison Tchiknaveroff, une médaille de bronze.

Enfin une médaille d'or a été attribuée à MM. Raegmackers et Cie, qui ont à Schaerbeck (Belgique) une très importante usine où ils fabriquent avec les produits russes de très bonnes huiles minérales pour graissage, de 0.885 à 0.940 de densité, ainsi que de la vaseline et des graisses communes.

L'industrie des huiles de graissage est plus importante encore pour le Caucase que pour l'Amérique, parce que le rendement en produits lampants ne dépasse pas généralement 35 p. 100 et que le principal emploi du résidu, *mazout, artatke,* est, avec le chauffage, l'obtention des huiles lubrifiantes.

La densité des huiles russes pour cylindres de vapeur varie, suivant M. Kunkler, de 0.910 à 0.925 et le point d'inflammation de 188 à 238 degrés; la densité des huiles américaines pour le même emploi est de 0.886 à 0.899 et le point d'inflammation peut s'élever jusqu'à 280 degrés. La viscosité de celles-ci étant plus forte que celle des huiles russes, il en résulte que les huiles américaines pour cylindres sont supérieures aux huiles russes.

La densité des huiles russes pour les autres pièces des machines oscille entre 0.903 à 0.920 et le point d'inflammation entre 138 et 197 degrés; la densité des huiles américaines pour ces usages varie de 884 à 920 degrés et le point d'inflammation de 185 à 205 degrés.

Contrairement à ce qui arrive pour les huiles de cylindre, les huiles russes de machines dont on vient de parler sont plus visqueuses que les huiles américaines et par suite leur pouvoir de graissage est supérieur.

En résumé, les huiles américaines de cylindres sont supérieures aux huiles russes, tandis que les huiles russes de machine l'emportent sur les huiles américaines.

Les huiles russes ont un avantage marqué sur les américaines, c'est celui de pouvoir être très claires et de ne pas déposer de paraffine même à — 10 degrés, tandis que les huiles américaines se solidifient au voisinage de 0 degré.

En général, jusqu'à ce jour, les huiles américaines sont mieux raffinées que les huiles russes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les appareils de distillation du naphte brut pour obtenir l'huile d'éclairage étaient très simples autrefois, et comme, outre les grandes compagnies dont il a été parlé, il existe encore une foule de petits producteurs, à l'époque actuelle, il reste un certain nombre d'alambics appelés *chaudières tartares :* ce sont des chaudières verticales de 12 à 15 mètres cubes.

Les exploitations plus importantes font usage de chaudières cylindriques, horizontales, de 30 à 60 mètres cubes et même davantage.

Ces alambics sont disposés par groupes de huit ou dix, sauf dans la maison Nobel; chacun d'eux est isolé des autres, c'est-à-dire que le liquide ne passe pas successivement dans les divers appareils du groupe.

La distillation a lieu à feu nu et elle est facilitée par un courant de vapeur surchauffée vers 230 degrés; le chauffage est opéré par la combustion du mazout qui est lancé en jets fins par des pulvérisateurs spéciaux. On a tenté d'utiliser au chauffage les produits légers de la distillation dont on n'a pas l'emploi, mais on y a renoncé par suite des dangers qui en résultent.

Les premiers produits, jusqu'à la densité de 0.750, recueillis à part, constituent la *benzine* dont la densité moyenne est 0.730.

On sépare ensuite les huiles qui passent avec des densités croissantes, de 0.750 à 0.855, et l'on en constitue les huiles lampantes dont la densité pour les bonnes sortes est de 0.820 à 0.822.

Les résidus sont décantés soit dans d'immenses bassins creusés en terre où on va les puiser pour chauffer les alambics, soit dans d'autres chaudières en fer où la distillation est continuée pour la fabrication des huiles lubrifiantes. Dans les anciennes raffineries, on se sert, à cet effet, des chaudières tartares; dans les nouvelles, on emploie des cylindres horizontaux de 25 à 30 mètres cubes et plus.

Le chauffage est effectué de la même manière, sauf que la vapeur est surchauffée jusqu'à 300 degrés.

Le produit qui passe de 0.855 à 0.880 et celui qui distille à la fin sont trop légers pour servir au graissage et trop lourds pour être lampants; ils constituent l'huile *solaire* ou *pyronaphte* dont la densité est 0.855 à 0.870; on en brûle avec des lampes spéciales dans les casernes, écoles, sur les bateaux à vapeur, dans les chemins de fer, dans les phares; on en fabrique du gaz d'éclairage. Comme on ne trouve que très difficilement l'emploi des benzines et des huiles solaires, on est arrivé à en constituer des mélanges qui forment un pétrole fumeux, vendu en Perse. On prend les huiles de graissage dans les portions ayant 0.880 à 0.930 de densité.

L'usine Nobel emploie la distillation continue dans des chaudières groupées par séries de 20 à 22. Le liquide brut, chauffé préalablement à 60 ou 70 degrés, entre dans la première, puis passe successivement dans les autres par un tuyau inférieur; de la dernière s'écoule un goudron épais et noirâtre.

Chaque appareil donne des produits ayant sensiblement la même densité.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Benzine...	1	715	Huiles lampantes. (*Suite.*)	12	830
	2	735		13	840
	3	740		14	850
Huiles lampantes.	4	750	Huiles solaires.	15	860
	5	760		16	870
	6	770		17	880
	7	780	Huiles de graissage.	18	890
	8	790		19	900
	9	800		20	910
	10	810		21	920
	11	820		22	930

On a vu plus haut que M. Boulfroy avait eu l'idée de monter à Bakou le traitement spécial des résidus des appareils où on distillait le naphte brut et desquels l'huile d'éclairage avait été enlevée. De nombreux industriels ont suivi son exemple. Le traitement est celui qui vient d'être décrit; cependant, pour certains usages spéciaux, on fait subir à l'huile lubrifiante une deuxième distillation, et l'on obtient alors des produits de premier choix, après le traitement à l'acide sulfurique et la soude.

La densité des huiles russes est généralement forte, de 0.850 à 0.880. Elles fournissent, en moyenne :

Huiles légères	3 à 5	p. 100.
Huile d'éclairage n° 1	27 33	
Huile d'éclairage n° 2	4 6	
Résidus	50 60	

Un rendement ordinaire est :

Benzine	2 à 4	p. 100.
Huile lampante	28 34	
Huile-graisse	18 25	

Il existe cependant à Bibi-Eybat, près de Bakou, un naphte brut, dont la densité ne dépasse pas 0.860, qui fournit un rendement en huile lampante supérieur, atteignant 42 et même 45 p. 100.

L'huile lampante américaine pèse 0.800, tandis que l'huile russe pèse 0.820.

Le pétrole américain est presque entièrement constitué par les hydrocarbures saturés, C^nH^{2n+2}; le pétrole de Bakou est formé, en partie notable, par des hydrocarbures C^nH^{2n}, qui ne sont pas les oléfines, mais des isomères dont on doit la production artificielle à M. Wreden, et qu'on envisage comme des hexahydrures,

De benzine	C^6H^{12}.
De toluène	C^7H^{14}, etc.

et auxquels on donne aussi le nom de *paraffines*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On a cru, à l'origine, que ces hydrocarbures étaient les oléfines ou carbures éthyléniques parce que les huiles russes s'attaquent, en partie notable, à l'acide sulfurique; mais il ne faut pas oublier que la chaleur et le charbon donnent naissance à des carbures aromatiques et à des oléfines.

En 1881, MM. Beilstein et Kurbatow ont retiré des huiles du Caucase :

	Densité.	Point d'ébullition.
L'hexahydro-benzine	0.760	69°
L'hexahydro-toluène	0.772	97
L'hexahydro-isoxylène	0.777	118
L'hexahydro-pseudocumène.		

Ces carbures sont très résistants aux agents chimiques. L'acide azotique est sans action sur eux à froid. L'acide sulfurique fumant les détruit à chaud sans former d'acides sulfonés.

Le mélange d'acides sulfurique et nitrique les oxyde avec productions d'acides succinique, acétique, carbonique, etc.; cependant, la portion bouillant vers 115 à 120 degrés peut être nitrée et donne des cristaux de trinitro-isoxylène.

A la même époque, MM. Schutzenberger et Jonine travaillaient la même question en France, à la demande de M. Ragosine; leurs recherches confirment, en les généralisant, les travaux des savants russes, car ils ont montré que les parties les plus volatiles des pétroles de Bakou ne sont pas les seules qui contiennent cette série d'hydrocarbures, qu'on les trouve constituant aussi, en partie notable, les huiles moyennes et les huiles lourdes. Ces hydrocarbures fournissent, en abondance, au rouge vif, les carbures benzéniques C^nH^{2n-6}, la naphtaline, un peu d'anthracène; au rouge sombre, on obtient, outre une certaine quantité de paraffènes non altérés, des produits qui s'unissent énergiquement au brome, que l'acide sulfurique convertit en polymères résineux.

D'après M. Lebel, les fractions du pétrole russe, volatiles au-dessous de 60 degrés, présentent les mêmes densités que les pétroles américains, et sont les hydrocarbures saturés de la série forménique.

MM. Beilstein et Kurbatow ont analysé des pétroles russes de la région de Tiflis, ils sont plus légers et ils contiennent les hydrocarbures saturés du formène, et divers de leurs isomères, jusqu'à l'hydrure d'heptyle; de la benzine, du toluène et les hexahydrures de Bakou.

L'étude des produits ultimes de la distillation du pétrole de Bakou a été faite surtout par M. Letny, professeur à l'Institut polytechnique de Saint-Pétersbourg. Les essais principaux ont consisté à diriger la vapeur des résidus de pétrole dans des tubes en métal chauffés en présence ou en absence de charbon et dans des conditions variables de pression et de température. A une pression faible, il n'y a pas d'altération très notable; sous forte pression, il se forme un goudron qui commence à donner des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

produits de distillation vers 350 degrés; dans un essai en présence du charbon, il a passé :

Au-dessous de 80 degrés, un mélange d'amylène et de benzine	6.28 p. 100.
De 80 à 85 degrés, de la benzine	8.48
De 85 100 degrés	4.10
De 100 113 degrés, du toluène	10.50
De 113 123 degrés, un mélange de toluène et de xylène	6.80
De 123 323 degrés, produits indéterminés	52.00

On n'a pas isolé d'hydrocarbures solides, anthracène, naphtaline; du charbon se sépare.

En opérant avec beaucoup de charbon, à très haute température, dans une cornue de fabrique, le rendement en goudron a été de 45 p. 100, et le goudron était très lourd, 1.207; il contenait de l'anthracène et de la naphtaline.

On doit à MM. Nobel diverses tentatives pour décomposer le mazout en produits utilisables. Ils se servaient d'un four régénérateur à réverbère.

Une première opération a donné de 30 à 40 p. 100 de goudron contenant 15 à 17 p. 100 de benzol à 50 p. 100.

Une deuxième action du feu sur les huiles lourdes de la première fournit 70 p. 100 de goudron renfermant :

Benzol à 50 p. 100	9 à 10 p. 100.
Naphtaline	16
Graisse verte	3
Brai	24

et un gaz très abondant, d'un pouvoir éclairant supérieur à celui de la houille.

Les essais de M. Letny ont été suivis d'expériences en grand par M. Schmidt dans l'usine Ragosine et Cie, à Jaroslaw, en 1877; le pétrole brut traversait des tubes en cuivre chauffés à 300 degrés.

La première distillation a produit 40 p. 100 de goudron et un excellent gaz de l'éclairage.

Ce goudron a été chauffé ensuite avec du charbon et il aurait fourni, d'après M. Boverton Redwod, des résultats bien supérieurs à ceux de la houille.

1,000 kilogrammes de goudron de houille ont produit en kilogrammes :

Benzol à 50 p. 100	20.0
Anthracène pur	2.5
Essence de naphte	6.0
Créosote	330.0
Huile d'anthracène ne contenant pas d'anthracène	100.0
Brai sec	350.0

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

1.000 kilogrammes de goudron de pétrole ont produit :

Benzol à 50 p. 100	180.0
Anthracène pur	2.5
Essence de naphte	50.0
Huile d'anthracène ne contenant pas d'anthracène	150.0
Brai sec	250.0

Ces résultats paraissent être avantageux, néanmoins ils sont déjà anciens et il ne paraît pas qu'ils aient été suivis de réalisation pratique. Faut-il l'attribuer à l'abondance de la matière première et aux bénéfices considérables qu'on réalise? Ce n'est pas impossible; on a vu, de tout temps, les premiers exploitants de mines puissantes et riches exécuter le travail le plus simplement possible, quitte à perdre du rendement; ce n'est que plus tard, lorsque le traitement est devenu plus coûteux et le bénéfice restreint, qu'on a réalisé les perfectionnements.

On a publié, récemment, que la production du pétrole commence à diminuer à Bakou; c'est là une grave question, car dans le monde entier, on s'est plus ou moins habitué à l'emploi du pétrole pour l'éclairage surtout, et aussi pour le chauffage dans plusieurs contrées. D'après une communication à la *Society of chemical industry* de M. Mendelecjef, qui a été envoyé, en 1886, au Caucase, pour examiner ce que ces assertions avaient de fondé, aucun indice ne permet de croire à cette diminution, et la malveillance seule aurait inspiré ces craintes.

Une grande partie du liquide s'écoule à la mer Caspienne par suite de l'impossibilité de recueillir les énormes quantités de pétrole qui jaillissent spontanément en certains points. Beaucoup de puits sont sans débit, il est vrai, mais il faut l'attribuer à des obstructions et non à l'épuisement. Cependant, M. Mendelecjef constate que les couches les plus élevées, telles que celles de Balakhani, semblent épuisées, mais il ajoute que des sondages faits à Romany promettent de très beaux résultats et que la région de Beybat donne du pétrole en abondance. Il cite une statistique dont il a vérifié l'exactitude; le rendement est loin d'atteindre son maximum, et de vastes régions seraient improductives faute de capitaux. Si dans un avenir éloigné le territoire de Bakou était épuisé, d'autres parties de la Transcaucasie seraient mises en exploitation; il existe, dans ces régions, des volcans de boue, véritables satellites du pétrole qui, par leur extrême activité, montrent toute l'activité interne et font prévoir des gisements abondants. Si l'on n'exploite pas ailleurs qu'à Bakou, c'est parce que ces autres contrées n'ont pas un port comme cette ville. Néanmoins, le rapport reconnaît aussi que les autres gisements sont moins riches et n'ont pas de sources jaillissantes.

Nature chimique du pétrole. — Il ressort de ce qui a été dit, à propos des pétroles de chaque contrée, qu'ils se rapportent à deux types dont les sources les plus abondantes sont, pour l'un, le pétrole de Pensylvanie, et pour l'autre, le pétrole de Bakou; que

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

leur nature est extrêmement complexe, car ils contiennent, les uns et les autres, de nombreux termes de plusieurs séries d'hydrocarbures, et qu'il s'y trouve une très grande quantité d'isomères de ces corps dont la théorie fait prévoir un nombre extrêmement considérable.

Dans le type des pétroles de Pensylvanie dominent les hydrocarbures saturés dont le formène est le premier terme, mais on a tort de croire que ces carbures et leurs isomères constituent ces huiles à eux seuls; ils renferment, en minime proportion, les hydrocarbures de Wreden, C^nH^{2n}, qui sont des hydrures de la benzine et de ses homologues, et les naphtylènes C^nH^{2n-2}. Ce sont ces hydrocarbures, les premiers surtout, qui forment l'élément dominant principal du pétrole de Bakou; les huiles de Bakou renferment, de leur côté, des hydrocarbures de la série du formène, et s'ils sont en très faible quantité dans les produits moyens et lourds, ils présentent une abondance relative dans les huiles légères.

Les hydrocarbures de Wreden se distinguent de leurs isomères, les oléfines, en ce qu'ils ne donnent pas de composés d'addition avec le brome et qu'ils ne produisent pas d'acides sulfonés.

Les pétroles renferment aussi des oléfines et des hydrocarbures aromatiques de la série de la benzine et autres; le plus souvent, ces corps résultent du fendage; aussi sont-ils abondants surtout dans les produits distillés. On a pensé même qu'ils n'existent pas dans le pétrole brut, mais on a vu plus haut que la benzine et les termes inférieurs paraissent s'y trouver à l'état naturel : ce qui, d'ailleurs, n'a rien de surprenant si les huiles ont été portées à une température suffisante dans le sol.

On y a trouvé d'autres séries d'hydrocarbures mal définies et des polyterpènes.

Essai des huiles minérales. — La densité est la notion la plus importante à connaître. En effet, les huiles brutes ou raffinées n'ont pas la même densité suivant leur origine, et, d'autre part, les huiles de même origine ont des usages différents suivant leur densité.

Nous employons au Ministère du commerce et de l'industrie des densimètres à divisions très espacées qui sont au nombre de quatre :

Le premier de la série sert aux huiles dont la densité oscille de...	0.758 à	0.750
Le deuxième.....	0.750	0.850
Le troisième.....	0.850	1.000
Le quatrième.....	1.000	1.100

Pour les essais de plus grande précision, en cas de contestations on fait usage d'une série de dix densimètres.

Lorsque le pétrole fut introduit en France et soumis à des droits élevés, on se préoccupa d'établir des procédés analytiques exacts et rapides pour déterminer le rendement en produits lampants des pétroles bruts et des huiles de schistes, et H. Sainte-Claire

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Deville fut chargé de les déterminer. Il fit des travaux considérables que l'on trouvera résumés dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* tomes 68 et 72, sur tous les pétroles connus à l'époque.

La détermination de la densité lui a servi à établir des appareils au moyen desquels on déterminait par distillation la valeur imposable des huiles minérales, en dosant l'essence minérale dans le pétrole brut et dans le schiste.

Ces appareils très ingénieux ne sont plus usités depuis qu'on a frappé du même droit l'essence minérale et l'huile lampante; j'en ai donné la description dans le *Journal de pharmacie et de chimie,* pour 1878, à propos de la dernière Exposition.

L'industrie du raffinage du pétrole s'est établie en France parce que le produit brut entrait sans droits à payer, tandis que le pétrole raffiné à l'étranger acquittait un droit de douane de 3 fr. 60.

Plus tard, un impôt variable fut établi sur le pétrole brut, sur le pétrole raffiné et sur l'essence minérale, et on admit, ce qui, d'ailleurs, était très favorable aux raffineurs français, que le pétrole américain, le seul qui fût importé, contenait 78 p. 100 d'huile lampante et d'essence. On dosait l'essence par l'appareil Deville cité plus haut et on retranchait la quantité trouvée de 78, ce qui donnait l'huile lampante, laquelle acquittait un droit de 30 francs, tandis que l'essence en acquittait un de 40 francs.

Depuis 1881, les bases sont changées. On admet que l'huile brute, ce qui est encore très rémunérateur, rend au raffineur 85 p. 100, et on lui fait payer 18 francs de droit par 100 kilogrammes, tandis qu'on a imposé l'huile et l'essence raffinées à 25 francs, ce qui maintient une protection de 3 fr. 60 en admettant ce rendement.

Actuellement on n'a donc plus besoin, pour la perception de l'impôt, de connaître le rendement en huile lampante et en essence qui acquittent le même droit; il suffit de s'assurer de la nature de l'huile introduite, parce que l'huile lourde ne paye qu'un droit de 12 francs et que la fraude pourrait chercher à entrer, sous le nom d'huile lourde, des huiles brutes pour ne débourser que le droit réduit des premières.

On conçoit donc comment la densité est un facteur important au point de vue fiscal.

Cependant il pourrait arriver qu'on cherchât à introduire de l'huile brute enrichie en essence ou en huile lampante. D'autre part, l'importateur a tout intérêt à se rendre un compte exact de l'huile qu'il reçoit d'Amérique, surtout aujourd'hui que la raffinerie américaine est concentrée entre les mains de l'*Oil Standard Company,* dont les intérêts sont opposés à ceux des raffineurs européens. C'est pour ces raisons que l'essai de la densité est toujours suivi d'un fractionnement soigné de l'huile.

On opère différemment suivant les pays. M. Kremer en distille 10 litres dans un alambic en cuivre et fractionne en trois produits au-dessous de 150 degrés, de 150 à 250 degrés, de 250 à 300 degrés, puis le liquide est écoulé dans une petite cornue métallique et distillé sous une pression de 0 m. 060 en chauffant lentement jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans l'appareil qu'un liquide noir donnant, à la suite du refroidissement, une masse semblable à la poix dure.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En France, les raffineurs distillent 300 à 400 centimètres cubes dans une cornue en cuivre ou en fer dont le couvercle est boulonné, et ils fractionnent par vingtième ou au moins par dixième. La hauteur de cet appareil est grande par rapport au diamètre, et lorsque les produits légers ont distillé, les produits restants, qui n'occupent plus qu'une faible hauteur dans la cornue, donnent des vapeurs lourdes qui, refroidies dans la partie supérieure, retombent et éprouvent le fendage; il se produit donc en petit ce qui se passe dans les alambics de la fabrication.

Au Ministère du commerce nous employons une chaudière en cuivre. Vers le haut, latéralement, est un tube qui entre, à frottement, dans l'extrémité supérieure d'un serpentin entouré d'un manchon où circule de l'eau froide. L'ouverture inférieure du serpentin est verticale et l'on peut, au moyen d'un petit chariot portant des tubes gradués, les faire arriver successivement sous cette ouverture sans perdre de liquide; notre appareil contient 300 centimètres cubes, et les tubes, au nombre de dix, sont de 30 centimètres cubes.

Ce dont il est absolument nécessaire de se pénétrer, c'est que, par suite de la faible stabilité de certains éléments du pétrole, il est indispensable, toutes les fois qu'il s'agit de comparer des huiles, de les distiller soi-même et dans des conditions identiques : nature et dimension du vase, chauffage, pression, présence ou absence de vapeur d'eau, etc.

Dans certains cas spéciaux nous opérons dans une cornue en verre vert, à panse très évasée, pour que la distillation soit accompagnée le moins possible d'une condensation dans les parties supérieures. Cette cornue, chauffée au bain de sable, reçoit 400 centimètres cubes. Le col étiré pénètre dans la partie évasée d'un réfrigérant descendant où elle est fixée par un bouchon. Ce réfrigérant est refroidi avec l'eau, ou réchauffé avec de l'eau tiède si l'on distille des produits lourds sujets à paraffiner. Les tubes sont au nombre de vingt, contenant 20 centimètres cubes. Un thermomètre permet de déterminer la température de distillation de chaque fractionnement au vingtième. Si les produits de la fin sont très lourds, on prépare un bouchon en liège qu'on substitue à celui qui porte le thermomètre.

Voici quelques résultats de pétroles d'Amérique :

HUILES BRUTES DE PÉTROLE.

VINGTIÈMES.	I 0.790.	II 0.816.	III 0.795.	IV 0.800.	V 0.806.	VI. 0.819.
1	0.695	0.678	0.701	0.711	0.720	0.723
2	0.705	0.713	0.701	0.711	0.731	0.734
3	0.719	0.728	0.727	0.730	0.740	0.745
4	0.733	0.737	0.736	0.738	0.749	0.753
5	0.741	0.750	0.745	0.745	0.757	0.762

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

VINGTIÈMES.	I 0.793.	II 0.816.	III 0.795.	IV 0.800.	V 0.806.	VI 0.819.
6	0.748	0.759	0.752	0.750	0.768	0.775
7	0.758	0.776	0.759	0.761	0.776	0.787
8	0.767	0.787	0.772	0.769	0.784	0.796
9	0.774	0.793	0.779	0.780	0.793	0.805
10	0.783	0.806	0.788	0.786	0.802	0.811
11	0.789	0.811	0.794	0.798	0.809	0.822
12	0.795	0.818	0.802	0.818	0.820	0.829
13	0.805	0.827	0.810	0.819	0.825	0.834
14	0.815	0.832	0.821	0.823	0.831	0.831
15	0.821	0.833	0.824	0.826	0.835	0.827
16	0.829	0.835	0.830	0.822	0.832	0.828
17	0.830	0.832	0 827	0.820	0.829	0.824
18	0.827	0.833	0.828	0.830	0.830	0.832
19	0.834	0.840	0.830	0.835	0.832	quelques traces.

Les deux analyses suivantes montrent le rapport entre les densités et les températures d'ébullition.

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION.	DENSITÉ 0.798 à 14°.	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION.	DENSITÉ 0.800 à 14°.
degrés.		degrés.	
65	0.698 à 11°	68	0.695 à 16°
116	0.714 //	113	0.712 //
130	0.728 //	125	0.726 //
145	0.736 //	140	0.735 //
155	0.746 //	149	0.744 //
167	0.754 10	165	0.752 //
177	0.762 //	182	0.760 //
178	0.768 //	192	0.770 //
180	0.776 //	197	0.780 17
192	0.783 11	202	0.787 //
204	0.790 12	204	0.796 18
215	0.800 //	240	0.806 17
244	0.810 //	263	0.816 //
264	0.820 //	281	0.821 19
290	0.821 //	299	0.820 //
294	0.820 13	Au-dessus de 300	0.822 20
300	0.812 14	//	0.812 21
310	0.808 15	//	0.828 //
300	0.813 23	//	0.810 20
Au-dessus de 300	0.836 27	//	0.847 24

Les tableaux précédents montrent nettement qu'il y a un moment où le produit se

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dissocie, car on voit la densité, qui n'avait pas cessé de monter, descendre d'une façon non douteuse; ce point est variable, il est pour les pétroles américains voisin de celui où passe une huile ayant pour densité 0.825 à 0.835.

Lorsqu'on opère dans une cornue en verre, cette dislocation est annoncée souvent par la production de vapeurs blanches.

On obtient des nombres qui peuvent être très différents pour la température d'ébullition, notamment si on fait varier beaucoup le temps d'ébullition.

En distillant les huiles on leur donne de la stabilité, car en les redistillant on n'observe plus, à un moment donné, cet abaissement dans la densité.

SYNTHÈSES D'HUILES MINÉRALES BRUTES.

On a mélangé :

Essence à 0.692 rectifiée	90cc
Huile lampante à 0.796	720
Huile à 0.850	140
Résidus à 0.930	50
TOTAL	1000

Densité du produit 0.801 à 15°.

1.	80 à 110	0.705	Incolore à 150.	
2.	110	120	0.720	
3.	120	130	0.733	
4.	130	135	0.744	
5.	135	147	0.754	
6.	147	147	0.764	
7.	147	140	0.768	
8.	140	150	0.778	
9.	150	179	0.785	
10.	179	200	0.798	
11.	200	200	0.798	Légèrement jaune.
12.	200	199	0.806	
13.	199	201	0.814	
14.	201	205	0.821	Paille.
15.	205	208	0.830	
16.	208	224	0.836	
17.	224	235	0.844	Paraffiné légèrem[t].
18.	235	242	0.852	Paraffine.
19.	Au-dessus de 300.		0.862	
20.	Au-dessus de 300.		0.877	

On a mélangé :

Essence	à 0.692	233cc
	à 0.774	441
	à 0.850	268
	à 0.930	50
TOTAL		993

Densité du produit 0.787 à 18°.

1.	65 à 89	0.680	Blanc à 150.	
2.	99	110	0.694	
3.	110	118	0.702	
4.	118	128	0.712	
5.	128	138	0.724	
6.	138	146	0.734	
7.	146	143	0.742	
8.	143	151	0.754	
9.	151	183	0.763	
10.	183	193	0.778	Légèrement coloré.
11.	193	209	0.782	
12.	209	223	0.791	
13.	223	245	0.800	
14.	245	266	0.814	Paille claire.
15.	266	280	0.824	
16.	280	300	0.840	
17.	Au-dessus de 300.		0.855	Paraffine.
18.	Au-dessus de 300.		0.868	
19.	Au-dessus de 300.		0.873	

Les expériences relatées ci-dessous montrent qu'à point d'ébullition égal le pétrole de Bakou offre une densité plus forte que le pétrole de Pensylvanie. Le fait a été constaté pour tous les gisements.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PROVENANCE.	FRACTIONS DISTILLANT DE 140 À 160°.	DE 190 À 210°.	DE 240 À 260°.	DE 290 À 310°.
Tegernsée	0.746	0.784	0.813	0.837
Pensylvanie	0.755	0.786	0.812	0.832
Pechelbronn	0.755	0.790	0.815	0.832
Œlheim	0.783	0.815	0.842	0.862
Bakou	0.782	0.819	0.844	0.864

M. Engler.

Le tableau suivant donne des renseignements dans la même voie.

PROVENANCE.	FRACTIONS DISTILLANT JUSQU'À 150°.	250°.	300°.	AU-DESSUS.
Tegernsée	0.726	0.782	0.845	0.856
Pensylvanie	0.725	0.811	0.830	0.850
Pechelbronn	0.720	0.782	0.845	0.856
Œlheim	0.750	0.805	0.852	0.910
Bakou	0.762	0.810	0.825	0.903

M. Kremer.

Nous avons rarement l'occasion en France de faire des essais des pétroles de Bakou, parce qu'avec le régime douanier en vigueur leur entrée n'est pas possible économiquement parlant. Je donnerai la suivante opérée sur un produit que j'ai lieu de considérer comme authentique.

	Température d'ébullition.	Densité de l'huile brute 0.865 à 16°.	
1.	85	0.786	à 19°
2.	130	0.796	18
3.	152	0.807	16
4.	169	0.817	15
5.	180	0.825	15
6.	195	0.832	15
7.	196	0.840	16
8.	213	0.848	16
9.	217	0.860	16
10.	284	0.872	17
11.	290	0.878	17
12.	298	0.872	17
13.	299	0.870	16
14.	299	0.861	17
15.	301	0.865	16
16.	301	0.876	15
17.	315	0.880	16
18.	315	0.884	18
19.	323	0.890	19

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il résulte des expériences précédentes que la densité croît avec la température de distillation; cependant M. Mendeléjeff a trouvé, pour un pétrole du Caucase, les nombres suivants :

Fractions distillées à.....	56°	62°	100°	110°
Densité.....	0.675	0.672	0.761	0.754

La température était trop basse pour qu'il y eût destruction, mais ce cas est exceptionnel, et l'on ne saurait trop insister sur ce fait qu'aux températures de 200 degrés et au-dessus, l'abaissement constaté est généralement le résultat d'une altération et, par suite, qu'il y a nécessité d'opérer dans les meilleures conditions pour éviter cette désagrégation.

Les coefficients de dilatation qui figurent dans le tableau de H. Sainte-Claire Deville et les résultats d'essais analogues de M. Ragosine prouvent qu'en général le coefficient de dilatation diminue quand la densité croît; il y a cependant quelques exceptions.

Ces coefficients de dilatation sont très considérables et leur connaissance présente un certain intérêt parce qu'elle permet de calculer le volume qui doit rester libre dans les tonneaux, les citernes, pour que le liquide puisse se dilater librement aux températures extrêmes que subiront les huiles durant les trajets dans les entrepôts.

L'indice de réfraction des divers fractionnements d'un pétrole s'accroît en même temps que la densité et le point d'ébullition; comme la densité, cet indice n'est pas le même pour les fractions homologues de pétroles différents; ce caractère peut servir, dans une certaine mesure, à trouver la nature, l'origine d'une huile. La régularité se poursuit au double point de vue de la densité et de l'indice de réfraction pour les pétroles les mieux connus : ainsi, les indices des huiles de Pensylvanie, de Pechelbronn et de Tegernsée sont très voisins entre eux et différents de ceux de Bakou et de Œlheim qui sont très rapprochés l'un de l'autre.

La connaissance de la fluidité des pétroles présente un grand intérêt.

Si l'huile est destinée à l'éclairage, elle doit être fluide pour s'élever rapidement dans le tissu de la mèche.

Est-elle, au contraire, préparée pour le graissage, elle doit être visqueuse, épaisse; sinon elle sera projetée hors des appareils qu'elle a pour but de lubrifier.

Pour évaluer cette fluidité, on fait écouler les huiles par un orifice déterminé, et l'on compare le temps nécessaire pour donner passage à des poids égaux de produits à essayer.

Les appareils proposés sont nombreux et du ressort de la classe 51. Pour que leur exactitude soit suffisante, la température et la pression doivent rester constantes pendant l'opération.

Lorsqu'il s'agit d'huiles à brûler, l'essai de la fluidité doit être complété par celui de la capillarité. M. Engler l'a déterminée sur divers pétroles en évaluant le temps néces-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

saire pour que ces huiles s'élèvent à 0 m. 10 et à 0 m. 15 dans des mèches identiques.

DÉSIGNATION.		DENSITÉ.	FLUIDITÉ.	DURÉE DE L'ASCENSION EN MINUTES	
				à 10 centimètres.	à 15 centimètres.
Huile à brûler	de Bakou	0.820	1.04	3.5	8.5
	de Pensylvanie	0.800	1.08	4.0	11.0

La rapidité d'ascension dépend donc plutôt de la fluidité que de la densité.

L'essai *au froid* est exécuté avec soin par les compagnies de chemins de fer, les établissements des phares, car il est absolument nécessaire que ces huiles ne se figent pas aux basses températures; un minimum de 25 degrés est fixé généralement.

Cet essai, d'après M. Deutsch, s'exécute dans un tube de verre cylindrique de 0 m. 20 de longueur sur 0 m. 02 de diamètre, qu'on plonge, rempli d'huile, dans le réfrigérant d'une machine Cailletet, contenant un liquide incongelable tel que l'alcool. On retire de temps en temps le tube et on note la température indiquée par le thermomètre au moment où l'huile se trouble ou bien ne coule plus en renversant l'appareil; dans cet essai, la paraffine qui peut se trouver dans l'huile intervient en même temps que la viscosité proprement dite : les pétroles d'Amérique, de Pechelbronn, de Tegernsée déposent seuls de la paraffine. En général, les huiles à faible densité, riches en paraffine, sont d'une moindre viscosité et par suite moins avantageuses pour le graissage que les huiles pauvres en paraffine, de haute densité, 0.910 à 0.940.

La connaissance du point d'inflammabilité des pétroles est un élément important à déterminer, et beaucoup d'appareils ont été proposés à cet effet. Dans les uns on mesure la tension de vapeur de l'huile à la température déterminée. Dans les autres, on échauffe l'huile dans un réservoir et on note la température à laquelle la vapeur s'allume au contact d'une flamme de longueur et d'intensité pareilles, disposée à une même distance de la surface de l'huile dont le volume employé est toujours identique. Ces derniers appareils se rapprochent plus des conditions pratiques que le premier, et ils sont de deux sortes : les uns sont à récipient ouvert et fournissent le degré auquel l'huile émet des vapeurs inflammables; les autres sont à récipient fermé et font connaître la température à laquelle les vapeurs font explosion. En France, cet essai est exécuté officiellement pour reconnaître si une huile lampante peut être livrée au commerce; elle ne doit pas s'enflammer à une température inférieure à 35 degrés, et cette détermination est réalisée dans l'appareil Granier.

Le choix de l'huile de graissage est plus difficile que celui de l'huile d'éclairage parce que la lubrification s'applique à des organes de machines très différents, dans des

IMPRIMERIE NATIONALE

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

conditions très variables, tandis que la combustion a lieu dans des conditions identiques ou rapprochées.

Les laboratoires de chemins de fer sont installés pour que ces essais s'exécutent journellement : densité, volatilité, solidification, inflammabilité, pouvoir éclairant, viscosité, détermination des résidus goudronneux. La pratique a montré qu'il existe un rapport intime entre la viscosité et la puissance de graissage. Il y a une grande distinction à faire entre les huiles pour cylindres de machines à vapeur, et les huiles pour les autres parties du mécanisme; les premières doivent avoir une volatilité très faible; tandis que l'on peut employer dans les appareils qui ne sont pas chauffés ni soumis à un frottement énergique, les huiles qui passent à la distillation immédiatement après les produits d'éclairage; entre ces deux extrêmes, il y a donc place pour des sortes très différentes suivant l'usage spécial : huiles claires, huiles foncées, etc.

Les huiles américaines qu'on livre en France pour les cylindres sont supérieures aux huiles russes destinées au même usage, parce qu'elles joignent à un point d'inflammabilité très élevé une viscosité plus forte, c'est-à-dire une puissance de graissage plus grande, tandis que l'inverse a lieu pour les huiles destinées aux autres usages de la mécanique.

En résumé, des huiles lubrifiantes possédant la même densité et le même point d'inflammation sont susceptibles d'avoir une valeur très différente si leur viscosité est diverse; même certaines huiles de graissage, à densité et à point d'inflammation élevés, sont douées d'une viscosité plus faible que d'autres moins denses et moins inflammables, et par suite peuvent avoir une valeur plus faible que ces dernières.

PARAFFINE.

La paraffine proprement dite a été découverte, en 1830, par Reichenbach, dans le goudron de hêtre.

On a cru d'abord que c'était un principe unique, et comme il est très résistant aux divers agents chimiques, on lui a donné un nom qui rappelle cette stabilité (*parum affinis*). On l'a retirée ensuite des produits de la distillation des autres bois, du boghead, du lignite, de la tourbe, des schistes bitumineux et du pétrole; enfin elle se rencontre toute formée dans la nature, où elle constitue une substance qui a reçu le nom d'*ozokérite* (cire fossile), abondante en Galicie, dans la presqu'île des Balkans, au Caucase, au Texas, dans l'Utah.

On n'a pas tardé à reconnaître que la paraffine ne constitue pas un produit unique, car ses propriétés physiques ne sont pas constantes; ainsi son point de fusion oscille entre 45 et 90 degrés.

On obtient des composés doués des propriétés de la paraffine dans un grand nombre de réactions et notamment en traitant les acides de la série grasse par l'éther iodhy-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

drique et le phosphore rouge; ainsi M. Krafft a obtenu par cette méthode un grand nombre de termes des hydrocarbures saturés normaux, dont le terme inférieur est l'undécane :

$$C^{11}H^{24},$$

et dont les termes supérieurs sont les composés

$$C^{31}H^{64},\ C^{32}H^{66} \text{ et } C^{35}H^{72}.$$

Les premiers sont liquides au-dessous de 0 degré, le tétradécane fond à 4°,5 et les autres de 10 degrés jusqu'à 74°,7. Le point d'ébullition, déterminé sous la pression de 0 m. 015, croît de 81 degrés pour le premier à 331 degrés pour le dernier.

Ces caractères physiques sont ceux que présentent les paraffines commerciales.

MM. Krafft et Lutzelschwab sont arrivés, en soumettant une paraffine commerciale, fusible à 53 degrés, à des distillations fractionnées sous pressions réduites et à des cristallisations successives dans l'alcool et dans l'éther, à en isoler quatre hydrocarbures; deux sont identiques à des composés artificiels préparés comme il est dit ci-dessus :

$$C^{22}O^{46} \text{ et } C^{24}H^{50},$$

et deux autres

$$C^{20}H^{34} \text{ et } C^{28}H^{58}.$$

Il est difficile de déterminer d'une façon absolument certaine la composition de carbures à poids moléculaire aussi élevé à l'aide de l'analyse élémentaire seule (environ 85 p. 100 de carbone), la densité de vapeur fait défaut. Néanmoins, les caractères généraux de ces corps, spécialement leur différence en présence des acides et des bases et l'impossibilité de les combiner, autrement que par substitution, au brome et à l'iode, propriétés qui sont caractéristiques des hydrocarbures saturés dont le méthane est le prototype, ont amené les chimistes à considérer la paraffine comme un mélange d'hydrocarbures isomériques et homologues de la série C^nH^{2n+2}; on en est arrivé même à donner quelquefois le nom générique de *paraffines* à cette classe d'hydrocarbures.

Il y a en Europe deux principales exploitations de l'ozokérite, en Galicie (Borislaw) et dans l'île de Swätoi-Ostrow, près de la presqu'île de l'Apcheron, sur la mer Caspienne.

Longtemps on s'est contenté de la distillation simple, mais depuis 1878, et même quelques années auparavant, on distille dans de la vapeur surchauffée. Ce moyen employé seul ne fournit qu'un produit impur et le plus souvent on fait suivre cette distillation de traitements à l'acide sulfurique concentré, de lavages et d'une nouvelle distillation comme on va le voir : ce qui donne une paraffine très estimée, appelée *cérésine*.

M. Ujhely a appliqué un autre système qui consiste à traiter la matière brute mé-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

langée de terre, ou l'ozokérite fondue divisée par de la sciure de bois, au moyen d'huiles minérales légères, à filtrer la solution sur le noir animal, à entraîner le dissolvant par de la vapeur et à distiller le produit ainsi purifié.

La cire fossile subit d'abord une préparation mécanique plus ou moins compliquée, en vue de séparer par broyage, lavage, tamisage, le sable, l'argile, la marne avec lesquels l'ozokérite est mélangée dans le sol, puis elle est traitée par les moyens qu'on vient d'indiquer.

La distillation est opérée sous l'action de vapeur surchauffée dans des cornues en fonte, munies de serpentins et de réfrigérants; il passe des huiles ayant 0.750 à 0.850 de densité qu'on laisse reposer, puis la paraffine distille, entraînant encore des huiles dont on la débarrasse par l'action de turbines et de filtres-presses. Les huiles abandonnées au refroidissement déposent de la paraffine, qu'on sépare, et sont ensuite distillées. Les parties les plus légères servent pour la purification ultérieure des paraffines, ou pour l'éclairage sous le nom de *photogène;* le reste constitue l'huile dite *solaire* et des produits de graissage.

Cette paraffine brute (beurre de paraffine) est traitée vers 175 degrés par 5 p. 100 de son poids d'acide sulfurique concentré ou même d'acide de Saxe, et l'action est prolongée ou même répétée tant qu'il y a une action; il se dégage de l'acide sulfureux qu'on entraîne, par une ventilation énergique, dans des carnaux contenant des matières alcalines, pour ne pas incommoder les ouvriers et le voisinage.

La paraffine est traitée par l'eau et la chaux, puis distillée et comprimée dans des filtres-presses. Le produit est encore jaune et odorant; on le chauffe avec le quart de son poids d'huile légère mentionnée ci-dessus et on laisse refroidir : il se sépare une masse blanche et dure, qui est soumise à un courant de vapeur d'eau si elle n'est pas absolument inodore. Cette matière a un point de fusion supérieur à 60 degrés et qui s'élève d'autant plus que les traitements ont été plus parfaits.

L'ozokérite peut rendre au moins 25 p. 100 de paraffine et 45 p. 100 d'huile qui sert en partie à l'éclairage. La matière, qui était molle, jaunâtre, terne, est devenue dure, cassante, brillante, blanche, transparente et cristalline.

Les procédés d'extraction de l'ozokérite du sol suivis en Galicie sont très imparfaits parce que les gisements appartiennent à une foule de petits propriétaires qui les exploitent par les procédés les plus primitifs.

L'ozokérite de Galicie était représentée dans l'exposition de l'Autriche-Hongrie par la maison Gartenberg, Lauterbach, Goldhamnier et Wagemann, dont le siège d'exploitation est à Drohobycz et qui a une succursale à Strzemieszyce; elle avait présenté la matière à l'état brut, aux diverses phases du travail, et de la cérésine très dure à point de fusion élevé. Elle a été récompensée par une médaille d'argent.

L'ozokérite purifiée est de plus employée, seule ou mélangée de stéarine, pour fabriquer des bougies.

Moins bien purifiée, elle sert à falsifier la cire d'abeilles et son emploi est considé-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

rable pour fabriquer les cires à parquet. On s'est ingénié à trouver des mélanges de substances colorées, gomme-gutte, etc., et de matières odorantes, poivre, etc., qui lui donnent l'apparence de la cire d'abeilles naturelle.

L'action de l'alcool amylique chaud sur l'ozokérite fournit des cristaux nacrés, ce qui paraît montrer qu'elle contient, en partie au moins, de la paraffine cristallisée, et il est vraisemblable qu'elle y est mélangée à de la paraffine molle ou à d'autres produits colloïdes, plus solubles qu'elle dans l'alcool amylique, qui entravent sa cristallisation.

La fabrication de la paraffine par la distillation du lignite, de la tourbe, du boghead, du cannel-coal, du schiste bitumineux, du pétrole est très active en Écosse, en Amérique, en Russie et en Autriche.

L'opération est variable, dans les détails, suivant la matière première; elle comporte toujours deux opérations : la préparation d'un goudron brut par distillation et le traitement de celui-ci pour en retirer les huiles d'éclairage et de lubrification, ainsi que la paraffine qui est le produit le plus cher.

Je n'insisterai pas sur la première opération, qui est très délicate et sur laquelle j'ai donné quelques indications dans l'article sur le pétrole à propos de la distillation des schistes. Si tant d'usines ont dû cesser leur travail, c'est parce que cette partie de l'extraction était très imparfaite; on employait, à l'origine, des fours où la chaleur était produite par la combustion des couches inférieures du combustible; on se sert surtout aujourd'hui de cornues horizontales en fonte et l'on agit sous l'influence de la vapeur surchauffée.

La condensation est extrêmement difficile parce que les vapeurs sont mélangées de beaucoup de gaz non condensables et il faut employer des tubes réfrigérants, sinueux, disposés de façon que toutes les vapeurs viennent frapper la paroi refroidissante, qui, d'ailleurs, n'a pas besoin d'être à basse température par suite de la faiblesse de la chaleur latente de vapeurs de ces produits.

Le produit distillé est formé d'eaux ammoniacales et de goudron qu'on en sépare.

La paraffine dure obtenue est introduite dans des vases en fer-blanc où on l'abandonne pendant huit à dix jours à la cristallisation en tenant ces récipients dans de l'eau froide. Les pains sont cassés et exprimés dans des filtres-presses, puis dans des appareils hydrauliques sous des pressions extrêmement fortes, ce qui donne une paraffine fusible vers 50 à 54 degrés. Elle est fondue à la vapeur, mélangée de 15 à 25 p. 100 d'huile légère, puis coulée sur de l'eau froide en couches de 0 m. 020 d'épaisseur. Les plaques qui en résultent sont portées sous des presses à 150 ou 200 atmosphères; l'huile s'écoule entraînant les parties brunes, et les pains sont chauffés pendant dix-huit à vingt heures à la vapeur pour enlever le reste des huiles; enfin la matière est traitée par 2 à 3 p. 100 de poudre décolorante, résidu de la fabrication des cyanures.

Cette paraffine brûle à 162 degrés; elle se volatilise entre 350 et 400 degrés; son point de fusion atteint 56 à 60 degrés.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il existe de nombreuses variantes de ce procédé, qui a pour caractère essentiel de soumettre le goudron et les produits impurs à plusieurs distillations, caractère que l'on retrouve dans la purification de l'ozokérite.

Certains fabricants font intervenir la soude et l'acide sulfurique dans le traitement du beurre de paraffine, et il en est qui, par ce moyen, évitent une distillation.

Pendant la distillation, il se forme des décompositions ou au moins des modifications profondes dans la structure des corps, et l'on constate les mêmes différences entre la paraffine qui existe dans le pétrole et celle qu'on obtient par la distillation. La paraffine naturelle serait un mélange de paraffines normales et d'isoparaffines, tandis que la pyro-paraffine serait formée de paraffines normales.

Il est incontestable que la paraffine distillée est différente de la paraffine non chauffée et l'on en donnera la preuve à l'étude de la vaseline.

Il est manifeste, d'autre part, qu'il y a de la paraffine cristallisée dans la matière naturelle, car si on traite de l'ozokérite par l'alcool amylique chaud, il s'en sépare des paillettes nacrées de paraffine.

Il est certain que, par les distillations répétées, il y a dédoublement partiel de la paraffine en hydrocarbures liquides de plus faible valeur et en hydrocarbures solides de point de fusion moins élevé. C'est pourquoi M. Hübner a appliqué dans son usine, à Rehmsdorf, un procédé qui consiste à traiter le goudron lui-même par l'acide sulfurique et à distiller le produit lavé en présence de la chaux éteinte; la paraffine est purifiée ensuite par le refroidissement et la compression; il n'y a qu'une distillation, le rendement est plus grand en paraffine qui est très dure.

La distillation du boghead d'Écosse, matière bitumineuse ressemblant à la houille, constitue une industrie créée en 1847 par Young; les boghead sont épuisés et on leur a substitué le cannel-coal, le schiste et la tourbe. L'opération est exécutée dans des cornues semblables à celles des usines à gaz; les vapeurs passent dans un barillet et sont condensées dans des serpentins entourés d'eau froide. L'eau ammoniacale étant séparée, il reste une huile brune de 0.850 de densité environ, dont on retire par distillation des huiles et de la paraffine qu'on purifie par des traitements analogues aux précédents, auxquels vient se joindre la réfrigération artificielle.

On doit à MM. Young et Beilby un appareil de distillation très perfectionné. Il consiste en une chaudière très longue, formée de compartiments différents dans lesquels l'huile est sucessivement dirigée et d'où part un tube d'écoulement spécial, communiquant avec un condenseur tubulaire maintenu à une température variable avec la volatilité de l'huile qu'il doit retenir, le plus refroidi étant au premier compartiment. La condensation se fait successivement suivant l'ordre de volatilité, et il sort du dernier compartiment, qui est le plus chauffé parce qu'il est directement placé sur le foyer, une huile de paraffine qui est solide vers 30 degrés; elle est passée à chaud sur des filtres en laine, agitée au moyen d'un courant d'air avec 5 p. 100 d'acide sulfurique, puis décantée et lavée avec de l'eau et de la chaux éteinte.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La paraffine est refroidie, soit par le froid naturel en hiver, soit au moyen du froid artificiel produit par des machines à glace; cette dernière opération est exécutée dans des caisses plates en tôle, disposées par séries, isolées du sol, autour desquelles circulent de l'air ou un liquide incongelable refroidi.

Un outillage très perfectionné sert à ce travail et à la séparation de la matière solidifiée, qui est passée au filtre-presse, ainsi que l'huile qui s'en écoule après qu'on l'a refroidie vers zéro. Enfin la paraffine résultant de ces traitements est raffinée.

Ce raffinage comprend une filtration dans des poches en laine, une compression énergique et prolongée, une fusion dans des cuves en bois chauffées à la vapeur, un mélange avec 20 p. 100 d'huile légère, minérale, une compression très forte après refroidissement, un second traitement semblable avec 10 p. 100 d'huile minérale suivi de l'action d'un courant de vapeur surchauffée, et enfin une filtration au noir.

En Angleterre, diverses maisons, et notamment la société *Dee oil Company,* traitent les huiles lourdes de pétrole débarrassées des produits lampants. On lave ces résidus à l'acide, à la soude, et on les soumet au refroidissement naturel, puis artificiel, dans des cuves ou dans de larges tubes entourés de liquide incongelable refroidi à — 10 ou — 15 degrés. La purification en est opérée comme plus haut; cependant, dans les ateliers de la *Dee oil Company,* on utilise avec avantage l'aspiration pour enlever l'huile dans la paraffine congelée.

Cette industrie est naturellement très florissante en Amérique et les procédés suivis sont analogues à ceux qu'on vient de décrire.

Elle a été établie en France par Lajonkaire et Haussoulier, en 1846, dans une usine aux Batignolles; mais la pauvreté des schistes français n'a pas permis à cette fabrication de se développer dans notre pays comme en Angleterre, où la matière première (boghead, cannel-coal, schiste) est de nature bien supérieure. Cependant, MM. Cogniet, Maréchal et C^ie^ ont monté vers 1856, à Nanterre, une usine où ils avaient installé une fabrication assez perfectionnée pour que, malgré la nécessité de s'alimenter en partie des produits bruts anglais, ils aient pu écouler jusqu'en 1868 une fraction notable de la matière raffinée chez eux.

Une usine a été installée récemment par MM. Deutsch, à Pantin, dans les meilleures conditions pour le refroidissement artificiel et la purification de la paraffine par dissolution au moyen des huiles légères; malheureusement, la surélévation du droit sur les huiles lourdes, qui a été porté de 6 francs à 12 francs, et l'application du droit de 12 francs aux huiles dont la densité est supérieure à 0.930 a limité beaucoup cette fabrication, qui ne peut plus porter que sur les résidus du traitement des huiles brutes de pétrole distillées en France.

Le renouvellement des traités de commerce va probablement amener un remaniement de ces tarifs et supprimer à coup sûr cette anomalie que l'huile lourde, de laquelle on retire la paraffine, paye 12 francs, tandis que la paraffine n'acquitte qu'un droit de 8 francs.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

C'est A. Buchner qui a le premier reconnu la présence d'une substance solide, d'aspect gras, dans le pétrole de Tegernsee, en Bavière; longtemps après, W. Kobell a constaté que ce produit était la paraffine découverte par Reichenbach, et ce n'est qu'en 1856 qu'on a commencé à faire une exploitation industrielle de ce corps en prenant comme matière première le pétrole de Rangoon, qui en contenait jusqu'à 10 p. 100.

Le naphte de Java et celui de Tajakeiana (Inde) en renfermeraient environ 40 p. 100, et il y en aurait aussi une forte proportion dans les naphtes de la Galicie occidentale.

Voici, d'après MM. Reinitzer et Gintl, les résultats donnés par certains naphtes :

Canada	3.00 p. 100.
Rangoon	6.07
Mer Morte	5.20
Galicie	11.40
Bukowina	12.40
Roumanie	2.30
Bakou	5.00

Ce dernier nombre est manifestement trop fort, car les autres expérimentateurs en ont rencontré à peine dans le pétrole de Bakou; c'est pourquoi l'on peut avoir des doutes sur la quotité des nombres précédents. L'huile de Tegernsee en aurait fourni jusqu'à 4 p. 100, les huiles de Pensylvanie et de Pechelbronn 0.5 à 1.5, et celles de Bakou et d'OEilheim n'en auraient pas déposé. Il convient de remarquer que la séparation de la paraffine des huiles est très difficile et qu'elle s'opère très différemment suivant leur viscosité; dans une huile lourde, épaisse, la séparation est beaucoup plus difficile et moins complète. Les huiles de schiste sont plus riches : on a vu qu'il y avait 11 et 12 de paraffine dans les huiles d'Écosse.

Il y aurait grand intérêt à ce que les essais de paraffine fussent exécutés uniformément dans le commerce. Le procédé suivant, qui est dû à MM. Paulewski et Filemonowicz, paraît donner des résultats pratiques; il repose sur la très faible solubilité de la paraffine dans l'acide acétique cristallisable, dont il faudrait 1,688 parties pour dissoudre 1 partie de paraffine, tandis qu'il suffit de :

8 à 16 volumes de cet acide pour 1 volume d'huile brute de commerce;

15 à 20 volumes de cet acide pour 1 volume de pétrole purifié;

Et 1 à 60 volumes de cet acide pour 1 volume des autres huiles minérales, légères ou lourdes.

On prend 10 à 20 centimètres cubes de l'huile à essayer, ou même davantage, et on les agite vivement dans un flacon avec 100 à 200 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On jette sur un filtre taré, on lave le flacon et le filtre trois fois avec l'acide cristallisable, puis avec l'alcool étendu, vers 70 degrés; on sèche et on pèse.

Si une partie de la paraffine reste adhérente au flacon sous forme d'une masse poisseuse, malgré les lavages à l'acide acétique, on y passe un peu d'éther ou de benzine

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dont il faut 50 à 51 parties pour dissoudre 1 partie de paraffine, et on prend le poids après évaporation.

L'objection sérieuse que l'on peut adresser à ce procédé, même en supposant que l'inconvénient qu'on vient de signaler n'ait pas lieu, c'est que les expériences de dissolution ont été faites avec la paraffine de l'ozokérite et que rien ne prouve qu'il n'y ait pas de différences notables avec les autres sortes, car il ne faut pas oublier ce qui a été dit au début, que la paraffine représente des carbures différents, peut-être très nombreux, isomères et homologues.

La paraffine est employée directement à l'éclairage sous forme de bougies, peu estimées dans notre pays, très répandues dans la Grande-Bretagne. Le pétrole a réalisé ainsi un *desideratum* formulé par Liebig : « Une des plus grandes découvertes, a-t-il dit, serait de concréter le gaz de la houille en une matière solide, blanche, inodore, capable d'être brûlée dans un chandelier. » Le jury de la classe 45 a sanctionné l'importance que cette application a conquise depuis 1878 en votant un grand prix à la société anglaise *Price's patent candle Company,* qui avait obtenu à l'Exposition précédente une médaille d'or.

L'industrie des bougies, en général, a progressé considérablement en France, mais c'est celle des bougies d'acide stéarique, et la maison DE MILLY, qui tient toujours la tête de la fabrication, a reçu de son côté un grand prix, non pas seulement en raison de l'importance et de la bonté des produits, mais encore pour le grand mérite d'avoir réalisé récemment la saponification par l'eau seule sous pression, sans acide et sans alcali.

Tandis qu'en Angleterre la bougie stéarique est reléguée au second plan, en France elle est presque exclusivement consommée. Cette différence tient à plusieurs causes : nous sommes plus délicats à ce point de vue que nos voisins d'outre-Manche, car, s'il est certain que la bougie de paraffine brûle avec une flamme très brillante, il est difficile de ne pas arriver à ce que la flamme ne soit pas un peu fuligineuse; d'autre part, elle dégage, au moment de l'extinction, une odeur plus forte que la bougie stéarique, et nous n'avons pas pris l'habitude d'éteindre ou de faire éteindre les bougies en retournant la mèche dans le bain de paraffine fondue dès qu'elles sont soufflées.

On dit que les Anglais épurent mieux la paraffine et que leur bougie ne se recourbe pas, ne se colle pas par la chaleur autant que celle qu'on fabrique en France; d'autres contestent cette opinion et attribuent ces inconvénients à la chaleur plus forte dans notre pays : cette raison me paraît peu topique, car il fait aussi chaud dans un salon anglais que dans un salon français. Il en est qui attribuent cette prédilection pour la bougie stéarique à ce qu'elle est d'origine française et que nous en avons l'habitude. Il est certain qu'avant tout nous demandons à la bougie d'être blanche et mate, tandis qu'en Angleterre on tient essentiellement à ce qu'elle soit brillante et transparente. La raison dominante, à mon avis, en dehors de longues habitudes prises, est qu'en Angleterre les matières premières de la paraffine sont libres de tous droits, tandis que,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'après ce qui a été dit plus haut, l'huile lourde de pétrole qu'on introduirait en France pour en retirer la paraffine devrait acquitter un droit de douane de 12 francs les 100 kilogrammes.

Les matières premières de la bougie stéarique sont plus favorisées, car les corps gras neutres d'origine animale sont dégrevés entièrement, et les huiles végétales ne payent que 6 francs à la douane.

Depuis 1878, les fabricants de la Grande-Bretagne sont entrés résolument dans une voie nouvelle qui les a conduits à une atténuation sensible des défauts de la paraffine; ils abandonnent peu à peu la bougie de paraffine pure et ils la remplacent par un mélange de paraffine et d'acide stéarique; au début, cet acide n'entrait dans le mélange qu'à la proportion de 10 p. 100, il atteint aujourd'hui 15 et 20 centièmes.

La tête de la fabrication des bougies de paraffine pure et mixte est toujours tenue par la société Price, sous le nom de *Price's patent candle Company*, fondée en 1829, par W. Wilson, dont elle continue à exploiter les procédés pour le traitement des corps gras. C'est elle qui a pris la première un brevet pour la conversion en stéarine des graisses colorées comme l'huile de palme; elle a annexé, en 1871, à cette industrie celle des bougies de paraffine, qui est devenue aujourd'hui très prédominante chez elle, et où l'on a créé plusieurs des procédés généralement suivis pour épurer et raffiner la paraffine brute. Sa production est énorme, et son exportation considérable; elle annonce une fabrication annuelle de 10,000 tonnes de bougies dans deux usines, l'une à Batersea (Londres), l'autre à Bromborough-Pool (Liverpool). C'est assurément la plus grande fabrique de bougies transparentes du monde.

Ce n'est pas cependant que l'industrie des bougies à la paraffine n'existe pas chez nous; MM. Deutsch avaient exposé une bougie de bonne qualité, blanche, ou colorée de nuances variées.

La fabrication des bougies n'est pas, à beaucoup près, le seul emploi de la paraffine: elle sert à enduire le bois, le liège, les métaux, en vue de les protéger de l'humidité, de l'action des acides et d'autres corps corrosifs, à fabriquer des allumettes de prix, des vernis hydrofuges, à préparer la vaseline artificielle, à empeser le linge, à faire des mélanges avec la cire, à former des bains, à imperméabiliser des tissus, le plâtre, et surtout à préparer les enveloppes des cartouches de dynamite et des poudres de mine et de guerre.

Enfin on a indiqué son emploi pour purifier les alcools; suivant Coltelloni, la paraffine ne dissout pas l'alcool, et elle dissout au contraire diverses impuretés, telles que les éthers, dont la présence augmente la nocivité des alcools du commerce. La vapeur d'alcool sortant des alambics passe dans de la paraffine fondue qu'on est obligé de renouveler fréquemment, mais qu'on régénère par ébullition avec de l'argile et de l'eau. Je n'ai pas de renseignements précis sur la valeur de cette application.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

VASELINE, PÉTRÉOLINE.

Entre les pétroles liquides et les paraffines solides prennent place des matières molles, formées par les paraffines non cristallisées dont il a été question dans le rapport précédent sur la paraffine, et par les huiles lourdes du pétrole.

Ce sont donc des mélanges fort complexes, constitués, comme les pétroles et les paraffines, par de nombreux hydrocarbures à poids moléculaires élevés, que leur composition élémentaire et leur résistance aux agents chimiques font placer parmi les hydrocarbures saturés. On observera cependant que les huiles de pétrole se dissocient partiellement à une température élevée en hydrocarbures moins stables, carbures aromatiques, etc., de telle sorte qu'il doit entrer dans les vaselines une fraction variable, quoique toujours minime, d'autres séries d'hydrocarbures.

Ces mélanges, très employés depuis quelques années en pharmacie et en parfumerie, nous sont venus de l'Amérique du Nord, où ils ont été livrés au commerce vers 1865. Quelques années après, ils ont donné lieu à un procès entre des industriels qui les vendaient sous deux noms différents : *cosmoline, vaseline,* noms purement fantaisistes, car ces matières étaient retirées des résidus de pétrole dont on avait extrait préalablement les huiles d'éclairage.

Le jugement donna droit d'existence à l'une et à l'autre. La vaseline doit son nom à son inventeur, M. Chesobrough, lequel s'était associé un pharmacien du nom de Fougera qui, en 1876, avait pris pour la France un brevet spécial cédé à MM. Lancelot frères. La société Chesobrough avait préconisé ce corps comme un produit nouveau, doué de propriétés curatives merveilleuses à l'intérieur et à l'extérieur. MM. Lancelot ont fait, dès l'origine, justice de cette prétention, et ils ont présenté leur produit sous le nom plus rationnel de *pétréoline,* en insistant sur ce fait que la vaseline, la cosmoline, la pétréoline constituent une même substance qui n'est pas une espèce chimique distincte et qui n'a pas de vertus médicamenteuses; que c'est un mélange de paraffines et d'huiles lourdes de pétrole, neutre, onctueux, non saponifiable, ne rancissant pas et doué au suprême degré des propriétés requises pour constituer un précieux excipient.

La vaseline était à peine employée en France et en Europe à l'époque de l'Exposition universelle de 1878, où la société Chesobrough obtint une médaille d'argent, et cette fabrication ne s'est établie chez nous qu'avec difficulté parce que la vaseline ne s'extrait que de certaines huiles lourdes, et que, si ce fait présente peu d'importance en Amérique où l'on trouve à bas prix les divers résidus, il n'en est pas de même en France où ces résidus, payant des droits, ont une valeur notable qui est perdue si l'huile n'a pas de rendement. D'autre part, l'imperfection du procédé Chesobrough amenait des pertes qui rendaient impraticable son emploi ailleurs que dans la contrée où ces

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

résidus, pris à pied d'œuvre, étaient de faible valeur. L'usine française s'établit à Aubervilliers, en 1876, sous la direction de M. Lancelot, pharmacien militaire; la méthode usitée peut être résumée comme il suit :

L'huile de pétrole américaine est évaporée sous une hotte d'un fort tirage, dans de grandes marmites en fonte aussi remplies que possible; par ce moyen, les vapeurs ne se condensent pas sur les parois pour retomber dans la chaudière; ce qui est un point capital, parce que ce sont ces produits qui donnent à la vaseline une odeur et une causticité qui doivent être absolument évitées.

Un couvercle mobile est établi et peut être abaissé sur la chaudière en cas d'incendie; des portes en fer ferment l'enceinte pour que le tirage ait lieu en entier dans la cheminée et soit très rapide.

L'huile concentrée est jetée sur de grands filtres en tôle, rappelant les formes à pains de sucre, chargés de noir animal ou d'une tourbe spéciale. Ces filtres sont disposés au nombre de 90 sur 9 rangées de 10, dans une étuve en maçonnerie chauffée.

La partie évasée des filtres est au ras de la surface supérieure de l'étuve, et le reste est enfermé dans l'étuve. La vaseline filtrée est reçue dans 9 rigoles inclinées vers l'avant du four, d'où elle s'écoule dans des vases appropriés; l'huile est brune, blonde ou blanche suivant qu'elle a subi une, deux ou trois filtrations; à la couleur près, l'huile blonde est d'aussi bonne qualité que la blanche.

A l'Exposition de 1889, la médaille d'or a été attribuée à la Société américaine, et la médaille d'argent à la Société française; non pas que celle-ci donne des produits inférieurs (ils sont de qualité parfaite), mais elle expose pour la première fois, et son chiffre d'affaires est moins élevé. Cette fabrication va vraisemblablement acquérir du développement par suite de la cession de la fabrique de vaseline à la maison Fenaille et Despeaux, une de nos premières raffineries de pétrole, laquelle, ayant la matière première de la vaseline dans les résidus du traitement des huiles lampantes, sera dans des conditions très favorables pour réaliser une préparation économique.

On ne perd pour ainsi dire pas d'huile dans la filtration, parce que le noir ou la tourbe épuisés sont traités dans un réservoir clos par du pétrole neuf qui sert aux opérations suivantes; le décolorant est ensuite chauffé pour en retirer l'huile qui l'imprégnait, puis il est revivifié par le feu.

On est convenu d'appeler la matière ainsi préparée du nom de *vaseline naturelle.*

Lorsqu'il fut établi que la vaseline n'est qu'un mélange de paraffines et d'huiles lourdes, on s'ingénia de toutes parts, dans les pays voisins, pour la fabriquer de toutes pièces, et l'on vend sur la place de Paris, sous les noms les plus variés : *piméléine, graisse minérale, déodoroline, caucasine,* etc., des mélanges fort différents de la vaseline ou pétréoline, et ne répondant pas aux prescriptions du *Codex français,* qui s'exprime ainsi : « La pétréoline est une substance demi-solide, complètement amorphe, jaunâtre ou blanche, ayant l'aspect d'un corps gras, onctueuse, transparente, en couche mince plus

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ou moins fluorescente, surtout quand elle est fondue; insipide, inodore, ou dégageant tout au plus une faible odeur de pétrole quand on la chauffe; d'une densité variant de 0.835 à 0.860.

« La pétréoline fond à 40 degrés environ; elle est insoluble dans l'eau et la glycérine, peu soluble dans l'alcool bouillant, facilement soluble dans l'éther surtout à chaud, dans le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles fixes et volatiles; elle est complètement neutre et inaltérable à l'air. Les alcalis et les acides n'exercent à froid aucune action sur elle; l'acide sulfurique pur et concentré ne la colore pas. Chauffée dans une capsule, en porcelaine, elle se volatilise sans répandre des vapeurs âcres et sans laisser de résidus. »

La plupart de ces produits étrangers sont imparfaitement fusibles au-dessous de 50 degrés, incomplètement solubles dans leur poids d'éther chaud, et ils se séparent après fusion en une masse grumeleuse, ou en un liquide épais contenant un solide cristallisé.

Les pharmacopées d'Allemagne et de Belgique ont consacré la fabrication de la vaseline au moyen d'un mélange de la paraffine et des huiles lourdes, mélange qu'on nomme la *vaseline artificielle*.

La deuxième édition (1882) du *Codex germanique* distingue trois produits : la paraffine solide, fusible de 74 à 80 degrés; la paraffine liquide et l'onguent de paraffine qui s'obtient en mélangeant au bain-marie :

1 partie de paraffine solide,

Et 3 parties de paraffine liquide.

Cette pétréoline artificielle offre, entre autres caractères, celui de fondre de 35 à 45 degrés, et de présenter au microscope l'aspect cristallin.

La paraffine solide, qui est un de ses deux éléments, doit être pure et fondre de 74 à 80 degrés.

L'huile lourde, constituant le second composant, doit satisfaire aux prescriptions suivantes : n'avoir pas une densité inférieure à 0.840; chauffée au bain-marie pendant un jour avec l'acide sulfurique concentré, en agitant de temps à autre, elle doit brunir à peine, et l'acide rester incolore; enfin 1 volume d'alcool, porté à l'ébullition avec 2 à 3 volumes de cette huile, ne doit pas colorer en rouge le papier de tournesol après sa dessiccation. Cette pharmacopée n'emploie pas le nom de *vaseline*.

La deuxième édition de la pharmacopée belge (1885) donne à la substance le nom de *paraffine molle* et n'est qu'une copie de la pharmacopée allemande.

La pharmacopée austro-hongroise (7e édition, 1889) n'indique pas la préparation de ce produit, qu'elle nomme *vaseline*.

Les pharmacopées anglaise, américaine, néerlandaise, espagnole ont adopté la pétroléine naturelle.

La première (1885) distingue la paraffine dure, et la paraffine molle à laquelle elle donne, comme synonymes, les noms de *pétrolatum*, *pétroléine* et d'*onguent de paraffine*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Sa densité doit être entre 0.840 et 0.870; son point de fusion entre 35 degrés et 40°,5 ou même un peu plus haut.

La pharmacopée américaine (revision décennale de 1882) n'emploie pas davantage le mot de *vaseline*, mais celui de *pétrolatum*. Elle distingue deux variétés : l'une fondant à 51 degrés, et l'autre à 40 degrés qui doit être donnée quand on n'a pas spécifié dans la prescription.

Quand elle a été chauffée de façon à en fondre une partie, celle-ci doit avoir une densité intermédiaire entre 0.835 et 0.860. Agitée, après liquéfaction, pendant deux heures avec de l'acide sulfurique concentré, elle ne doit pas brunir.

Pour s'assurer qu'elle ne contient pas de corps gras neutres, on en met 5 grammes à digérer avec 5 grammes de soude et 25 grammes d'eau pendant une demi-heure, puis on sépare la couche aqueuse et on la sursature avec de l'acide sulfurique dilué : aucune substance huileuse ne doit se séparer.

Les pharmacopées néerlandaise (1889) et espagnole (1884) la décrivent sous le nom de *vaseline*. La première distingue la vaseline blanche et la vaseline blonde qui fond à 44 degrés.

Les divers pays sont donc divisés sur la préparation de la pétréoline : les uns préconisent le produit naturel, et les autres ont adopté le mélange préparé artificiellement.

A mon avis, la matière naturelle est préférable pour les emplois pharmaceutiques et pour la fabrication des pommades en parfumerie, et je vais en donner les raisons.

La pétréoline naturelle et la pétréoline artificielle ont ceci de commun qu'elles sont constituées par de la paraffine et des huiles, mais ces éléments ne sont pas au même état. Je le constatais dès 1879, dans une publication sur l'Exposition de 1878. Si l'on soumet à un abaissement de la température de — 5 degrés une solution de vaseline naturelle dans 3 parties d'éther, il se sépare un composé solide qui reste mou et qui offre la composition de la paraffine, et la solution éthérée donne, par évaporation du dissolvant, de l'huile lourde inodore. Si l'on redissout le dépôt dans l'huile lourde, on reforme absolument la vaseline, tandis que si l'on dissout dans cette huile de la paraffine pure, on n'obtient pas une masse demi-transparente, filante, fusible vers 40 degrés; c'est un produit opaque, sec et cristallin. Si enfin on traite par l'éther ce mélange, on n'en sépare pas le composé demi-solide et mou, mais la paraffine solide cristallisée fondant au-dessus de 50 degrés.

Or on comprend sans peine qu'un pareil mélange soit loin d'avoir, dans le pansement d'un vésicatoire, d'une plaie, d'un érésipèle, les heureux effets d'une substance onctueuse, fusible à une température faiblement supérieure à celle du corps humain.

MM. Engler et Böhm ont publié, en 1887, d'importantes recherches sur la vaseline naturelle qu'ils préparaient : soit en dissolvant les huiles lourdes dans l'éther du pétrole, puis en décolorant cette solution; soit en décolorant au noir le pétrole lui-même et en l'évaporant ensuite à consistance de vaseline.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les deux huiles de pétrole employées à ces essais provenaient de la Galicie; leur densité était 0.812 et 0.820.

La distillation a été effectuée dans le vide (10 à 15 millimètres de mercure jusqu'à 250 degrés).

Les vaselines obtenues par l'un et l'autre de ces procédés formaient des masses translucides, onctueuses, très blanches, fusibles de 30 à 32 degrés.

Ce sont des hydrocarbures sensiblement purs, car l'analyse élémentaire a donné :

Carbone	86.14 à 86.99 p. 100.
Hydrogène	13.14 à 13.99

Ils ne contenaient pas d'azote. En admettant que la perte fournie par l'analyse soit due à de l'oxygène, il n'y en avait que 0.46 à 1.25 p. 100. Le noir paraît retenir, outre les impuretés, une fraction des hydrocarbures riches en hydrogène, car le produit s'est enrichi en carbone.

La distillation de ces vaselines dans le vide conduit à deux observations intéressantes. Les points de fusion, qui s'élèvent d'abord, s'abaissent ensuite, ce qui est l'indice d'une décomposition partielle. Les produits distillés offrent tous une structure cristalline, tandis que les résidus gardent jusqu'à la fin la mollesse caractéristique de la vaseline naturelle. Cette dernière conclusion résulte aussi de la précipitation fractionnée de la solution éthérée de ces produits, au moyen de l'alcool; entre autres, ces précipités successifs, recueillis à part, ont des poids de fusion de plus en plus bas : le premier fond à 50 degrés et le troisième vers 30 à 35 degrés.

Si, au lieu de fractionner les précipités, on verse l'alcool dans la solution éthérée jusqu'à ce que le dépôt qui se forme cesse d'être solide, on obtient deux produits, l'un solide fondant à 40 degrés, l'autre liquide. Tous deux ont la même composition et distillent à la même température (240 à 245 degrés); le premier donne une matière fusible à 41 degrés et l'autre un corps liquide. Dans ce cas, on observe encore que les résidus des distillations sont amorphes, tandis que les substances distillées sont cristallines.

MM. Engler et Böhm examinent ensuite deux questions importantes à considérer pour les usages auxquels la pétréoline est destinée : la viscosité et l'oxydabilité.

La vaseline naturelle est très visqueuse et elle se transforme peu à peu dans un liquide fluide, en passant successivement par tous les états d'épaississement intermédiaires: ainsi, à la température de 45 degrés, sa viscosité est cinq fois plus forte que celle de l'eau; elle l'est au moins trois fois à 50 degrés et encore plus de deux fois à 80 degrés. Au contraire, la vaseline artificielle passe brusquement de l'état épais à l'état liquide; fluide comme de l'eau à 100 degrés, elle est déjà épaisse à 65 degrés.

M. R. Fresénius a constaté que si on chauffe en tubes à 110 degrés, avec de l'oxygène, la vaseline naturelle et la vaseline artificielle, toutes deux absorbent de l'oxygène, mais que la première en fixe davantage, et que cette oxydation détermine une forma-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tion d'acides. Le fait est exact, mais ces circonstances sont tout à fait favorables à l'absorption de l'oxygène et à l'acidification (température élevée, pression, oxygène pur) et elles ne se rencontrent pas dans l'emploi de la vaseline.

MM. Engler et Böhm ont opéré dans des conditions plus en rapport avec la pratique, en étalant sur des plaques de verre près d'un four, vers la température de 30 degrés, pendant quatorze jours, de la vaseline naturelle, de la vaseline artificielle et de la graisse de porc. Au bout de ce temps, les plaques qui représentaient 16 centimètres carrés avaient fixé :

Vaseline	naturelle	0gr 025
	artificielle	0 015
Graisse de porc		0 048

En substituant de l'oxygène pur à l'air, la différence dans l'absorption par les deux sortes de vaseline est restée aussi faible.

On a publié dans ces temps derniers deux nouveaux procédés de fabrication de la vaseline. L'un donne une pétréoline naturelle que l'on obtient en distillant, sous pressions très réduites, dans la vapeur surchauffée, le résidu de l'huile lampante. L'autre fournit une pétréoline artificielle qui est fabriquée avec mélange de paraffine et d'huile lourde purifiée par la méthode qu'on va décrire.

L'huile lourde du commerce, pesant 0.840 à 0.850, est épurée deux fois à l'acide sulfurique concentré et une fois à la soude; chaque traitement est suivi d'un repos et de lavages à l'eau. Le produit est distillé dans un courant de vapeur surchauffée, mis à digérer pendant vingt-quatre heures avec 10 p. 100 de chlorure de zinc, dans un tonneau tournant, puis agité à l'air avec 2 p. 100 d'hydrosulfite de soude et lavé. On opère sur 200 kilogrammes de paraffine qu'on introduit dans une chaudière sphérique entourée d'un manchon où l'on fait arriver de la vapeur qui élève la température à 150 degrés, et l'on injecte de l'air chaud dans la paraffine pendant deux heures environ.

On ajoute alors 200 kilogrammes d'huile purifiée, on continue à chauffer sous pression pendant vingt-quatre heures, on introduit 20 kilogrammes de noir d'os et l'on chauffe encore pendant une heure. Le liquide décanté est enfin distillé dans le vide.

Je n'ai pas eu ces produits à examiner, je ne puis donc porter un jugement sur eux. D'autre part, la vaseline sert pour le graissage et la conservation des cuirs, des objets en métal; on l'a indiquée pour empêcher la mousse dans les sucreries, les distilleries, les fabriques d'extrait, et je ne sais pas quelles qualités la vaseline doit posséder pour remplir ces usages.

En ce qui a trait à la pharmacie et à la fabrication des pommades, je crains que la purification avec des agents aussi actifs que l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, l'hydrosulfite de soude, sous l'influence d'une haute température longtemps prolongée, n'altère notablement la composition des hydrocarbures saturés et par suite la stabilité

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

du produit, ce qui est sa précieuse qualité. En tous cas, l'un et l'autre de ces procédés font usage de la distillation; or j'ai montré que cette opération, même dans le vide, a pour effet de diviser la matière en un solide et en un liquide aisément séparables, c'est-à-dire de lui enlever son homogénéité; qu'elle change sa nature en transformant la substance molle en une substance dure et cristalline, c'est-à-dire qu'elle lui fait perdre son onctuosité et sa viscosité.

On a objecté que la vaseline naturelle, préparée par le procédé américain et français, était un résidu qui pouvait être impur. Le fait est peu vraisemblable par suite de la pureté des huiles de pétrole qui ne renferment pour ainsi dire que des hydrocarbures. D'ailleurs, elle doit être essayée à l'acide sulfurique et le pharmacien ne peut l'accepter que si elle n'est pas colorée par cet agent.

J'estime donc que pour l'usage pharmaceutique et la préparation des pommades en parfumerie, la pétréoline naturelle est préférable à la pétréoline artificielle.

Quoi qu'il en soit, l'emploi de la pétréoline ou vaseline constitue un très grand progrès. Elle doit à sa nature de ne pouvoir rancir ni être saponifiée; en raison de ces propriétés, elle remplace avec grand avantage les divers corps gras, comme excipient, en parfumerie et surtout en pharmacie; elle rend les plus précieux services au médecin, avec ou sans le concours des antiseptiques, pour le pansement des plaies, des érésipèles, le traitement des brûlures et des phlegmasies qui ont leur siège à la surface de la peau.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MATIÈRES COLORANTES

RAPPORT

PAR

M. P. SCHÜTZENBERGER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MATIÈRES COLORANTES.

Nous réunirons dans un même chapitre les matières tinctoriales organiques artificielles et celles qui sont extraites des êtres organisés, végétaux ou animaux, en séparant les deux catégories pour les grouper en deux sections distinctes.

I

MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES ARTIFICIELLES.

Elles ont presque toutes pour origine les produits extraits du goudron de houille.

Depuis plus de vingt ans, en voyant les variétés des nuances qui embrassent toutes les parties du spectre solaire, du rouge au violet, la pureté et l'éclat des tons réalisés, on a pu croire que la science et l'industrie étaient arrivées à l'apogée dans cette branche et cependant, à chaque exposition décennale, de nouvelles surprises viennent nous montrer que le terrain de la synthèse des matières tinctoriales est loin d'être épuisé et promet encore de belles conquêtes.

L'Exposition universelle de 1889 n'a pas été sous ce rapport plus déshéritée que ses devancières.

Depuis 1878, l'activité des chercheurs de couleurs ne s'est pas ralentie, au contraire, et, dans bien des circonstances, elle a amené d'heureux résultats et des progrès sérieux.

C'est qu'en effet une matière colorante destinée à la teinture des fibres textiles ne vaut pas seulement en raison de sa beauté, de sa pureté et de son éclat, mais aussi en raison de la plus ou moins grande facilité avec laquelle elle peut être fixée sur telle ou telle fibre, des conditions diverses de sa fixation, de sa solidité, c'est-à-dire de sa résistance à la lumière, à l'eau, au savon, aux acides, de son prix de revient et de celui de sa fixation, enfin d'une foule de conditions qui sont de nature à encourager les travaux dirigés en vue de substituer à une matière tinctoriale usitée une autre plus avantageuse sous divers rapports.

Nous résumerons l'ensemble des connaissances acquises en ce qui touche les matières colorantes artificielles, tant au point de vue de leur fabrication qu'à celui de leur nature chimique et de leurs propriétés les plus saillantes, en insistant surtout sur celles qui ont été découvertes et créées depuis l'Exposition universelle de 1878, mais nous donnerons tout d'abord la liste des exposants de cette catégorie qui ont mérité

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'attirer l'attention du jury, en indiquant pour chacun d'eux la nature des produits exposés.

France. — La France s'est trouvée dignement représentée par la magnifique vitrine et exposition de la Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis (établissement A. Poirrier et G. Dalsace); par la maison L. Durand, Huguenin et Cie, à Saint-Fons (Rhône); par l'exposition des Manufactures de produits chimiques de Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon; par la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline [usine du Tremblay, à Creil (Oise)]; par l'exposition de la maison J. Ruch et fils, à Pantin (Seine); par celle de la maison A. Sevoz et Boasson, à Lyon-Vaise; par celle de MM. Brigonnet-Naville, à Saint-Denis; enfin par celle de la maison Guinon, Picard et Cie, à Saint-Fons (Rhône).

Suisse. — On a beaucoup remarqué la belle exposition de la Société pour l'industrie chimique, à Bâle (Suisse).

PRODUITS EXPOSES PAR LES MAISONS NOMMÉES CI-DESSUS.

I. Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis (Établissements A. Poirrier et G. Dalsace).

La Société des matières colorantes de Saint-Denis se trouvait mise hors concours, M. Poirrier étant vice-président de la Commission du jury supérieur des récompenses.

MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES CRÉÉS OU INTRODUITS EN FRANCE PAR LA SOCIÉTÉ.

Diméthylaniline,

$$C^6H^5-Az\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Cette matière première, si importante et indispensable dans la préparation d'un grand nombre de colorants, a été le point de départ du violet de Paris, des verts malachite, du bleu méthylène, des meldola, des matières colorantes oxaziniques et de certaines safranines.

Elle fut préparée industriellement pour la première fois par MM. Poirrier et Bardy (1866).

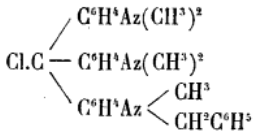
Violet de Paris,

$$Cl-C\begin{cases}C^6H^4Az\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\\C^6H^4Az\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\\C^6H^4Az\begin{cases}CH^3\\H\end{cases}\end{cases}$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

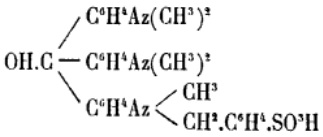
Il a été obtenu et s'obtient encore par oxydation de la diméthylaniline au moyen de sels de cuivre. Découvert en 1861, par M. Ch. Lauth, il ne fut fabriqué en grand qu'en 1866 à la suite de l'obtention industrielle de la diméthylaniline.

Violets benzylés,

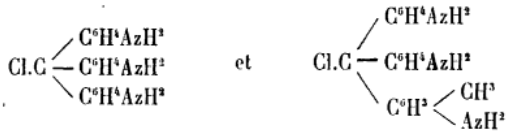


Ils ont été obtenus en faisant réagir le chlorure de benzyle (une des créations de la maison) sur le violet de Paris. Ces matières colorantes sont plus bleues que les précédentes et possèdent dans une certaine mesure la propriété de teindre la laine sur bains légèrement acides.

Violets sulfoconjugués. — Ils teignent la laine en bain acide et s'unissent à toutes les matières colorantes acides pour donner des nuances composées. Les violets benzylés sulfonés donnent des nuances plus bleues; la composition de la base de ces violets est représentée par la formule



Fuchsines,



Découvertes et brevetées par MM. Verguin et Renard. M. Poirrier se rendit acquéreur en 1868 du droit d'exploiter ces importantes matières colorantes.

Nigrisines. — Au début de l'année 1889, la Société a fait breveter une nouvelle matière colorante basique, pour coton mordancé au tanin, ou soie sur savon coupé et acide. Elle s'obtient par condensation des nitroso d'amines tertiaires et plus particulièrement de la nitrosodiméthylaniline.

COLORANTS AZOÏQUES.

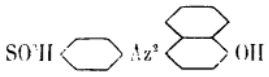
Le mérite d'avoir découvert les matières colorantes azoïques *sulfoconjuguées* revient à M. Roussin. M. Poirrier le premier les a préparées industriellement.

(Plis cachetés, déposés à l'Académie des sciences par M. Roussin, en 1875. En 1876, M. Poirrier livrait les orangés I et II.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

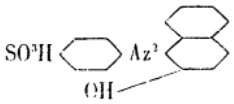
L'importance commerciale et industrielle de ces matières colorantes est aujourd'hui très considérable.

Orangé I,



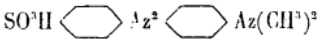
Matière colorante de nuance capucine dérivée du diazo de l'acide sulfanilique et de l'α naphtol.

Orangé II,



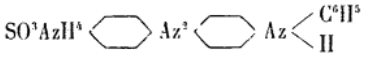
Donne des nuances plus vives et plus jaunes que le précédent. Dérive du diazo de l'acide sulfanilique et du β naphtol.

Orangé III,



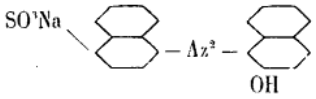
Dérive du diazo de l'acide sulfanilique et de la diméthylaniline. Il est très sensible aux acides et peut servir de réactif.

Orangé IV,



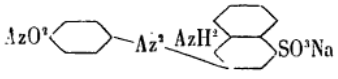
Dérive du diazo de l'acide sulfanilique et de la diphénylamine. Sa nuance est plus jaune que celle des deux précédents.

Roccellines.



Dérivent des d'azoïques des α naphtylamines sulfonées, combinées au β naphtol. Ces matières colorantes ont des nuances assez voisines de celles de l'orseille, mais plus vives. Avec la naphtylamine α sulfonée isomère on prépare des roccellines de nuances un peu différentes et plus solubles (Roccelline SS, etc.).

Substitut d'orseille,

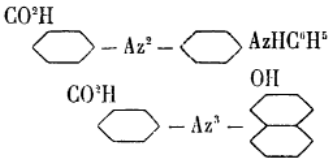


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ce colorant est destiné à remplacer l'orseille; sa fabrication a toujours été en augmentant depuis son apparition (breveté en 1878, par MM. Poirrier et Roussin). Il se forme par la réaction du dérivé diazoïque de la paranitraniline sur l'acide naphtionique de Piria (α napthylamine sulfonée).

Les nitramines homologues ou isomères réagissant comme diazoïques sur les acides naphtioniques et isomères donnent des nuances variant du jaune au rouge violet nuance orseille et des produits dont la solubilité est bien différente.

Jaunes ou orangés carboxylés. — Ces colorants, brevetés en 1884 par MM. Poirrier et Rosenstiehl, s'obtiennent par l'action du diazoïque de l'acide métamidobenzoïque sur les phénols, les naphtols et les amines secondaires. Ils teignent et s'impriment sur coton mordancé au chrome.



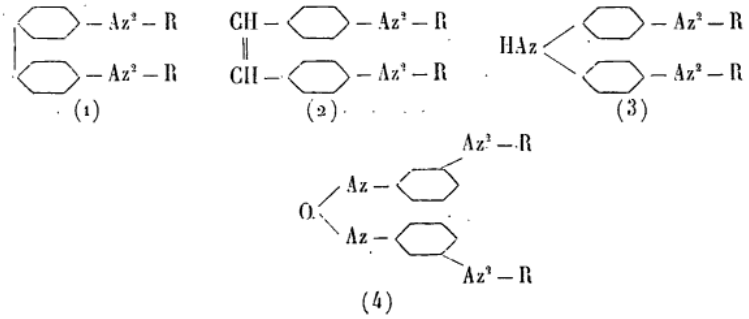
Jaune métanil bromé. — Il est obtenu par bromuration de la matière colorante formée au moyen du diazoïque de l'acide métasulfanilique sur la diphénylamine (breveté en 1882, par MM. Poirrier et Roussin). Ce colorant est très employé dans la teinture des cotons mordancés.

MATIÈRES COLORANTES TÉTRAZOÏQUES.

Elles sont de deux genres : les unes sont plus spécialement destinées au coton; les autres servent pour laines.

Les premières sont des dérivés de la benzidine et de ses homologues ou analogues ou de corps à constitution semblable; les secondes appartiennent au groupement amidoazo.

Les premières matières colorantes teignant directement le coton apparurent en 1885. En 1887, MM. Poirrier et Rosenstiehl firent breveter des colorants analogues dérivés d'azoxyamines obtenues par condensation ou réduction partielle des métanitramines. Tous les colorants de ce premier genre répondent aux formules suivantes :



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

C'est le numéro 4 qui constitue les matières colorantes appelées *rouge Saint-Denis*. Les rouges Saint-Denis teignent le coton sans mordants et possèdent une grande résistance aux acides. Les nuances sont vives et fort belles et paraissent destinées à prendre un rang avantageux dans la teinture et l'impression du coton. Celles du second type, type amidoazo, donnent des matières colorantes pour laine, violettes et noires.

Elles s'obtiennent par diazotation d'un amidoazo simple ou mixte et combinaison du produit obtenu avec des phénols, des amines simples ou substituées.

La Société anonyme des matières colorantes prépare un *noir violet* en diazotant la toluidine sulfonée, la combinant avec l'α naphtylamine; l'amidoazo ainsi formé est diazoté à nouveau et combiné au β naphtol disulfoné R.

Elle prépare encore un second produit plus noir en diazotant l'amidoazonaphtol bisulfoné et le combinant avec une molécule de métaphénylène diamine diphénylée symétrique; ce colorant teint la laine en beau noir, en bain neutre; les nuances claires forment des gris très appréciés.

dérivés de l'anthracène. — purpurine artificielle.

La Société anonyme des matières colorantes livre à l'impression des tissus, depuis quelques années, trois marques de colorants anthracéniques : ce sont les extraits RF, P et CD.

matières colorantes diverses.

Cachou de Laval. — Ce produit, découvert par MM. Croissant et Bretonnière, est un sulfure organique. Il teint sans mordants le coton en gris et en brun, en donnant des nuances très solides à la lumière et au savon.

Extraits d'orseille et *orseille.*

matières premières.

L'usine Poirrier prépare toutes ou à peu près toutes les matières premières nécessaires à son fonctionnement. En dehors des carbures nitrés, des amines, anilines, toluidines, xylidines, naphtylamines livrés par un des établissements de la Société, l'usine Dalsace, elle fabrique les amines sulfonées, acides para et métasulfaniliques, acides sulfotoluidiques, acides naphtioniques; les amines nitrées (nitranilines isomères, nitrotoluidines isomères, nitroxylidines, nitronaphtylamines); les amines carboxylées (acide métamidobenzoïque); les phénols nitrés (nitrophénols isomères); les phénols sulfonés (sulfophénols isomères, sulfonaphtols β mono et bi, et presque tous les isomères connus); le chlorure de benzyle.

Les naphtols, et surtout le naphtol β, sont l'objet d'une très importante fabrication, autant pour les besoins de l'usine que pour la vente en France et à l'étranger. La production mensuelle de ce corps est de 15,000 à 18,000 kilogrammes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Acétanilide ou antifébrine; phénacétines para et ortho.

Outre ces produits spéciaux, pour la plupart réservés, la Société anonyme des matières colorantes prépare encore les matières suivantes :

Dérivés du triphénylméthane : vert malachite, vert brillant, verts acides sulfoconjugués (dérivés de l'éthyl ou de la méthylbenzylaniline), vert méthyle, fuchsine, parafuchsine, fuchsine acide, violet Hofmann sulfoconjugué, bleu de diphénylamine, bleus alcool par phénylation de la rosaniline, bleu de rosaniline phénylée sulfoconjugué, bleu coton, bleu soie, bleu de Nicholson, acide rosolique.

Phtaléines : fluorescéine, éosine, érythrosine, lutécienne.

Oxazymes et *thionines :* bleu de Meldola, violet Lauth, bleu de méthylène.

Safranines ou *diamidophénazines :* safranine CEE (nitrate de safranine), safranine IEE (chlorhydrate).

Rosolane ou violet Perkins.

Indulines et *nigrosines :* indulines alcools et indulines sulfonées (d'amidoazobenzol et d'azobenzol α).

Noir de nitrophénols, bleu benzol, gris d'argent.

Dérivés acridiques : phosphine, xanthines.

Hydrazone : jaune nouveau pour impression ou tartrazine carboxylée.

Azoïques : jaunes acides ou jaunes solides S, SS, SSS.

Brun de phénylène ou vésuvine, bruns de crésylène.

Chrysoïdines cristallisées et amorphes.

Ponceaux de xylidine.

Ponceaux de naphtionique.

Coccines ou écarlate brillant.

Bruns acides.

Bordeaux ou cérosine.

Grenat ou amarante.

Chrysoïnes.

Jaune N et JM ou métanil et dérivés bromés.

Citronine, jaune indien, jaune 2A (dérivé nitré de l'orangé IV).

Orangés R, 2R, 2RQ, dérivés du β sulfo β naphtol.

Noirs laines dérivés d'un amidoazo mixte agissant sur le sel R.

L'usine Dalsace, fondée en 1843 et réunie depuis à la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, fractionne les benzols du type commercial en produits purs, tels que benzine cristallisable, toluène, xylène, au moyen d'appareils spéciaux, propriété exclusive de l'usine.

Les carbures purs y sont convertis en dérivés nitrés, puis en amines, également dans des appareils spéciaux créés à l'usine.

Parmi les autres produits fabriqués dans cette usine, nous citerons spécialement : le chlorure de benzyle, l'acide benzoïque, l'hydrure de benzoïle, l'éther méthylbenzoïque,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'essence de mirbane, la binitrobenzine, le binitrotoluène, la mononitronaphtaline, les bi, tri, tétranitronaphtalines et naphtylamines, le phénol et l'acide picrique.

II. Maison L. Durand, Huguenin et Cie, à Saint-Fons (Rhône).

Cette maison a exposé un certain nombre de produits nouveaux et spéciaux qui offrent un grand intérêt. A côté des éosines diverses, solubles dans l'eau et dans l'alcool et dont la fabrication remonte déjà assez loin, on trouve :

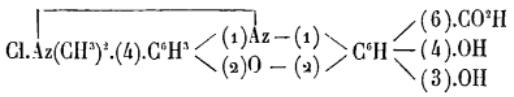
Des dérivés colorés de l'acide pyrogallique, galléine et céruléine.

Le rose de naphtaline ou rose de Magdala.

La *gallocyanine*, en poudre soluble pour la teinture et en pâte pour l'impression. Ce colorant s'applique surtout sur mordants de chrome. Il donne des nuances très solides au savon, à la lumière, et permet de réaliser à bon compte des tons indigo s'alliant aux autres colorants. C'est une bonne couleur de fond pour coton laine et soie.

La gallocyanine, découverte en 1881 par M. Horace Kœchlin, se forme par l'action de l'acide gallique sur les nitrosos des amines tertiaires, dans un milieu alcoolique et à chaud. Le rendement est presque théorique. Pour la teinture, on solubilise le produit par le bisulfite de sodium.

L'acide gallique peut être remplacé par le tanin. La composition et la constitution de la gallocyanine sont représentées par la formule

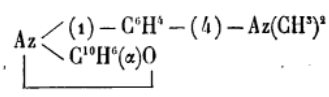


L'*indophénol*. Ce colorant bleu prend naissance par la réaction de la nitrosodiméthylaniline sur les naphtols en solution alcaline, en présence d'un réducteur. Sa découverte est due aux travaux de MM. Horace Kœchlin et Witt (1881).

L'indophénol est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. On l'emploie, comme l'indigo, en cuve réduite : cuve à l'ammoniaque avec hydrosulfite pour laine, cuve à l'hydrosulfite de soude pour coton.

On doit à MM. Durand et Huguenin une méthode rationnelle d'emploi de l'indophénol; ils l'associent en proportions notables à l'indigo naturel sous forme d'une cuve mixte contenant les deux colorants à la fois. Employé seul, l'indophénol teint médiocrement la fibre en nuances gros violet bleuâtre peu adhérent et se dégradant vite; il tire mal et inégalement. Au contraire, associé à l'indigo, il donne en teinture de très bons résultats.

La composition et la constitution de l'indophénol correspondent à la formule



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La *muscarine* et les *bleus de Bâle* se forment par l'action des nitrosos des amines tertiaires aromatiques sur la dioxynaphtaline et ses dérivés.

Ce sont des colorants solides, donnant des nuances intermédiaires sur toutes les fibres (brevets Durand-Huguenin, 1886).

Pour la muscarine, on fait intervenir la dioxynaphtaline.

Pour le bleu de Bâle R, on emploie la dioxynaphtaline phénylée α ou plutôt la naphtylène diamine phénylée

$$C^{10}H^{4}\begin{cases}AzH.C^{6}H^{5}\\AzH.C^{6}H^{5}\end{cases}$$

formée par l'action de la dioxynaphtaline sur l'aniline.

Pour le *bleu BB*, on remplace en outre la nitrosodiméthylaniline par la nitrosodiéthylaniline.

Ces couleurs n'ont pas besoin d'être solubilisées à cause de leur rôle basique.

MM. Durand et Huguenin ont apporté de sérieux perfectionnements au procédé Coupier, qui permet d'obtenir la fuchsine absolument exempte d'arsenic, en oxydant les bases au moyen de la nitrobenzine.

Outre les matières colorantes citées plus haut, l'exposition de MM. Durand et Huguenin présente encore de très beaux spécimens de benzine pure, de benzols divers, de toluène pur, d'orthonitrotoluène, de paranitrotoluène, d'aniline pure, de chlorhydrate d'aniline, d'orthotoluidine, de paratoluidine, de naphtaline, d'acide phtalique, de diméthylaniline, d'éthylaniline.

La matière première de ces divers produits a été trouvée en récupérant d'une façon spéciale les gaz qui s'échappent des fours à coke système Carvès. A cet effet, les gaz chargés de vapeurs condensables sont dirigés dans de l'huile lourde qui absorbe et dissout ces dernières; au moyen d'une distillation fractionnée, on sépare ensuite les produits volatils qui avaient été absorbés.

III. La maison Gilliard, P. Monnet et Cartier, de Lyon, a exposé :

1° Un choix très remarquable de colorants dérivés de la résorcine;

Chrysoline ou benzylfluorescéine découverte par la maison;

Diverses marques d'éosine, d'érythrosine, de phloxine;

Cyclamine ou dérivé tétraiodé de la dichlorofluorescéine thionée;

Cyanosine ou éther monométhylique du dérivé tétra bromé de la dichlorofluorescéine;

2° Une série de violets parmi lesquels on remarque les violets 8B, 7B, 6B, ou chlorhydrates de rosaniline hexaéthylée, tétraméthyldiéthylée, hexaméthylée, préparés par un procédé spécial à la maison Gilliard et Monnet;

3° Des verts dérivés du vert malachite : vert diamant, vert éthyle étincelle, vert éthyle extra;

4° Des couleurs azoïques, notamment : le rouge et jaune de benzidine, la chrysoï-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dine, les jaunes indiens J, K, R ou tropéoline nitrée à divers degrés, des composés tétrazoïques dérivés de l'amidoparadisulfobenzol;

5° L'indoline;

6° Le carminaphte ou isopurpurate de potasse;

7° Le bleu Monnet, le brun Zoulou, le noir Monnet;

8° Diverses matières premières : phénol synthétique, résorcine, thiochlorofluorescéine, acide bichlorophtalique, hexachlorure de carbone, métaphénylène diamine, paraphénylène diamine, chlorure d'éthyle.

IV. La Compagnie parisienne des couleurs d'aniline (usine du Tremblay, à Creil) a exposé :

1° Des ponceaux brevetés R, 2R, 3R, combinaison de l'acide β naphtoldisulfonique R′ avec la xylidine et la ψ cumidine diazotées;

2° Un ponceau breveté 6R, combinaison de l'acide α naphtylamine sulfonique diazoté avec l'acide β naphtoltrisulfonique;

3° Des bordeaux, combinaisons de l'acide β naphtoldisulfonique avec l'α naphtylamine diazotée;

4° L'orangé 2, combinaison de l'acide sulfanilique diazoté avec le β naphtol;

5° Le rouge solide, combinaison de l'α naphtylamine sulfonée et diazotée avec le β naphtol;

6° L'amarante de Creil, combinaison de l'acide α naphtylamine sulfonique diazoté avec l'acide β naphtol disulfonique R;

7° Des ponceaux dits *de Paris*, R, 2R, 3R, 4R, combinaisons de l'acide α naphtylamine sulfonique diazoté avec l'acide β naphtol disulfonique G et l'acide β naphtol monosulfonique;

8° Le jaune d'alizarine, combinaison de la métanitraniline diazotée avec l'acide salicylique;

9° L'azarine, combinaison de l'acide β naphtol sulfonique avec l'hydrozodichloramidophénol;

10° Le vert nouveau en pâte, combinaison de l'α phénylnaphtylamine diazotée avec la diméthylamidobenzophénone;

11° Le bleu de méthylène;

12° Le vert de méthylène ou dérivé nitrosé du bleu précédent;

13° Le vert à l'acide, acide sulfoconjugué des diméthyldibenzyldiamidotriphénylcarbinol, méthyléthyldibenzyldiamidotriphénylcarbinol, diéthyldibenzyldiamidotriphénylcarbinol;

14° La parafuchsine, dérivé du chlorure de paranitrobenzyle;

15° La fuchsine acide;

16° Le bleu carmin ou tétraéthyloxydiamidotriphénylcarbinol;

17° Le bleu Coupier.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

V. La maison J. Ruch et fils, à Pantin, a exposé :

1° Une série de couleurs se fixant directement sur coton comprenant :

Diverses marques de *rouge Congo* obtenues par la réaction du tétrazodiphényle sur le naphtionate de soude seul, sur le naphtionate de soude et l'aniline, sur le naphtionate de soude et la résorcine; ou par la réaction du tétrazoditolyle sur la β naphtylamine disulfonique ou monosulfonique;

Des bruns Corinthe obtenus par la réaction des tétrazodiphényle et tétraazoditolyle sur le naphtionate de soude et l'α naphtolsulfonique, par la réaction du tétrazodiphényle et de l'acide salycilique sur la résorcine et le sulfanilate de soude diazoté ou l'acide α naphtylamine monosulfonique;

2° Divers ponceaux ou écarlates diazoïques, écarlate brillant, orange double, carmoisine, azofuchsine acide;

3° Diverses matières tinctoriales, telles que : vert malachite, jaune de quinoline, bleus directs extra, combinaisons du tétraméthyldiamidotriphénylméthane avec le chlorure de benzyle;

4° Diverses matières premières :

β naphtolsulfonate de soude, acide β naphtylaminemonosulfonique et disulfonique.

VI. MM. Sevoz et Boasson, de Lyon-Vaise, ont exposé diverses matières premières fabriquées en vue de la préparation des matières colorantes et des matières colorantes artificielles.

Matières premières. — Paranitrotoluène, paranitrotoluenosulfonate de soude, oxydiphénylamine, diamidostilben disulfoconjugué, β naphtylamine, β naphtylaminesulfonate de soude, β naphtylaminedisulfonate de soude, bromure d'éthyle, chlorhydrate de paraphénylène diamine.

Matières colorantes. — Curcumine S obtenue par condensation du paranitrotoluenosulfonate de soude;

Orange mikado R, par action du paranitrotoluenosulfonate de soude sur la glycérine;

Brun Mikado, par condensation du paranitrotoluenosulfonate de soude et du β naphtol ou de l'oxydiphénylamine;

Pourpre W, combinaison du diamidostilben disulfoné deux fois diazoté avec la β naphtylamine;

Pourpre β, obtenu comme le précédent en remplaçant la β naphtylamine par son dérivé monosulfoné;

Pourpre D, obtenu comme le précédent avec la β naphtylamine disulfonée;

Violet S, combinaison du diamidostilben disulfoné diazoté avec le β naphtol;

Jaune brillant, combinaison du diamidostilben disulfoné diazoté avec le phénol;

Chrysophénine, obtenu en éthylant le jaune précédent;

Jaune CR, dérivé nitré de la curcumine;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Roccelline, combinaison de l'acide naphtionique diazoté avec la β naphtylamine.

MM. Sevoz et Boasson ont en outre exposé de l'indigotine pure à 98 p. 100, préparée en purifiant l'indigo Java, et servant à la fabrication du carmin d'indigo.

VII. La maison Brigonnet et Naville, à la Plaine-Saint-Denis, fondée par Brigonnet père en 1822, n'expose pas de colorants, mais un certain nombre de produits intermédiaires d'un réel intérêt, et qu'elle a été la première à livrer au commerce :

Aniline (1858), acide benzoïque artificiel (procédé Dussart, 1865), chlorure de benzyle, aldéhyde benzoïque, chlorure de méthyle (procédé C. Vincent, 1878), diméthylaniline pure (1882), méthylacétanilide ou exalgine.

VIII. La maison Guinon, Picard et Jay a apporté des perfectionnements sérieux dans la fabrication des dérivés de l'indigo. Nous signalons tout particulièrement :

L'indigo raffiné par réduction, contenant 90 à 95 p. 100 d'indigotine, et les carmins d'indigo qui en dérivent et qui sont doués d'une grande pureté de nuance;

L'hématine ou matière colorante pure du bois de campêche;

Des corallines diverses : coralline rouge ou amide de l'aurine, coralline jaune à l'eau et à l'alcool;

Des indulines; chrysoïne J; chrysoïne R; jaune d'or; jaune brillant I; jaune de methanil; azuline orangée I, II, IIR, III, IV; citronine; chrysoïdine; ponceaux G, R, 2R, 3R; rouge I; rouge soluble; rouge Brésil; bordeaux B et R; amarante; pourpre; fuchsine; vert liquide; vert malachite; vert à l'aldéhyde; azuline; orcéine.

L'exposition de MM. Picard et Guinon comprend encore :

Divers produits chimiques dérivés du goudron : acide picrique, trinitrocrésol, acide oxalique obtenu comme produit secondaire de la préparation de l'acide picrique et du trinitrocrésol, binitrocrésol, acide phénique, crésol, tétranitronaphtaline, naphtaline pure, de l'orcine et des extraits de bois colorants sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Suisse. — L'industrie des matières colorantes artificielles en Suisse était remarquablement représentée par l'exposition de la Société pour l'industrie chimique, à Bâle.

La Société existe depuis 1885; elle a pris la suite des affaires de la raison sociale Bindschedler, Busecher et Cie. L'établissement s'occupe spécialement de la fabrication de matières colorantes artificielles, de matières intermédiaires pour l'industrie des matières colorantes.

En dehors de la production des matières intermédiaires et colorantes, telles que résorcine, diméthylaniline, éosine, safranine, bleu de rosaniline, etc., fabriquées par la plupart des autres fabriques de matières colorantes, la Société exploite ses propres inventions sur lesquelles nous appellerons plus spécialement l'attention.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Parmi les produits spéciaux, nous trouvons tout d'abord ceux qui sont fabriqués avec le *phosgène*.

Après avoir réalisé et étudié une méthode pratique pour la production industrielle de l'oxychlorure de carbone, la Société a appliqué ce corps à la préparation de la tétraméthyldiamidobenzophénone. Celle-ci était transformée en tétraméthyldiamidobenzhydrol, servant lui-même à l'obtention de matières colorantes rosaniliques.

La fabrication du phosgène a surtout pris de l'importance depuis que l'on a réussi à former directement le violet 5β hexaméthylé par son action sur la diméthylaniline, et à dériver de nouvelles matières colorantes des tétraméthyl et tétraéthyldiamidobenzophénone.

Voici la liste des colorants exposés par la Société suisse :

Auramine, bleu Victoria 4R et B, bleu de nuit, violet 5Bo en cristaux, violet à l'éthyle, violet à l'acide 7B, violet alcalin, colorants jaunes, orange rougeâtre, bruns, obtenus par l'action de l'ammoniaque et des amines sur les benzophénones diamidées tétrallylées.

Acide tétrachlorophtalique servant à la préparation de l'érythrosine B ou sel de soude, de la tétrachlorofluorescéine tétrabromée, du rose Bengale B ou sel de potasse, de la tétrachlorofluorescéine tétraiodée, de la cyanosine B ou sel de potasse, de l'éther éthylique, de la tétrachlorofluorescéine tétrabromée.

Tous ces produits donnent des nuances plus bleues que les dérivés de la fluorescéine ou de la dichlorofluorescéine.

Aldéhyde benzoïque chloré servant à la fabrication d'un beau vert bleuâtre (verts solides 2B et 3B).

Tartrazine, matière colorante jaune obtenue par la condensation des hydrazines avec l'acide dioxytartrique.

Rhodamine dérivée du métamidophénol et des métamidophénols substitués.

Antipyrine préparée d'après un nouveau procédé : l'éther acétylacétique est traité par l'éthylènediamine. Le produit de la réaction est combiné à la phénylhydrazine et donne, après traitement à l'iodure de méthyle, de l'antipyrine.

RELEVÉ SOMMAIRE DE L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES TOUCHANT LES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES.

Dans cette question, une des plus vastes et des plus complexes, la science et l'industrie n'ont cessé de marcher la main dans la main en se prêtant un mutuel appui.

Chaque progrès industriel met à la disposition du savant de nouveaux éléments de travail, et lui fournit de nouveaux problèmes à résoudre. Les résultats scientifiques ouvrent à leur tour d'autres horizons de recherches, et c'est ainsi que d'année en année, on peut presque dire de jour en jour, le domaine déjà si vaste s'agrandit encore.

IMPRIMERIE NATIONALE.

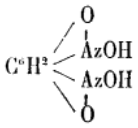
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les travaux multiples dont les colorants connus ont été l'objet ont éclairé la constitution chimique de la plupart d'entre eux, et permettent maintenant de les classer d'une manière rationnelle.

Nous empruntons la base de notre classification à l'excellent ouvrage publié en Allemagne, par le docteur Gaston Schultz, intitulé : *Die Chemie des Steinkohlentheers*.

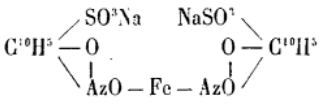
COLORANTS NITROSÉS.

Vert solide ou *dinitroso résorcine* (BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK),



obtenu par l'action de l'acide nitreux sur la résorcine (Fitz, *Berichte*, t. VIII, p. 631; 1875).

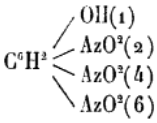
Vert de naphtol β (CASSEL et Cie, à Francfort),



obtenu par l'action de l'acide nitreux sur le β naphtol monosulfoné S et transformation du produit en sel ferrososodique (Otto Hoffmann, *Berichte*, t. XVIII, p. 46, 1885).

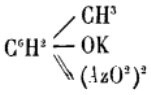
COLORANTS NITRÉS.

Acide picrique ou *trinitrophénol symétrique*,



obtenu par l'action de l'acide azotique sur le phénol (Laurent, 1842) et sur divers produits aromatiques.

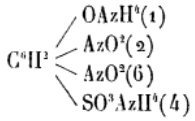
Jaune Victoria, jaune anglais, mélange des sels de potasse des dinitrocrésols ortho et para,



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

obtenu par l'action de l'acide azotique sur un mélange des deux crésols ortho et para (Mittentzweg, *Berichte*, t. II, p. 46; 1869).

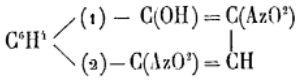
Flavaurine, sel ammoniacal du dinitrophénol parasulfoné,



obtenu par l'action de l'acide nitrique sur le dinitrophénolparasulfoné.

(Beyer et Kegel, 1874.)

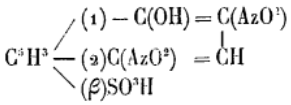
Jaune Martius, jaune d'or, jaune de naphtaline, sel alcalin ou de chaux de l'α naphtol dinitré,



obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'α naphtylamine, l'acide naphtionique.

(Martius, 1864.)

Jaune de naphtol S, sel alcalin de l'α naphtol sulfoné dinitré,



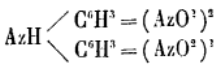
obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'α naphtol trisulfoné.

(Caro, 1879.)

Jaune brillant, sel de soude de l'α naphtol monosulfoné dinitré, obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'α naphtol disulfoné.

(Mensching, 1884.)

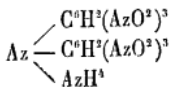
Citronine, ou tétranidrodiphénylamine,



action de l'acide nitrique sur la diphénylamine.

(Brooke, Simpson et Spiller, 1878.)

Aurantia, sel ammoniacal de l'hexanitrodiphénylamine,

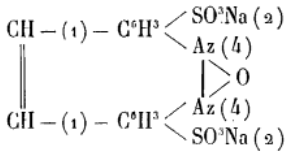


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

action de l'acide nitrique sur la diphénylamine (Kopp-Gnehm, *Berichte*, t. VII, p. 1399; 1873).

COLORANTS AZOXY.

Curcumine S, sel de soude de l'azoxystilbène disulfoné,



obtenu par condensation et réduction du paranitrotoluènesulfoné au moyen d'une lessive de soude (Joh. Walles, Geigy, *Bulletin de la Soc. industrielle de Mulhouse;* 1883).

COLORANTS AZOÏQUES.

Ces matières colorantes sont très nombreuses et se trouvaient déjà représentées brillamment à l'Exposition de 1878; leur nombre et leur importance ont depuis cette époque considérablement augmenté.

Quelle que soit du reste leur complication apparente, elles résultent toutes de l'union d'un sel diazoïque soit avec une amine aromatique, soit avec un phénol.

Toutes les réactions génératrices sont symbolisées par les équations suivantes dans lesquelles nous ne faisons entrer que les termes les plus simples.

Un sel d'aniline, chlorhydrate, nitrate, sulfate, traité en solution par l'acide azoteux, donne :

$$C^6H^5AzH^2HCl + AzO^2H = 2H^2O + \underset{\text{chlorure de diazobenzol.}}{C^6H^5.Az=Az.Cl}$$

Le chlorure de diazobenzol réagit dans certaines conditions sur une amine ou sur un phénol, d'après les équations :

(1) $$C^6H^5.Az^2.Cl + C^6H^5.AzH^2 = \underset{\text{chlorhydrate d'azoamidobenzol.}}{C^6H^5.Az^2.C^6H^4.AzH^2.ClH}$$

(2) $$C^6H^5.Az^2.Cl + C^6H^5.OH = ClH + \underset{\text{oxyazobenzol.}}{C^6H^5.Az^2.C^6H^4.OH}$$

Quelles que soient les transformations préalables ou subséquentes subies par les noyaux aromatiques C^6H^5, C^6H^4, la réaction précédente s'effectue dans un grand nombre de cas. Pourvu qu'il y ait dans une molécule aromatique un groupe amidogène $-AzH^2$, l'acide nitreux agissant sur un sel de ce groupe forme le groupe $-Az=Az$ (Cl *ou* AzO^3), et par l'intervention ultérieure d'une amine ou d'un phénol, on forme le dérivé azoïque (oxy ou amido), dont l'amidoazobenzol et l'oxyazobenzol représentent les types élémentaires.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il est encore évident que si la molécule initiale renferme deux groupes amidogènes, on pourra les convertir en deux groupes diazoïques et opérer par conséquent ensuite une double réaction avec une amine ou un phénol et le composé tétrazoïque.

Ce chapitre si riche doit son origine aux beaux travaux de P. Griess, sur les dérivés diazoïques.

Ajoutons encore que les réactions qui servent à former les colorants azoïques s'effectuent à basse température, qu'elles sont totales et donnent des rendements théoriques, lorsque les conditions sont bien observées.

Il suffit, d'après ce qui vient d'être dit, de nommer les deux constituants : celui qui est préalablement converti en sel diazoïque, ou, comme on le dit souvent, qui est diazoté, et le constituant que l'on fait ultérieurement réagir sur le sel diazoté, pour avoir la constitution du produit.

Les amidoazo sont des bases et sont livrés dans le commerce à l'état de sels (chlorhydrates), à moins qu'on n'y ait introduit des groupes SO^3H qui permettent de convertir la molécule acide en sel alcalin de soude, de potasse ou d'ammoniaque.

Les oxyazo participent des caractères des phénols et sont solubles à la faveur des alcalis; on peut augmenter le caractère acide et la solubilité en introduisant dans la molécule, avant ou après sa formation, des groupes SO^3H que l'on sature avec un alcali.

Ces préliminaires posés, nous définirons par leurs constituants les principaux colorants azoïques en nommant, en premier, l'amine préalablement diazotée.

1° *Jaune d'aniline*, chlorhydrate d'amidoazobenzol.

(*Aniline diazotée, aniline.*) — Dans ce cas particulier, la formation de l'amidoazo n'est pas aussi simple que nous l'avons dit plus haut. L'aniline réagit sur le chlorure de diazobenzol, d'après l'équation

$$C^6H^5.Az^2.Cl + AzH^2.C^6H^5 = ClH + \underset{\text{diazoamidobenzol.}}{C^6H^5.Az^2.AzH.C^6H^5}$$

Ce n'est que par l'action ultérieure d'une molécule de chlorhydrate d'aniline sur le diazoamidobenzol que l'on obtient le chlorhydrate d'amidoazobenzol et de l'aniline,

$$C^6H^5.Az^2.AzH.C^6H^5 + ClH.C^6H^5,AzH^2 = ClH.C^6H^5.Az^2.C^6H^4.AzH^2 + C^6H^5.AzH^2.$$

Avec le chlorhydrate de toluidine, on aurait

$$C^6H^5.Az^2.AzH.C^6H^5 + ClH.C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\CH^3\end{cases} = ClH.C^6H^5.Az^2.C^6H^3\begin{cases}AzH^2\\CH^3\end{cases} + C^6H^5.AzH^2,$$

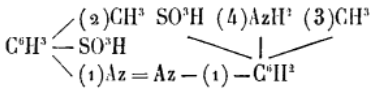
ce qui prouve qu'il s'agit ici d'une double décomposition et non d'une simple transposition moléculaire. En conséquence de ces faits, on obtient le jaune d'aniline en chauffant le diazoamidobenzol ($C^6H^5.Az^2.AH.C^6H^5$) avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline.

(Mène, 1861).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

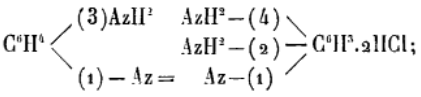
Au jaune d'aniline se rattache le *jaune soluble* ou sel de soude du dérivé disulfoné, obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le jaune d'aniline et préparé en 1878 par Griessler.

Le chlorhydrate d'amidoazotoluol obtenu dans les mêmes conditions que le jaune d'aniline, en remplaçant l'aniline par la toluidine, fournit par l'action de l'acide sulfurique fumant un acide disulfoné,



dont le sel de soude porte le nom de *jaune acide R.*

Brun d'aniline,



il s'obtient par l'action de l'acide azoteux sur la métaphénylène diamine.

(Martius, Caro et P. Griess, 1865.)

Soudan G. Constituants [aniline diazotée, résorcine].

(Bayer et Yäger, 1875.)

Soudan I. Constituants [aniline diazotée, β naphtol].

(Liebermann, 1884.)

Tropéoline OOOO. Constituants [aniline diazotée, α naphtol monosulfoné].

(Witt, 1877.)

Écarlate de cochenille G. Constituants comme pour le précédent.

(Gaess, 1883.)

Ponceau 4GB, orange de crocéine. Constituants [aniline diazotée, β naphtol monosulfoné δ].

(P. Griess, 1878.)

Orangé G. Constituants [aniline diazotée, β naphtol disulfoné G].

(Baum, 1878.)

Ponceau 2G. Constituants [aniline diazotée, β naphtol disulfoné R].

(Baum, 1878.)

Jaune de beurre. Constituants [aniline diazotée, diméthylaniline].

(Witt, P. Griess, 1876.)

Chrysoïdine. Constituants [aniline diazotée, métaphénylène diamine].

(Caro, Witt, 1873.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Brun acide. Constituants [aniline diazotée, métadiamidoazobenzol paramonosulfoné],

$$C^6H^5.Az^2.C^6H^2 \begin{cases} AzH^2(1) \\ AzH^2(3) \\ Az^2(1)C^6H^3(4)SO^3H \end{cases}$$

(Actiengesellschaft, 1882.)

Orangé III. Constituants [nitraniline métadiazotée, β naphtol disulfoné R].

(Roussin et Poirrier, 1878.)

Substitut d'orseille. Constituants [paranitraniline diazotée, acide naphtionique

$$C^{10}H^6 \begin{cases} SO^3H \\ AzH^2 \end{cases}].$$

(Roussin et Poirrier, 1878.)

Écarlate de cochenille 2R. Constituants [toluidine diazotée, α naphtol monosulfoné C].

(Gaess, 1883.)

Orangé GF. Constituants [toluidine diazotée, β naphtol monosulfoné δ].

(Levinstein, 1879.)

Ponceau GF. Constituants [toluidine diazotée, β naphtol disulfoné G].

(Baum, 1878.)

Ponceau RT. Constituants [toluidine diazotée, β naphtol disulfoné R].

(Baum, 1878.)

Soudan II. Constituants [xylidine diazotée, β naphtol].

(Meister, Lucius, 1883.)

Azococcine 2R. Constituants [xylidine diazotée, α naphtol monosulfoné NW].

(Witt, 1882.)

Écarlate de cochenille 4R. Constituants [xylidine diazotée, α naphtol monosulfoné C].

(Gaess, 1883.)

Écarlate pour laine R. Constituants [xylidine diazotée, α naphtol disulfoné Sch.].

(Mensching, 1884.)

Écarlate GR. Constituants [xylidine diazotée, β naphtol monosulfoné δ].

(Levinstein, 1879.)

Ponceau G. Constituants [xylidine diazotée, β naphtol disulfoné G].

(Meister, Lucius.)

Écarlate G. Constituants [xylidine diazotée, β naphtol disulfoné R].

(Meister, Lucius.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ponceau 2R. Constituants [xylidine diazotée, β naphtol disulfoné R].

(Baum, 1878.)

Brun de résorcine. Constituants [xylidine diazotée, tropéoline O

$$C^6H^4 \begin{cases} SO^3H \\ Az = Az - C^6H^3 = (OH)^2 \end{cases}].$$

(Wallach, 1881.)

Ponceau 4R. Constituants [ψ cumidine diazotée, β naphtol disulfoné R].

(Baum, 1878.)

Ponceau 3R. Constituants [amidoéthyldiméthylbenzol

$$C^6H^2 \begin{cases} AzH^2 \\ C^2H^5 \\ (CH^3)^2 \end{cases}$$

diazoté, β naphtol disulfoné R].

(Meister, Lucius, 1878.)

Coccinine B. Constituants [éther méthylique de l'amidoparacrésol

$$C^6H^3 \begin{cases} AzH^2(1) \\ OCH^3(4) \end{cases}$$

diazoté, β naphtol disulfoné R].

(Baum, 1878.)

Rouge de crésol. Constituants [éther éthylique de l'amidoorthocrésol

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2(1) \\ OC^2H^5(2) \end{cases}$$

diazoté, β naphtoldisulfoné R].

(Meister, Lucius, 1878.

Jaune de Lancastre. Constituants [acide picramique diazoté, phénol].

(P. Griess, 1875.)

Orcelline. Constituants [acide picramique diazoté, résorcine].

(Nölting, Boasson, 1877.)

Brun Soudan. Constituants [α naphtylamine diazotée, α naphtol].

(Badische Anilin und Sodafabrik, 1878.)

Buffalo Rubine. Constituants [α naphtylamine diazotée, α naphtol disulfoné Sch.].

(Mensching, 1884.)

Naphtorubine. Constituants [α naphtylamine diazotée, naphtoldisulfoné].

(Gürcke, 1886.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ponceau cristallisé 6R. Constituants [α naphtylamine diazotée, β naphtoldisulfoné G].
(Meinhard, Hoffmann, 1878.)

Bordeaux B. Constituants [α naphtylamine diazotée, β naphtoldisulfoné R].
(Baum, 1878.)

Carminnaphte. Constituants [β naphtylamine diazotée, β naphtol].
(Forel, 1880.)

Soudan III. Constituants [amidoazobenzol diazoté, β naphtol].
(Nietzki, 1880.)

Azococcine 7B. Constituants [amidoazobenzol diazoté, α naphtol monosulfoné NW].
(Witt, 1883.)

Crocéine B. Constituants [amidoazobenzol diazoté, α naphtol disulfoné Sch.].
(Mensching, 1884.)

Ponceau RR. Constituants [amidoazobenzol diazoté, β naphtol monosulfoné B et S].
(Bayer, 1879.)

Crocéine brillante. Constituants [amidoazobenzol diazoté, β naphtol disulfoné γ].
(Meinhard, Hoffmann, 1883.)

Ponceau SS extra. Constituants [amidoazobenzol diazoté, β naphtol disulfoné R].
(Bayer, 1879.)

Ponceau 5R. Constituants [amidoazobenzol diazoté, β naphtol trisulfoné].
(Meister, Lucius, 1882.)

Crocéine 3B. Constituants [amidoazotoluol diazoté, α naphtol disulfoné Sch.].

Rouge G. Constituants [amidoazotoluol diazoté, β naphtol monosulfoné δ].
(Oehler, 1879.)

Rouge B. Constituants [amidoazotoluol diazoté, β naphtol disulfoné R].
(Oehler, 1879.)

Rouge d'orseille A. Constituants [amidoazoxylol diazoté, β naphtol disulfoné R].
(Schuncke, 1880.)

Thiorubine. Constituants [thioparatoluidine diazotée, β naphtol disulfoné R].
(Dahl, 1885.)

Tropéoline γ. Constituants [acide sulfanilique diazoté, phénol].
(Tschirvinsky, 1873.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

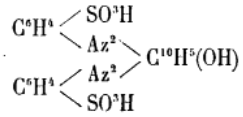
Tropéoline O ou *R, jaune de résorcine.* Constituants [acide sulfanilique diazoté, résorcine].

(P. Griess, 1875.)

Orangé I ou *tropéoline OOO n° 1.* Constituants [acide sulfanilique diazoté, α naphtol].

(Z. Roussin, P. Griess, 1876.)

Brun solide G. Constituants [2 molécules d'acide sulfanilique diazoté, 1 molécule de α naphtol]



Orangé II ou *tropéoline OOO n° 2.* Constituants [acide sulfanilique diazoté, β naphtol].

(Z. Roussin, 1876.)

Orangé III ou *tropéoline D.* Constituants [acide sulfanilique diazoté, diméthylaniline].

(P. Griess, Z. Roussin, 1875-1876.)

Orangé IV ou *tropéoline OO.* Constituants [acide sulfanilique diazoté, diphénylamine].

(P. Griess, Z. Roussin, 1876-1877.)

Orangé MN ou *jaune de métanil.* Constituants [amidobenzol monosulfoné métadiazoté, diphénylamine].

(Hepp, 1882.)

Orangé T ou *mandarin GR.* Constituants [orthotoluidine monosulfonée diazotée, β naphtol].

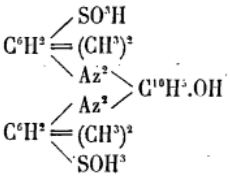
(Nietzki.)

Jaune brillant. Constituants [toluidine monosulfonée diazotée, diphénylamine].

Curcuméine ou *orangé N.* Constituants [paratoluidine orthomonosulfonée diazotée, diphénylamine].

(Z. Roussin, 1879.)

Brun solide. Constituants [2 molécules de xylidine monosulfonée diazotée, 1 molécule α naphtol]



(Meister, Lucius)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Orangé RR. Constituants [xylidine monosulfonée diazotée, β naphtol].

(Badische Anilin und Sodafabrik, 1877.)

Lutéoline. Constituants [métaxylidine monosulfonée diazotée, diphénylamine].

(O. Witt, 1883.)

Ponceau 3G. Constituants [anisidine monosulfonée diazotée, β naphtol].

(Badische Anilin und Sodafabrik, 1879.)

Brun solide Bq. Constituants [2 molécules d'acide naphtionique diazotées, 1 molécule de résorcine].

(Actiengesellschaft, 1881.)

Brun solide B. Constituants [acide naphtionique diazoté, α naphtol].

(Badische Anilin und Soda-Fabrik, 1878.)

Roccelline. Constituants [acide naphtionique diazoté, β naphtol].

(Z. Roussin, Caro, 1877.)

Azorubine. Constituants [acide naphtionique diazoté, α naphtol monosulfoné NW].

(O. Witt, 1883.)

Crocéine 3BX. Constituants [acide naphtionique diazoté, β naphtol monosulfoné B].

(Bayer, 1882.)

Rouge solide E. Constituants [acide naphtionique diazoté, β naphtol monosulfoné δ].

(Badische Anilin und Sodafabrik, 1878.)

Ponceau brillant. Constituants [acide naphtionique diazoté, β naphtol disulfoné G].

(Actiengesellschaft, 1878.)

Bordeaux S. Constituants [acide naphtionique diazoté, β naphtol disulfoné R].

(Meister, Lucius, 1878.)

Ponceau 6R. Constituants [acide naphtionique diazoté, β naphtol trisulfoné].

(Meister, Lucius, 1882.)

Brun acide R. Constituants [acide naphtionique diazoté, chrysoïdine].

(Actiengesellschaft, 1882.)

Ponceau acide. Constituants [β naphtylamine monosulfonée diazotée, β naphtol].

Brun solide 3B. Constituants [β naphtylamine monosulfonée Br diazotée, α naphtol].

(Prinz, 1882.)

Orangé rouge I. Constituants [β naphtylamine monosulfonée Br diazotée, β naphtol].

(Prinz, 1882.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Double écarlate extra S. Constituants [β naphtylamine monosulfonée Br diazotée, α naphtol monosulfoné NW].

(Prinz, 1882.)

Pyrosine. Constituants [β naphtylamine monosulfonée D diazotée, α naphtol monosulfoné NW].

(Dahl, 1884.)

Jaune résistant au savon. Constituants [acide métamidobenzoïque diazoté, diphénylamine].

(Rosenstiehl, 1884.)

Double écarlate. Constituants [amidoazobenzol monosulfoné diazoté, β naphtol].

(Nietzki, 1878.)

Azorubine 2S. Constituants [amidoazobenzol monosulfoné diazoté, α naphtol monosulfoné NW].

(O. Witt, 1883.)

Ponceau 4RB ou *écarlate de crocéine 3B.* Constituants [amidoazobenzol monosulfoné diazoté, β naphtol monosulfoné B].

(E. Frank, 1881.)

Écarlate de Biebrich. Ponceau 3R. Constituants [amidoazobenzol disulfoné diazoté, β naphtol].

(Nietzki, 1878.)

Ponceau S extra. Constituants [amidoazobenzol disulfoné diazoté, β naphtol disulfoné R].

(Pfaff, 1880.)

Noir pour laine. Constituants [amidoazobenzol disulfoné diazoté, paratolyl β naphtylamine $C^{10}H^6-\beta-AzH.C^6H^3(CH^3)$].

(Schad, 1885.)

Orseilline BB. Constituants [amidoazotoluol monosulfoné diazoté, α naphtol monosulfoné NW].

(Verein chemischen Fabriken, 1883.)

Écarlate de crocéine 7B. Constituants [amidoazotoluol monosulfoné diazoté, β naphtol monosulfoné B].

(E. Frank, 1881.)

Bordeaux G. Constituants [amidoazotoluol monosulfoné diazoté, β naphtol monosulfoné S].

(E. Frank, 1879.)

Bordeaux B. Constituants [amidoazoxylol disulfoné diazoté, β naphtol].

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Noir bleu azoïque. Constituants [combinaison azoïque formée avec la β naphtylamine sulfonée et diazotée et l'α naphtylamine diazotée, β naphtol disulfoné R.

(Badische Anilin und Sodafabrik, 1882.)

Noir de naphtol. Constituants [amidoazonaphtaline disulfonée diazotée, β naphtol disulfoné R].

(Cassela, 1885.)

Curcuméine. Obtenue par l'action de l'acide nitrique sur l'orangé de diphénylamine.

(Knecht, 1880.)

Narcéine. Combinaison de l'orangé II avec le bisulfite de sodium.

(Prudhomme, Nötling, 1879.)

Azarine S. Produit de l'action du bisulfite d'ammonium sur le produit de la combinaison du diazodichlorophénol et du β naphtol

AZOÏQUES DE BENZIDINE.

Jaune Congo. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 1 molécule d'acide sulfanilique + 1 molécule de phénol].

(Pfaff, 1885.)

Azoorselline. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 2 molécules d'α naphtol monosulfoné NW].

(O. Witt, 1883.)

Bleu de benzidine. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 2 molécules de β naphtol disulfoné R].

(G. Schultz, 1883.)

Bordeaux extra. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 2 molécules de β naphtol monosulfoné B].

(G. Schultz, 1883.)

Congo Corinthe. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 1 molécule d'acide naphtionique + 1 molécule de naphtol monosulfoné NW].

(Pfaff, 1886.)

Congo GR. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 1 molécule de métaamidobenzol sulfoné + 1 molécule d'acide naphtionique].

(Pfaff, 1885.)

Congo (A). Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 2 molécules d'acide naphtionique].

(Böttiger, 1884.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Deltapurpurine G. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 1 molécule de β naphtylamine monosulfonée δ + 1 molécule de β naphtylamine monosulfonée Br].

(Bayer, 1886.)

Congo brillant G. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 1 molécule de β naphtylamine disulfonée + 1 molécule de β naphtylamine monosulfonée Br].

(Pfaff, 1886.)

Chrysamine G. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 2 molécules d'acide salicylique].

(Frank, 1884.)

Bleu azoïque. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 2 molécules d'α naphtol monosulfoné NW].

(Duisberg, 1885.)

Congo Corinthe B. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 1 molécule d'acide naphtionique + 1 molécule de naphtol monosulfoné NW].

(Pfaff, 1885.)

Benzopurpurine 4B. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 2 molécules d'acide naphtionique].

(G. Schultz, 1884.)

Benzopurpurine 6B. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 2 molécules d'α naphtylamine monosulfonée de Laurent].

(Pfaff, 1885.)

Benzopurpurine 1B. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 2 molécules de β naphtylamine monosulfonée Br].

(Duisberg, 1885.)

Deltapurpurine 5B. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 1 molécule de β naphtylamine monosulfonée δ + 1 molécule de β naphtylamine monosulfonée Br].

(Bayer et Duisberg, 1886.)

Congo brillant R. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 1 molécule de β naphtylamine disulfonée + 1 molécule de β naphtylamine monosulfonée Br].

(Pfaff, 1886.)

Congo 4R. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 1 molécule d'acide naphtionique + 1 molécule de résorcine].

(Pfaff, 1885.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Chrysamine R. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 2 molécules d'acide salicylique].

(E. Frank, 1884.)

Rosazurine G. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 1 molécule de méthyl β naphtylamine sulfonée δ + 1 molécule de β naphtylamine sulfonée δ].

(Hassenkamp, 1886.)

Rosazurine B. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 2 molécules de méthyl β naphtylamine monosulfonée δs].

(Hassenkamp, 1886.)

Deltapurpurine 7B. Constituants [1 molécule d'orthotolidine deux fois diazotée, 2 molécules de β naphtylamine sulfonée δ].

(Bayer, 1886.)

Benzoazurine G. Constituants [1 molécule de dianisidine deux fois diazotée, 2 molécules d'α naphtol monosulfoné NW].

(Duisberg, 1885.)

Azoviolet. Constituants [1 molécule de dianisidine deux fois diazotée, 1 molécule d'acide naphtionique + 1 molécule d'α naphtol monosulfoné NW].

(Duisberg, 1886.)

Rosazurine. Constituants [1 molécule de dianisidine deux fois diazotée, 2 molécules de β naphtylamine monosulfonée Br].

(G. Schultz, 1884.)

Héliotrope. Constituants [1 molécule de dianisidine deux fois diazotée, 2 molécules de méthyl β naphtylamine sulfonée δ].

(Hassenkamp, 1887.)

Jaune brillant. Constituants [1 molécule de diamidostilbène disulfoné deux fois diazoté, 2 molécules de phénol].

(Bender, 1886.)

Le stilbène a pour formule :

$$\begin{matrix} CH - C^6H^5 \\ \| \\ CH - C^6H^5 \end{matrix}$$

Pourpre hessoise N. Constituants [1 molécule de diamidostilbène disulfoné deux fois diazoté, 2 molécules de β naphtylamine].

(Bender, 1886.)

Pourpre de Hesse P. Constituants [1 molécule de diamidostilbène disulfoné deux fois diazoté, 2 molécules d'acide naphtionique].

(Bender, 1886.)

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Pourpre de Hesse B. Constituants [1 molécule de diamidostilbène disulfoné deux fois diazoté, 2 molécules de β naphtylamine monosulfonée Br ou un mélange de β naphtylamine monosulfonée Br et de β naphtylamine sulfonée δ).

(Bender, 1886.)

Pourpre de Hesse D. Constituants [1 molécule de diamidostilbène disulfoné deux fois diazoté, 2 molécules de β naphtylamine monosulfonée D].

(Bender, 1886.)

Jaune de Hesse. Constituants [1 molécule de diamidostilbène disulfoné deux fois diazoté, 2 molécules d'acide salicylique].

(Bender, 1886.)

Violet de Hesse. Constituants [1 molécule de diamidostilbène disulfoné deux fois diazoté, 1 molécule d'α naphtylamine + 1 molécule de β naphtol].

(Bender, 1886.)

Chrysophénine. Constituants [jaune brillant éthylé].

(Bender, 1886.)

Violet noir. Combinaison de la diazoacetanilide avec le naphtol monosulfoné NW, suivie d'élimination de l'acétyle. La base obtenue est diazotée et combinée avec l'α naphtylamine.

(Badische Anilin und Sodafabrik, 1887.)

Rosazurine BB. Constituants [1 molécule de sulfobenzidine

$$\begin{array}{l} C^6H^3.AzH^2 \\ | \quad \diagup SO^3 \\ C^6H^3.AzH^2 \end{array}$$

deux fois diazotée, 2 molécules de β naphtylamine sulfonée Br].

(Duisberg, 1885.)

Rouge de benzidine. Constituants [1 molécule de benzidine disulfonée deux fois diazotée, 2 molécules d'acide naphtionique].

(P. Griess, 1883.)

Jaune sulfonilique. Constituants [1 molécule de benzidine deux fois diazotée, 2 molécules d'acide sulfanilique].

(Duisberg, 1884.)

Les couleurs azoïques de la benzidine et de ses analogues sont remarquables par leur solidité à la lumière, leur résistance au savon et la facilité avec laquelle elles se fixent sur coton; celui-ci les attire, la plupart du moins, sans l'intermédiaire de mordants. Ces couleurs sont de plus très belles et très pures. Il y a là un progrès considérable réalisé depuis dix ans.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

COLORANTS HYDRAZONIQUES.

La phénylhydrazine, son analogue la naphtylhydrazine et les dérivés sulfonés de ces corps sont susceptibles de réagir sur divers composés contenant des groupes C.OH ou CO, tels que l'acide dioxytartrique, l'isatine, la phénanthraquinone, pour engendrer avec élimination d'eau des composés complexes colorés.

La phénylhydrazine monosulfonée

$$Az^2H^3.C^6H^4.SO^3H$$

et l'acide dioxytartrique

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ C(OH)^2 \\ | \\ C(OH)^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

donnent la *tartrazine*

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ C = Az^2H.C^6H^4.SO^3Na \\ | \\ C = Az^2H.C^6H^4.SO^3Na \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

matière colorante jaune d'or.

La phénylhydrazine monosulfonée para et l'isatine

$$C^6H^4 \begin{array}{l} -CO-CO \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad AzH \end{array}$$

donnent le *jaune d'isatine*

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - C = Az^2H.C^6H^4.SO^3Na \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad Az = C.OH \end{array}$$

Deux molécules de naphtylhydrazine sulfonée réagissent sur 1 molécule de phénanthraquinone

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4 - CO \end{array}$$

et donnent le *rouge de phénanthrène*

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - C = Az^2H.C^{10}H^6.SO^3Na \\ | \quad\quad\quad | \\ C^6H^4 - C = Az^2H.C^{10}H^6.SO^3Na \end{array}$$

DÉRIVÉS COLORÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE $CH^2 \begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^5 \end{array}$

Un seul mérite de fixer l'attention, c'est l'*auramine*.

Elle prend naissance lorsqu'on chauffe vers 160 degrés la diamidobenzophé-

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

none tétraméthylée avec du chlorhydrate d'ammoniaque en présence du chlorure de zinc.

$$CO\begin{<}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{>} + AzH^3 = H^2O + C\begin{<}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\=AzH\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{>}$$

La benzophénone diamidée tétraméthylée prend naissance par l'action du phosgène sur la diméthylaniline

$$CO\begin{<}Cl\\Cl\end{>} + 2[C^6H^5.Az(CH^3)^2] = 2ClH + CO\begin{<}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{>}$$

(Caro et Kern, 1883.)

DÉRIVÉS COLORÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE $CH\begin{<}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{>}$

Dans cette catégorie viennent se grouper un grand nombre des matières colorantes artificielles connues depuis longtemps (rosaniline et dérivés). Nous nous contenterons pour la plupart de courtes indications.

Vert malachite. Chlorozincate, picrate ou oxalate de tétraméthyldiparamidotriphénylcarbinol

$$C(OH)\begin{<}C^6H^5\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{>}$$

Le chlorure prend naissance par l'action du phénylchloroforme

$$C^6H^5.CCl^3$$

sur la dyméthylaniline (2 molécules) en présence du chlorure de zinc.

L'aldéhyde benzoïque chauffée avec la diméthylaniline en présence du chlorure de zinc donne la leucobase du vert, qu'une oxydation ultérieure convertit en vert.

(O. Döbner, 1878.)

En remplaçant dans ces réactions la diméthylaniline par de la diéthylaniline, on forme par les mêmes transformations chimiques le tétréthyldiamidotriphénylméthane, base du *vert brillant.*

(Bindschedler, 1879.)

Le *vert Victoria 3B* se prépare de même avec l'aldéhyde benzoïque dichlorée et par oxydation ultérieure de la leucobase.

En introduisant dans la molécule le groupe SO^3H par sulfonation, après ou avant condensation, on forme le *vert acide.*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le *vert lumière S.F.* résulte de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la benzyléthylaniline suivie de la sulfonation, puis de l'oxydation ultérieure du leucodérivé.

Bleu Victoria B. La base de ce bleu, découvert en 1883 par Caro et Kern, dérive du diphényl naphtylcarbinol.

Les deux groupes phényles sont amidés et diméthylés, le groupe naphtyle est α amidé monophénylé :

$$C(OH)\begin{cases} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^{10}H^6(\alpha).AzHC^6H^5 \end{cases}$$

Pour l'obtenir, on fait réagir la phényl α naphtylamine

$$C^{10}H^7(\alpha).AzHC^6H^5$$

sur le chlorure de tétraméthyldiamidobenzophénone

$$CCl^2\begin{cases} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Bleu lumière. En remplaçant dans l'expérience précédente la phényl α naphthylamine par de la paratolyl α naphtylamine, on obtient le bleu lumière.

(Caro et Kern, 1883.)

Bleu Victoria 4R. Formé par l'action de la méthylphényl α naphtylamine sur le chlorure de tétramétyldiamidobenzophénone.

(Caro et Kern, 1883.)

Fuchsine ou sels de triamidotriphénylcarbinol (sels de pararosaniline) ou de triamidodiphényltolylcarbinol (sels de rosaniline)

$$C(OH)\begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{cases}$$ (pararosaniline.)

$$C(OH)\begin{cases} C^6H^3\begin{cases} CH^3 \\ AzH^2 \end{cases} \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{cases}$$ (rosaniline.)

Ces bases ont été obtenues par la condensation des amines primaires aromatiques (mélanges d'aniline et de toluidine) sous l'influence de divers oxydants (chlorure stannique, azotates de mercure, acide arsénique, nitrobenzine, nitrotoluène).

La fuchsine fut découverte en 1859 par Verguin, de la maison Renard frères et Franc, de Lyon. Elle a été étudiée scientifiquement par Hofmann et par MM. E. et O.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Fischer, qui ont rattaché ces bases au triphénylméthane. M. Rosenstiehl a obtenu le premier la pararosaniline.

Les dérivés colorés de la rosaniline et de la pararosaniline sont fort nombreux :

Par sulfonation de chacun des groupes phényles on obtient la *fuchsine acide*.

En substituant dans les groupes amidogènes AzH^2 à plus ou moins d'hydrogène des groupes méthyle (CH^3), éthyle (C^2H^5), phényle (C^6H^5), on obtient de nouvelles matières colorantes violettes ou bleues, dont le violet Hofmann ou sels de rosaniline pentaméthylée et le bleu de Lyon, sel de rosaniline triphénylée, représentent les types les plus importants.

Au lieu de former d'abord la rosaniline ou la pararosaniline, et de méthyler ou d'éthyler ensuite les groupes amidogènes, on peut condenser directement par voie d'oxydation la diméthylaniline. Cette réaction, qui s'effectue le mieux en faisant intervenir le chlorure cuivrique comme oxydant, fournit le violet de Paris ou pararosaniline pentaméthylée. De même en condensant la diphénylamine au moyen de l'acide oxalique, on forme la pararosaniline triphénylée ou bleu de diphénylamine.

Dans les dérivés pentaméthylés de la rosaniline et de la pararosaniline, on peut encore remplacer un atome d'hydrogène par des radicaux alcooliques, méthyle, benzyle. La nuance violette prend un ton plus bleu.

Ces dérivés hexaméthylés ou hexaéthylés de la pararosaniline, découverts depuis 1883 (Kern, Caro), et qui ont été exposés pour la première fois en 1889, s'obtiennent plus aisément par l'action de la diméthyl ou de la diéthylaniline sur le chlorure de tétraméthyldiamidobenzophénone ou sur le chlorure de tétréthyldiamidobenzophénone

$$CCl^2 \begin{cases} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases} \qquad CCl^2 \begin{cases} C^6H^4.Az(C^2H^5)^2 \\ C^6H^4.Az(C^2H^5)^2 \end{cases}$$

Dans le premier cas, on obtient le *violet 6B cristallisé;* dans le second, le *violet éthyle.*

Dans les dérivés penta et hexaméthylés ou éthylés de la pararosaniline et de la rosaniline, les groupes d'amines sont devenus des groupes tertiaires. On peut, en conséquence, y fixer directement des chlorures, bromures ou iodures alcooliques pour former des groupes d'iodures ou de chlorures d'ammoniums composés. Les corps ainsi formés sont solubles et non précipitables par la potasse; ils constituent les diverses variétés de *verts :*

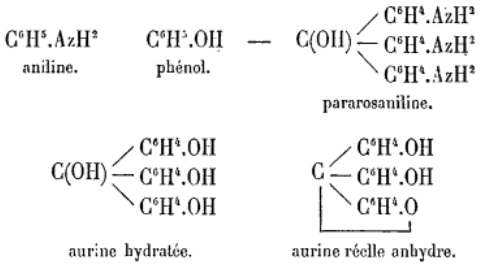
Vert méthyle, vert lumière, vert à l'iode, vert éthyle.

DÉRIVÉS HYDROXYLÉS DU TRIPHÉNYLCARBINOL.

Dans cette catégorie viennent se placer l'aurine, la coralline, les phtaléines.

L'*aurine*, obtenue par l'action de l'acide oxalique sur le phénol en présence de l'acide sulfurique, est à la pararosaniline ce que le phénol est à l'aniline

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

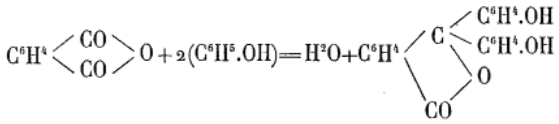


On a pu, du reste, justifier ce rapprochement en passant, au moyen de réactions nettes et régulières, de la pararosaniline à l'aurine et inversement.

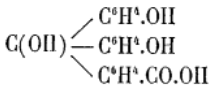
Le *violet de résorcine* (Caro, 1883) représente un dérivé hydroxylé et amidé. Il se forme par l'action de la résorcine sur le chlorure de tétraméthyldiamidobenzophénone.

PHTALÉINES.

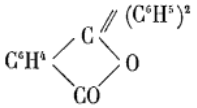
Les phtaléines prennent naissance par l'union de deux molécules d'un phénol (mono, bi ou trihydroxylé) et d'une molécule d'anhydride phtalique, avec perte d'une molécule d'eau. L'action du phénol sur l'anhydride phtalique avec production de phénolphtaléine présente le type le plus simple de ce genre de condensation



La phénolphtaléine doit donc être envisagée comme l'anhydride intérieur du composé

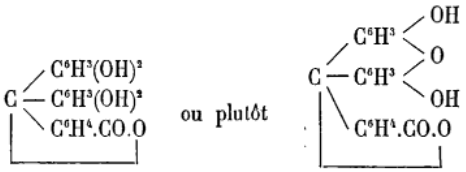


Elle peut aussi être considérée comme le dérivé bihydroxylé de la phtalophénone



obtenue par l'action du chlorure de phtalyle sur la benzine.

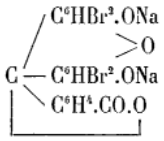
En remplaçant le phénol par la résorcine on obtient la fluorescéine



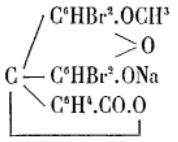
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dont les dérivés de substitution bromés, iodés, nitrés, chlorés, bromés méthylés et éthylés constituent les diverses espèces d'éosines.

Éosine ordinaire A. Sel de soude de la fluorescéine tétrabromée



Méthyléosine ou *primerose*



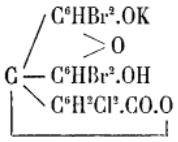
Érythrosine B. Sel de soude de la tétraiodofluorescéine.

Érythrosine G. Sel alcalin de la diiodofluorescéine.

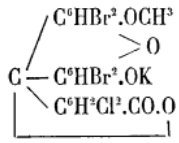
Éosine BN. Sel alcalin de la fluorescéine dibroméedinitrée.

Par l'action de la résorcine sur les acides phtaliques bi et tétrachlorés, on obtient des fluorescéines bi et tétrachlorées dans le phényle phtalique, que l'on peut ensuite tétrabromer ou tétraioder dans les noyaux benziniques de la résorcine, ce qui donne des matières colorantes découvertes et étudiées par Nölting et par Gnehm, et connues sous les noms de :

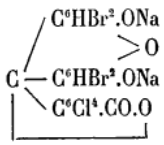
Phloxine P



Cyanosine

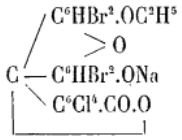


Phloxine TA

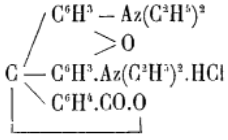


Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

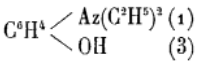
Cyanosine B



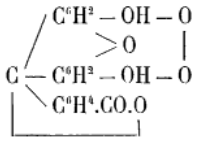
La *Rhodamine* ou *phtaléine du diéthylmétamidophénol*



s'obtient en fondant l'anhydride phtalique avec le diéthylmétamidophénol

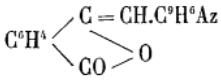


La *galléine,* qui rappelle sous plus d'un rapport les matières colorantes des bois rouges, est le double anhydride intérieur de la phtaléine du pyrogallol



En perdant encore une molécule d'eau sous l'influence de l'acide sulfurique, elle se change en céruléine verte, insoluble, mais formant avec les bisulfites alcalins des combinaisons solubles et susceptibles d'applications.

La quinaldine ou méthylquinoléine $CH^3.C^9H^6Az$, chauffée avec de l'anhydride phtalique et du chlorure de zinc, se condense avec perte d'eau sous forme de jaune de quinoléine



soluble dans l'alcool. Le sel de soude du dérivé disulfoné du jaune de quinoléine constitue un colorant jaune soluble dans l'eau.

MATIÈRES COLORANTES ANTHRACÉNIQUES.

Depuis 1870, l'anthracène a été le point de départ de la préparation d'un grand nombre de matières colorantes remarquables par l'éclat et la solidité des teintes qu'elles fournissent en s'unissant aux oxydes métalliques. Les deux plus importantes sont iden-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tiques avec les pigments de la garance employée depuis un temps immémorial dans la teinture des tissus de coton et de laine.

Les colorants anthracéniques se rattachent directement par leur constitution à l'anthraquinone

$$C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C^6H^4.$$

dont ils représentent des dérivés hydroxylés.

On sait que c'est aux travaux de Graebe et Liebermann que l'industrie est redevable de la découverte de la synthèse de l'alizarine. Les premiers, ils montrèrent que le pigment de la garance, chauffé avec de la poudre de zinc, fournit de l'anthracène; que, par conséquent, ce dernier corps représente le carbure fondamental auquel se rattache l'alizarine. On savait de plus, depuis les travaux de Dumas et de Laurent, que l'anthracène ($C^{14}H^{10}$) donne par oxydation de l'oxyanthracène ($C^{14}H^8O^2$) ou anthraquinone. La composition de l'alizarine étant représentée par la formule $C^{14}H^8O^4$, il ne restait plus qu'à utiliser les méthodes connues et à introduire dans l'anthraquinone des groupes hydroxyles à la place de l'hydrogène. Graebe et Liebermann arrivèrent très vite à ce résultat et réalisèrent en 1868 la synthèse de l'alizarine.

Les travaux scientifiques auxquels cette importante découverte donna lieu ne tardèrent pas à fixer la constitution de l'anthracène, de l'anthraquinone, et à faire connaître une foule de dérivés de ces deux corps. Les plus intéressants au point de vue pratique sont les dérivés hydroxylés de l'anthraquinone.

L'anthracène ayant la constitution

$$C^6H^4 \begin{matrix} (1)-CH-(1) \\ \quad\quad | \\ (2)-CH-(2) \end{matrix} C^6H^4.$$

l'anthraquinone est

$$C^6H^4 \begin{matrix} (1)-CO-(1) \\ (2)-CO-(2) \end{matrix} C^6H^4.$$

Les dérivés hydroxylés s'obtiennent facilement par la fusion avec la potasse ou la soude des dérivés bromés ou sulfonés de l'anthraquinone.

Br ou le groupe SO^3H, fixé dans la molécule $C^{14}H^8O^2$ et occupant la place de l'hydrogène, est remplacé par OH

$$-Br + K.OH = -OH + BrK$$
$$-SO^3K + K.OH = -OH + SO^3K^2.$$

Cette réaction simple et normale se complique fréquemment d'une oxydation subséquente qui convertit en hydroxyle un atome d'hydrogène voisin du groupe hydroxyle substitué à Br ou à SO^3H

$$C^{14}H^7O^2.OH + O = C^{14}H^6O^2 : (OH)^2.$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'oxydation se produit pendant la fusion avec l'alcali, soit par décomposition d'une molécule d'eau (dans ce cas, il se dégage de l'hydrogène), soit par absorption de l'oxygène de l'air, soit encore aux dépens d'un oxydant.

Ainsi, par exemple, le dérivé monosulfoné de l'anthraquinone $C^{14}H^{7}O^{2}.SO^{3}H$, fondu avec la soude, se change d'abord en monoxyanthraquinone $C^{14}H^{7}O^{2}.OH$, qu'une oxydation ultérieure transforme en alizarine $C^{14}H^{6}O^{2}.(OH)^{2}$; les dérivés disulfonés de l'anthraquinone donnent au début des dioxyanthraquinones isomères avec l'alizarine, puis finalement des trioxyanthraquinones. La constitution attribuée plus haut à l'anthraquinone permet de prévoir l'existence de nombreux cas d'isoméries pour les dérivés hydroxylés. L'expérience a pleinement confirmé les prévisions théoriques. C'est ainsi que l'on connaît deux monoxyanthraquinones

$$C^{6}H^{4}\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C^{6}H^{3}.OH.$$

Pour l'une, le groupe OH est en position 4 ou 5 (métoxyanthraquinone); pour la seconde, il est en position 3 ou 6 (orthoxyanthraquinone); ce sont les seuls cas possibles.

Quant aux dérivés bihydroxylés, ils sont très nombreux :

1° Les deux groupes OH peuvent être fixés au même noyau benzinique

$$C^{6}H^{4}\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C^{6}H^{2} : (OH)^{2}.$$

Les cas prévus et réalisés sont :

OH OH	OH OH	OH OH	OH OH
6 5	5 3	6 3	5 4
3 4	xanthopurpurine.	chinizarine.	hystazarine.
alizarine.			

2° Les deux groupes OH sont partagés entre les deux noyaux benziniques. Dans cette catégorie se trouvent :

Les acides anthraflavique et isoanthraflavique;

L'anthrarufine

$$\begin{matrix}OH \longleftrightarrow OH \\ 6 \qquad 3\end{matrix}$$

La chrysazine

$$\begin{matrix}OH \longleftrightarrow OH \\ 6 \qquad 6\end{matrix}$$

La métabenzdioxyanthraquinone.

Les dérivés trihydroxylés $C^{14}H^{5}O^{2}(OH)^{3}$ se partagent de même en deux catégories :

a. Les trois groupes OH sont fixés au même noyau benzinique

OH OH OH	OH OH OH
6 4 3	6 5 4
purpurine.	anthragallol ou brun d'anthracène.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

b. Les trois groupes OH sont partagés entre les deux noyaux benziniques



flavopurpurine. isopurpurine.

L'oxypurpurine $C^{14}H^5O^2(OH)^4$, l'anthrachrysone



la rufiopine $C^{14}H^6O^2(OH)^4$, l'acide rufigallique $C^{14}H^2O^2(OH)^6$, ou hexaoxyanthraquinone, complètent la liste des dérivés hydroxylés de l'anthraquinone. Nous signalerons encore la pseudopurpurine, extraite par MM. Schützenberger et Schiffert de la garance d'Alsace et qui, d'après les recherches ultérieures de M. Rosenstiehl, représente un dérivé carboxylé de la purpurine

$$C^{14}H^5O^2 \begin{cases} CO^2H \\ (OH)^3 \end{cases}$$

Ces divers produits ne constituent pas tous des matières colorantes utilisables.

L'alizarine, la purpurine, la flavopurpurine et l'isopurpurine méritent seules de fixer notre attention à ce point de vue.

Les deux premiers corps se trouvent dans la racine de garance sous forme de glucosides facilement dédoublables. La garance et ses dérivés industriels (fleur de garance ou garance lavée, garancine ou garance traitée par les acides minéraux, extraits de garance) leur doivent leurs propriétés tinctoriales. Depuis vingt ans, l'alizarine, la flavopurpurine et l'isopurpurine se préparent au moyen des dérivés sulfonés (monosulfonés et disulfonés) de l'anthraquinone, par saponification au moyen de la potasse ou de la soude à température élevée (180 à 200 degrés), saponification suivie d'une oxydation. D'autre part, M. Félix de Lalande est arrivé à transformer l'alizarine en purpurine par oxydation dans des conditions spéciales. L'industrie est donc, à l'heure qu'il est, complètement affranchie de la culture de la garance et peut tirer les précieux pigments des rubiacées d'un carbure contenu dans le goudron de houille.

On a encore tiré un parti avantageux : de la *nitroalizarine β*

$$C^6H^4 \begin{cases} (1)CO(1) \\ (2)CO(2) \end{cases} C^6H \begin{cases} OH(6) \\ OH(5) \\ AzO^2(4) \end{cases}$$

qui prend naissance par l'action des vapeurs nitreuses sur l'alizarine sèche en poudre;

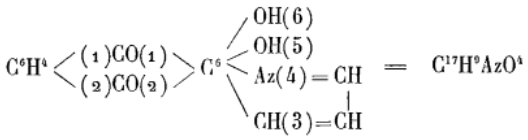
De l'*amidoalizarine* ou marron d'alizarine

$$C^6H^4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} C^6H \begin{cases} OH(6) \\ OH(5) \\ AzH^2(4) \end{cases}$$

obtenu par réduction du corps précédent;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Du *bleu d'alizarine* découvert par M. Maurice Prudhomme et étudié au point de vue de sa fabrication industrielle par Brunck. Cette matière colorante importante, qui permet d'obtenir des nuances bleues très solides, résulte de l'action de la glycérine sur la nitroalizarine, en présence de l'acide sulfurique concentré, à chaud. La réaction génératrice est analogue à celle qui réalise la synthèse de la quinoléine avec un mélange de glycérine, d'acide sulfurique, d'aniline et de nitrobenzine. La constitution de ce bleu est représentée par la formule :



Son insolubilité dans l'eau s'est pendant quelque temps opposée aux tentatives d'utilisation.

On doit à M. Brunck l'intéressante observation que le bleu en pâte humide s'unit au bisulfite de sodium, en formant une combinaison soluble dans l'eau et facilement dédoublable. Cette combinaison

$$C^{17}H^{9}AzO^{4}2SO^{3}NaH$$

est utilisée industriellement pour la teinture et l'impression en bleu d'alizarine.

L'industrie des dérivés colorés de l'anthracène a fait dans l'espace de quelques années des progrès considérables. On peut dire qu'à l'heure qu'il est elle est connue dans tous ses détails. Les rendements ont été amenés à leur valeur presque théorique et obtenus dans les conditions les plus économiques. La fabrication de l'alizarine et de l'isopurpurine est entrée dans le domaine de la grande industrie; par la régularité et la sûreté des transformations accomplies, elle est comparable à la fabrication de la soude.

L'anthragallol (brun d'anthracène), bien que se rattachant par sa constitution à l'anthraquinone, se prépare en chauffant soit un mélange d'acide sulfurique, d'acide gallique et d'acide benzoïque, soit un mélange d'anhydride phtalique, d'acide sulfurique et d'acide gallique.

Le *noir d'alizarine* est étranger à la série de l'anthracène. On désigne sous ce nom la combinaison de la naphtazarine ou dioxynaphtoquinone de Roussin avec du bisulfite de sodium

$$SO^{3}HNa + C^{10}H^{6}O^{2}(OH)^{2}.$$

INDOPHÉNOLS.

Les *indophénols* découverts par MM. Horace Kœchlin et O. Witt forment un groupe de matières colorantes qui se trouvaient représentées dans l'exposition de la maison Durand et Huguenin.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ils prennent naissance dans l'action des quinonechlorimides sur les dérivés de l'aniline.

$$C^6H^4\begin{cases}O\\ \|\\ AzCl\end{cases} + \underset{\text{diméthylaniline.}}{C^6H^5Az(CH^3)^2} = HCl + Az\begin{cases}C^6H^3Az(CH^3)^2\\ C^6H^4.O\end{cases}$$

quinonechlorimide.

On les obtient encore en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline, ou des amines nitrosées analogues, sur les phénols, en solution alcaline :

$$\underset{\text{nitrosodiméthylaniline.}}{AzO.C^6H^4.Az(CH^3)^2} + \underset{\text{naphtol }\alpha.}{C^{10}H^7.OH} = H^2O + Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\ C^{10}H^6.O\end{cases}$$

L'oxydation d'un mélange de paraphénylène diamine et d'un phénol conduit au même but.

Il conviendrait plutôt de donner à ces corps le nom générique d'*indoanilines*. Leur constitution est, en effet, analogue à celle des produits résultant de l'action des quinonechlorimides sur les phénols, corps auxquels Mölhau réserve plus spécialement le nom d'*indophénols* :

$$C^6H^4\begin{cases}O\\ \|\\ AzCl\end{cases} + C^6H^5.OH = CHl + Az\begin{cases}C^6H^4.OH\\ C^6H^4.O\end{cases}$$

Les indophénols de Möhlau ne diffèrent des indoanilines ou indophénols de M. H. Kœchlin que par la substitution du groupe OH au groupe AzR^2. Cette différence correspond à leurs caractères chimiques; tandis que les indophénols vrais (phénoliques) se dissolvent en bleu dans les alcalis, les indoanilines présentent des caractères basiques et sont insolubles dans les alcalis.

Les indoanilines (indophénols de M. H. Kœchlin) donnent, comme nous l'avons déjà dit précédemment, des leucodérivés sous l'influence des agents réducteurs, leucodérivés qui sont solubles dans les alcalis en produisant des liqueurs incolores, susceptibles de bleuir au contact de l'air et de régénérer la matière colorante initiale.

Ils se comportent donc comme l'indigotine; de là, leur mode de fixation et leur emploi dans la cuve mixte de MM. Durand et Huguenin.

L'indophénol blanc du commerce est le sel double d'étain du leucodérivé du bleu dérivé de l'α naphtol

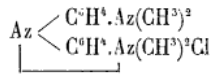
$$AzH\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\ C^{10}H^6.OH\end{cases}$$

A ces corps se rattachent les *indoamines* obtenues en traitant les nitrosodialkylanilines par des anilines ou en oxydant un mélange d'une paraphénylène diamine et d'une aniline :

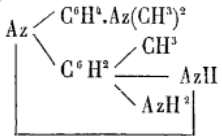
$$C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\ AzH^2\end{cases} + C^6H^5.AzH^2 + O^2 = \underset{\text{bleu de phénylène.}}{Az\begin{cases}C^6H^4.AzH^2\\ C^6H^4.AzH\end{cases}} + 2H^2O.$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le vert de diméthylphénylène de Bindschädler représente le chlorure d'un dérivé tétraméthylé du bleu de phénylène



Le bleu de toluylène a une constitution analogue

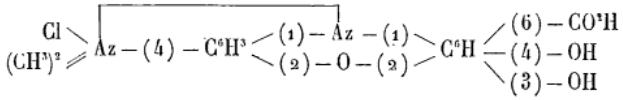


Il résulte de l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la toluylène diamine.

OXAZINES.

Dans ce groupe viennent se ranger la *gallocyanine* de M. Horace Kœchlin, le *prune* de Kern et Sandoz, le *bleu de naphtylène* ou *bleu de Meldola,* la *muscarine,* de MM. Durand et Huguenin, le *bleu du Nil,* de Reissig.

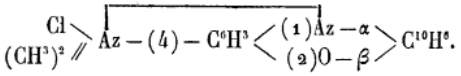
La gallocyanine dont la constitution et la composition sont représentées par la formule



se forme par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique ou le tanin (anhydride de l'acide gallique). Cette matière colorante est livrée au commerce sous forme d'une pâte gris verdâtre; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en bleu violet; elle se dissout en rouge violacé dans les alcalis caustiques et teint les fibres mordancées au chrome en bleu violacé.

Le *prune,* de Kern et Sandoz, représente l'éther méthylique de la gallocyanine, le groupe CO^2H étant remplacé par le groupe $CO^2.CH^3$. Il se prépare par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'éther méthylgallique.

Dans le bleu de Meldola, l'acide gallique est remplacé par du naphtol β. La composition et la constitution de ce colorant répondent à la formule



Il est soluble en bleu violet dans l'eau et teint le coton mordancé au tanin et à l'émétique en bleu indigo.

La *muscarine* de Durand-Huguenin et d'Annaheim prend naissance par l'action du

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'α dioxynaphtaline. Elle est constituée d'après la formule

$$\begin{matrix}Cl\\(CH^3)^2\end{matrix}\!\!>\!\!=\!\!Az-(4)-C^6H^3\!<\!\begin{matrix}(1)-Az-\alpha\\(2)-O-\beta\end{matrix}\!>C^{10}H^5(\beta)OH.$$

Elle est soluble en bleu violet dans l'eau bouillante et teint en bleu le coton mordancé au tanin et à l'émétique.

Pour obtenir le *bleu de Nil* on fait réagir le chlorhydrate de nitrosodiméthylmétamidophénol sur l'α naphtylamine.

Formule :

$$\begin{matrix}Cl\\(CH^3)^2\end{matrix}\!\!>\!\!=\!\!Az-(4)-C^6H^3\!<\!\begin{matrix}(1)-Az-\alpha\\(2)-O-\beta\end{matrix}\!>C^{10}H^5(\alpha)AzH^2.$$

Le sulfate livré au commerce se présente sous forme d'une poudre cristalline vert bronzé, soluble dans l'eau chaude; il teint directement en bleu la soie et la laine, ainsi que le coton mordancé au tanin et à l'émétique.

MATIÈRES COLORANTES THIONÉES OU SULFURÉES.

La découverte de ces matières colorantes remonte à 1876; elle est due à M. Ch. Lauth. Leur constitution a été établie par les travaux de Bernthsen qui les rattacha à la thiodiphénylamine.

Le violet Lauth ou thionine prend naissance par l'action successive de l'hydrogène sulfuré et d'un oxydant (perchlorure de fer) sur une solution de chlorhydrate de paraphénylène diamine.

Le chlorhydrate de la base sulfurée ainsi formée est soluble dans l'eau chaude avec une teinte violette; il a pour formule

$$Az\!\!<\!\!\begin{matrix}C^6H^3-AzH^2\\S\\C^6H^3-AzH^2Cl\end{matrix}$$

ou

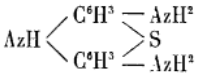
$$\begin{matrix}Cl\\H^2\end{matrix}\!\!>\!\!=\!\!Az-(4)-C^6H^3\!<\!\begin{matrix}(1)-Az-(1)\\(2)-S-(2)\end{matrix}\!>C^6H^3(4)AzH^2.$$

C'est donc une véritable thiazine qui ne diffère des oxazines que par la substitution de S à O. On l'obtient aussi en transformant la diphénylamine en thiodiphénylamine.

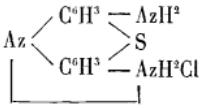
$$AzH\!<\!\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} + S^2 = SH^2 + AzH\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\!>S.$$

La thiodiphénylamine fournit par nitration et réduction ultérieure des groupes AzO^2 le composé

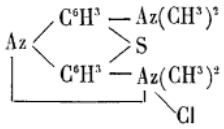
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



qui n'est autre que la leucobase du violet Lauth dont le chlorhydrate est



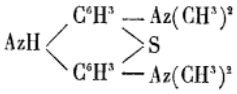
Le bleu de méthylène offre au point de vue pratique une plus grande importance que la matière colorante précédente. D'après sa composition, son mode de formation et l'ensemble de ses caractères, on peut l'envisager comme le dérivé tétraméthylé du violet Lauth. Son chlorhydrate, qui est le produit commercial, a pour formule :



Pour le préparer, on traite par l'hydrogène sulfuré une solution aqueuse de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline. Il se forme d'abord de la paramidodiméthylaniline

$$AzH^2 - C^6H^4Az(CH^3)^2$$

qui, par l'action ultérieure de l'hydrogène sulfuré, est convertie en leucobase du bleu méthylène

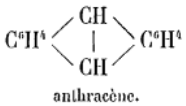


Celle-ci est à son tour transformée par oxydation, au moyen du perchlorure de fer, en bleu de méthylène.

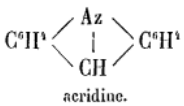
Le bleu de méthylène teint en bleu le coton mordancé.

AZINES. — EURHODINES.

Les azines sont des composés azotés construits d'après le type de l'anthracène et de l'acridine



anthracène.



acridine.

Les deux groupes CH ou le groupe unique CH, trivalents, seraient remplacés par de l'azote. La phénazine

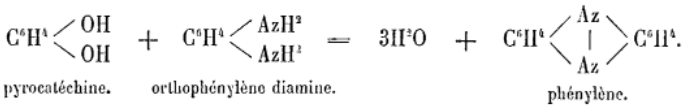
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



représente la forme la plus simple de cette série.

Les phénazines prennent naissance par la condensation des phénylènediamines ortho avec les phénols bihydroxylés ortho.

Exemple :



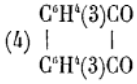
pyrocatéchine. orthophénylène diamine. phénylène.

On peut remplacer dans cette réaction les phénols bihydroxylés ortho par des α diacétones ou des orthoquinones

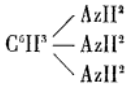


naphtaquinone 1, 2.

Les *eurhodines*, découvertes par M. O. Witt, sont des matières colorantes que l'on peut envisager comme des dérivés amidés des azines. Ainsi, par l'action de la phénanthraquinone

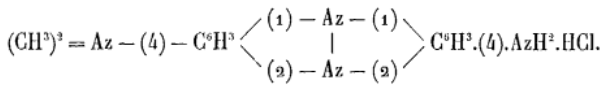


sur le triamidobenzol 1, 2, 4

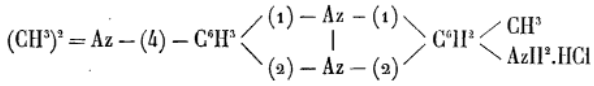


on obtient l'amidophénanthraphénazine.

Le *violet neutre* de O. Witt se forme par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la métaphénylène diamine. Sa composition est représentée par la formule



Le *rouge neutre*



se forme de même en remplaçant la métaphénylène diamine par la métatoluylène diamine.

Ces matières colorantes teignent en rouge plus ou moins violacé le coton mordancé au tanin et à l'émétique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

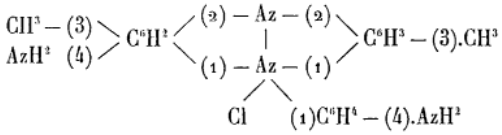
SAFRANINES.

Ce groupe comprend un certain nombre de matières colorantes contenant, comme les azines, le groupement



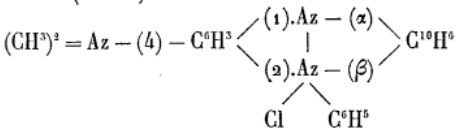
groupement dans lequel un des azotes fonctionnerait comme élément pentavalent, susceptible de fixer encore deux unités chimiques.

La safranine la plus anciennement connue, découverte en 1863 par Perkin comme produit d'oxydation de la mauvéine (violet Perkin), aurait une constitution représentée par la formule



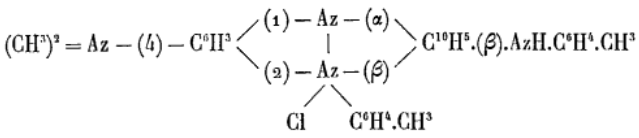
Elle est soluble en rouge dans l'eau et teint en rouge le coton mordancé au tanin et à l'émétique.

Le *bleu neutre* de O. Witt (1882)

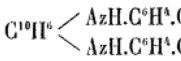


se forme par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la phénylnaphtylamine.

Le *bleu de Bâle* de Durand et Huguenin



prend naissance par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la ditolylnaphtylène diamine

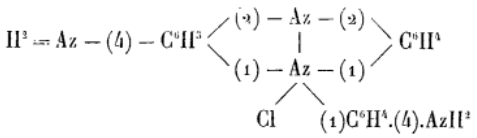


Il teint en bleu le coton mordancé au tanin et à l'émétique.

La *phénosafranine* de O. Witt a été préparée en oxydant un mélange de 1 molécule de paraphénylène diamine et de 2 molécules d'aniline

IMPRIMERIE NATIONALE

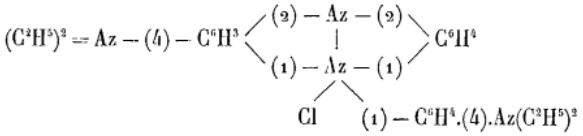
Droits réservés au Cnam et à ses partenaires



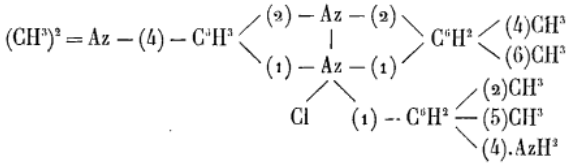
Elle teint en rouge le coton mordancé au tanin et à l'émétique.

Citons encore :

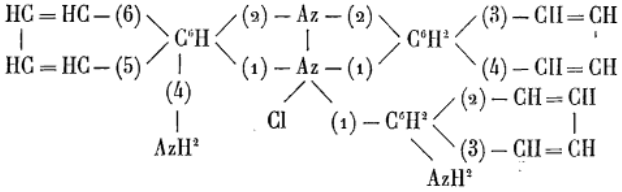
L'*améthyste* de Nietzki, produit par l'oxydation de : 1 molécule de diéthylparaphénylène diamine, 1 molécule de diéthylaniline, 1 molécule d'aniline



La *giroflée* de Durand et Huguenin, produite par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur un mélange de chlorhydrates de métaxylidine et de paraxylidine



Le *rouge de Magdala* (Schiendt), formé par l'action de l'α amidoazonaphtaline sur l'α naphtylamine



Il teint la soie en bain de savon brisé et lui communique des nuances rose-tendre fluorescentes.

La *mauvéine*, dont le sulfate se forme par l'oxydation d'un mélange d'aniline et de toluidine et constitue le violet Perkin (1856), rentre par sa constitution dans cette classe de composés.

INDULINES.

On désigne sous le nom d'*induline* une matière colorante noir-bleuté insoluble dans l'eau, soluble en bleu violet dans l'alcool, dont la composition est représentée par la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

formule $C^{18}H^{15}Az^3$ et qui résulterait de la condensation de 3 molécules d'aniline C^6H^7Az avec perte de 6 atomes d'hydrogène. Le chlorhydrate a pour formule $C^{18}H^{15}Az^3.HCl$.

On peut convertir l'induline en dérivé sulfoné dont le sel de soude est soluble en bleu dans l'eau.

L'induline ou bleu Coupier a été obtenue par ce fabricant en chauffant un mélange d'aniline, de chlorhydrate d'aniline, de nitrobenzine et de copeaux de fer ou de cuivre, à 180 degrés.

Caro la prépare par l'action du chlorhydrate d'aniline sur l'amidoazobenzol

$$C^6H^5.Az = Az - C^6H^4.AzH^2 + ClH.AzH^2.C^6H^5 = ClH.AzH^3 + C^{18}H^{15}Az^3.$$

En chauffant l'induline $C^{18}H^{15}Az^3$ avec de l'aniline pendant plus ou moins longtemps, on obtient des dérivés phénylés d'une nuance plus bleue

$$C^{18}H^{15}Az^3 + 2(C^6H^7Az) = C^{30}H^{23}Az^3 + 2AzH^3.$$
$$C^{18}H^{15}Az^3 + 3(C^6H^7Az) = C^{36}H^{27}Az^3 + 3AzH^3.$$

Le *noir d'aniline* de Lightfoot ne se prépare guère que sur tissu, en oxydant dans des conditions convenables, en présence de la fibre, le chlorhydrate d'aniline. Il se rattache aux indulines par sa constitution et son mode de formation. Sa composition est représentée par la formule $C^{24}H^{20}Az^4$. On a donc

$$4(C^6H^7Az) + O^4 = 4H^2O + C^{24}H^{20}Az^4.$$

MATIÈRES COLORANTES DIVERSES.

Bleu fluorescent ou *bleu de résorcine* de Weselsky ($C^{18}H^7Br^6Az^3O^5$). Il a été obtenu par l'action du brome sur une solution de diazorésorufine dans le carbonate de potassium.

Bleu de résorcine ou *lackmoide* $C^{12}H^9AzO^4$ (?). Obtenu en chauffant la résorcine avec du nitrite de sodium.

II

MATIÈRES TINCTORIALES ORGANIQUES NATURELLES.

EXTRAITS COLORANTS DIVERS.

Les matières tinctoriales naturelles fournies par le règne végétal et, dans certains cas particuliers, par l'organisme animal (pourpre des anciens, murexide, cochenille), formèrent jusqu'en 1856 la base essentielle des produits utilisés pour la coloration des fibres et des tissus. L'industrie des produits tinctoriaux ne faisait guère que puiser dans les richesses de la nature vivante, et se contentait d'extraire des plantes et des animaux les produits colorés ou colorables utiles, à les séparer des parties ligneuses,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

gommeuses, sucrées et autres qui les accompagnent en proportions dominantes, et qui ne jouent aucun rôle dans les opérations de la teinture. En d'autres termes, on se préoccupait surtout de livrer à la consommation, à l'état de pureté plus ou moins avancée, et sous une forme appropriée à leurs applications, les produits réellement utiles.

La découverte d'un monde inconnu jusqu'alors de colorants artificiels, embrassant toutes les régions du spectre, remarquables par leur éclat, leur richesse et leur pureté de nuances, a successivement battu en brèche le domaine des matières colorantes naturelles.

L'alizarine artificielle a presque complètement fait disparaître la culture de la garance et la fabrication des extraits de garance. La cochenille, le carthame, les bois rouges et leurs extraits, l'orseille perdent presque entièrement leur raison d'être en face des nombreux produits rouges, roses, violets, marrons, bleus, préparés avec les carbures du goudron.

Dans ce désastre, quelques préparations ont seules conservé une importance relative, grâce à la solidité des nuances fournies, grâce aussi à leur prix de revient, leur permettant de lutter avec leurs succédanés artificiels. Tels sont l'indigo, le bois de campêche et ses extraits, la quercition, le bois jaune, les matières riches en tanin (sumac, noix de Galles, Quebracho). L'orseille également, bien qu'entamée, n'est pas encore détrônée complètement.

Les fabricants d'extraits de bois et de matières colorantes artificielles se trouvent donc engagés actuellement, et depuis longtemps, dans une véritable lutte pour l'existence. Leurs adversaires ne sont pas des concurrents combattant avec des armes égales et de même portée; ce sont des ennemis redoutables, à ressources multiples et variées, ressources qui vont constamment en augmentant. On peut prévoir que fatalement, dans cette lutte disproportionnée, l'un des adversaires tuera l'autre.

Aussi n'est-ce que grâce à des efforts sérieux et à des progrès constants, dont l'Exposition de 1889 a donné la preuve, et grâce aux transformations subies que l'industrie des bois colorants a pu se maintenir et continuer à occuper un rang distingué.

La France était représentée avantageusement au point de vue des extraits et des colorants naturels par les expositions de diverses maisons importantes, la plupart très anciennes :

La maison Charles Meissonier, représentée par les *héritiers* de Charles Meissonier, à Saint-Denis;

La maison E. Cöez et Cie, à Saint-Denis;

La maison L. Marquet, à Paris;

La maison Sordes, Huillard et Cie, ancienne maison Paul Gondolo, à Suresnes et au Havre;

La maison Guinon-Picard, à Saint-Fons;

La maison E. Dubosc, au Havre;

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La maison Pommier et Compagnie, à Gennevilliers;

La maison Kaulek, à Puteaux.

La maison Camille Arnoud, à Saint-Ouen-l'Aumône.

Pour l'étranger nous mentionnerons :

1° L'exposition de la Société anonyme belge de produits chimiques;

2° L'exposition de MM. E. Chesnay et Cie, à Santa Teresa (Nicaragua);

3° L'exposition de la maison Kuenemann, Baudet et Cie, ancienne maison Gabriel Meissonier, à Saint-Pétersbourg.

4° Le Salvador, le Paraguay, le Guatémala, le Mexique, le Nicaragua, le Brésil, la Colombie, le Costa Rica, le Vénézuéla, la Martinique, le Cambodge, ont envoyé divers colorants naturels, indigo, cochenille, quebracho, curcuma, extraits divers.

Après ce rapide aperçu, nous reviendrons sur les expositions qui ont plus particulièrement fixé l'attention du jury.

La fabrication des extraits de bois colorants repose sur des principes relativement simples : les bûches convenablement divisées, on enlève les principes colorants au ligneux au moyen d'un dissolvant approprié, généralement de l'eau agissant à une température plus ou moins élevée. Le liquide très étendu (petites eaux) subit ensuite une concentration qui l'amène à l'état d'extrait liquide marquant un degré déterminé à l'aréomètre; ou bien l'on pousse l'évaporation à siccité pour obtenir les extraits secs.

L'épuisement du bois peut s'effectuer par un lavage méthodique à l'eau chaude, en opérant dans des vases ouverts, ou sous pression.

Quant à l'évaporation, elle est obtenue à l'air libre au moyen d'appareils disposés de façon à augmenter autant que possible les surfaces d'évaporation, au moyen de serpentins ou de disques tournants, plongeant en partie dans le liquide, et dans l'intérieur desquels on fait circuler de la vapeur ou de l'eau chaude.

L'évaporation sous pression réduite, dans des appareils à double ou à triple effet, offre des avantages sérieux; elle permet une concentration rapide, sans trop grande élévation de température et à l'abri de l'oxygène de l'air. Ces conditions sont les plus favorables pour conserver aux matières colorantes leur pureté et leur fraîcheur.

Suivant les cas on introduit dans les petites eaux, pendant la concentration, divers produits chimiques destinés à maintenir les produits colorants en solution, à empêcher leur altération, à précipiter certains corps étrangers et nuisibles à la pureté des tons.

Ajoutons que pour pouvoir lutter avec les fabriques qui traitent les bois colorants sur les lieux de récolte et économisent par là les frais de transport des bois, les industriels d'Europe ont été forcément amenés à perfectionner leur outillage et à exercer une surveillance incessante et une stricte économie.

C'est grâce à ces perfectionnements que les extraits de campêche qui se vendaient, en 1862, 225 à 230 francs les 100 kilogrmmes, ont pu être abaissés à 90 francs.

Aussi l'importation des bois de teinture au Havre s'est-elle élevée de 15,000 à 85,000 tonnes et plus.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La maison E. Dubosc, au Havre et à Mühlgraben-Riga (Russie), en travaillait à elle seule 47,870 tonnes en 1888.

M. E. Dubosc découvrit en 1872 les propriétés tannantes du bois de quebracho colorado, originaire de la Plata, et fut le promoteur de l'application de ce produit à la teinture et à la tannerie.

Les bonnes qualités de bois de quebracho colorado renferment de 16 à 20 p. 100 de tanin pur. L'extrait de quebracho rend le tannage plus rapide et plus facile à diriger. Les tanneurs de France et d'Allemagne commencent à en apprécier les avantages.

On emploie aussi le bois moulu dans une très large mesure, ce qui permet de maintenir le prix du tan à un taux modéré.

Les importations s'élèvent aujourd'hui à 25,000 tonnes par an.

On doit encore aux recherches de M. Dubosc l'utilisation dans le même but du bois de *Bahiaronde* ou de Bahia Honda, qui pousse en très grande abondance dans l'Amérique et spécialement à Haïti.

Ce bois est très riche en tanin excellent (26 à 28 p. 100), et son prix n'est que de 60 francs la tonne au Havre; ses propriétés sont supérieures à celles du quebracho comme tannant et comme couleur pour le cuir.

Les nombres suivants donneront une idée de l'importance de la fabrique de M. E. Dubosc, au Havre :

Surface de chauffe	1,850 mètres carrés.
Force motrice	800 chevaux.
Bois employés annuellement	32,000,000 kilogr.
Production	6,000,000 francs.

La maison Charles Meissonier fut fondée il y a soixante ans (1829), par M. Ch. Meissonier, que l'on doit envisager comme le créateur de l'industrie des extraits de bois. Depuis ce moment, elle n'a cessé d'occuper une place très honorable et de suivre les progrès incessants réalisés en en provoquant très souvent elle-même.

Les produits qu'elle a exposés en 1889 sont les suivants :

A. Extraits de campêche divers :

Fleur de campêche ou extrait de campêche à 30 degrés pour teinture en gris du coton, donnant des nuances plus solides et plus brillantes que les extraits ordinaires;

Extraits de campêche pour teinture;

Extraits pour impression et encres, clarifiés à basse température et dépouillés de leurs résines;

Extraits secs, obtenus par évaporation dans le vide.

B. Extraits de Cuba liquides, clarifiés pour l'impression :

Extraits de Cuba pour teinture, en pâte non clarifiée,

Extraits secs, obtenus par l'évaporation dans le vide des extraits liquides clarifiés.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

C. Dérivés du quercitron :

Extraits liquides concentrés;

Extraits secs;

Chryséine ou *quercétine industrielle* pour teinture et impression.

D. Les extraits de fustet, de graine de Perse, d'épine-vinette offrent tous des nuances très pures et très vives, qualités dues aux soins apportés dans le choix des matières premières et par divers perfectionnements dans les procédés d'extraction.

E. Les extraits de sumac ordinaires et décolorés. L'extrait de sumac décoloré est très employé pour la charge de la soie destinée à la teinture des couleurs claires.

F. Extraits d'orseille.

La maison Meissonier a été la première à fabriquer l'extrait d'orseille.

Au lieu de soumettre la totalité du lichen à l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque pour y développer l'orcéine et ses analogues, bases de la couleur connue sous le nom d'*orseille*, M. C. Meissonier, appliquant les brevets de M. Frézon, montra qu'il était plus avantageux d'isoler d'abord et de séparer du tissu végétal les acides colorables (acides lecanorique, orsellique, etc.), surtout déposés à la surface du lichen; de soumettre ensuite ces acides à des actions chimiques susceptibles de les transformer en orcine et ensuite en orcéine.

Les dérivés colorants des lichens exposés sont :

L'*orcéine*, produit commercial en poudre;

L'*orseille concentrée* sous forme de pâte épaisse, débarrassée des matières mucilagineuses entrées en dissolution pendant le traitement des lichens pour isoler la matière colorable;

L'*orseille liquide;*

L'*orseille pour impressions.*

La maison Meissonier s'est fait remarquer pendant longtemps par la beauté, la richesse et la constance de composition de ses extraits de garance, représentant, sous forme de pâte à 10, 15 ou 20 p. 100, un mélange très divisé d'alizarine et de purpurine presque pures et exemptes de matières résineuses. Cet extrait, très estimé par les fabricants de toiles peintes, servait presque exclusivement pour l'impression directe des couleurs solides dites *de garance*. La découverte de l'alizarine artificielle a, depuis, diminué son importance; cependant, quelques fabricants le préfèrent encore en raison de la nature des nuances qu'il fournit.

L'exposition de M. Meissonier se faisait en outre remarquer par quelques beaux échantillons de matières colorantes pures et de matières secondaires formées dans le traitement des matières premières tinctoriales. Ces spécimens, d'un intérêt plutôt scientifique que théorique, avaient été préparés par les soins de M. Gundelach, chimiste de la maison.

En voici l'énumération :

Orcine et érythrite cristallisées

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Hématoxyline pure;
Berbérine et chlorhydrate de berbérine;
Quercétine;
Alizarine, purpurine cristallisées.

La maison L. Marquet, ancienne maison A. Huillard aîné, à Paris, a été fondée en 1828. Elle s'occupe spécialement des produits colorants et colorables dérivés des lichens à orseille et de la fabrication du carmin d'indigo.

Sous l'habile direction de M. Jourdin, son chimiste, qui s'occupe de la fabrication depuis vingt-cinq ans, elle a introduit de sérieux perfectionnements dans la préparation des extraits d'orseille et du carmin d'indigo.

Parmi les dérivés des lichens, outre les extraits d'orseille violets et rouges, le cudbear, l'orseille simple et double, on remarque de très beaux spécimens d'acide érythrique, d'érythrite, d'orcine, d'orcéine, et particulièrement un *extrait sec* d'orseille dont l'aspect physique est absolument analogue à celui des couleurs d'aniline sèches, pur et complètement soluble dans l'eau, ainsi que dans les liquides acides ou alcalins; c'est un produit industriel entièrement nouveau. Les carmins d'indigo purs et l'indigotine pure de la maison Marquet méritent également d'être mentionnés. M. Jourdin a avantageusement modifié l'ancien procédé de fabrication du carmin d'indigo en substituant à l'indigo brut et impur du commerce l'indigotine purifiée par réduction et réoxydation, qui se dissout beaucoup plus régulièrement et plus complètement dans l'acide sulfurique fumant.

Maison Sordes, Huillard et Cie (ancienne maison Paul Gondolo), Suresnes et le Havre. Fondée en 1870.

Cette maison, dont le chiffre d'affaires est de 4 à 5 millions par an, s'occupe de l'extraction des bois de teinture, de la fabrication des laques pour impression et papiers peints, de l'extrait tannique.

Les matières premières traitées sont : le campêche, les bois jaunes, les bois rouges, le quercitron, le sumac, l'épine-vinette, le châtaignier, le fustel, les graines de Perse. Leur consommation s'élève à 70 tonnes par jour.

L'usine possède, comme produit breveté, l'extrait tannique décoloré, dont l'emploi tend à se développer en tannerie.

Maison Pommier et Cie, à Gennevilliers. Fondée en 1835.

L'industrie de cette maison consiste essentiellement dans la fabrication des matières colorantes, de mordants pour teinture, etc.

Elle expose, entre autres produits intéressants :

Divers produits d'orseille pour teinture et impressions sur étoffes (orseille en pâte, extrait d'orseille, laque d'orseille pour parme, carmin d'orseille, cudbear; ces deux derniers produits sont très riches et très concentrés);

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Divers dérivés de l'indigo : sulfate d'indigo, indigotine pure, carmin d'indigo extra-soluble;

Des laques de fustet, de quercitron, de cuba, de graines de Perse, de cochenille, de gaude (M. Pommier a le premier fabriqué et introduit dans la consommation les laques);

Divers dérivés de la cochenille : carmin de cochenille, cochenille ammoniacale.

La fabrication du carmin de cochenille est une des opérations les plus délicates de l'industrie des colorants naturels.

Maison Adolphe Kaulek, à Puteaux.

Fondée en 1835 par M. Panay, reprise en 1872 par M. Kaulek. Son chiffre d'affaires s'élève aujourd'hui à 1,500,000 francs. Elle emploie 100 chevaux pour la force motrice et 300 chevaux-vapeur pour l'évaporation.

Les produits fabriqués sont des extraits et des laques pour teinture, impressions et tannage, extrait de sumac décoloré.

La moitié des produits fabriqués sont enlevés par l'exportation.

Maison E. Coëz et Cie, à Saint-Denis.

Fondée en 1851. En 1878, l'usine fonctionnait avec 500 chevaux-vapeur, 110 ouvriers, et faisait 3 millions d'affaires. Depuis, les chiffres de production et d'affaires ont encore augmenté.

Les produits fabriqués et exposés sont :

Des extraits de campêche Haïti et Laguna à 30 degrés, de bois jaune Cuba, de quercitron, de fustet, de graine de Perse, de Fernambouc, de Japon, de Lima, de Sainte-Marthe, de sumac, de dividivi, d'épine-vinette, de châtaignier, de noix de Galles, de gaude, de cachou;

Des laques de campêche, bois jaune Cuba, fustet, Fernambouc, gaude, quercitron, graine de Perse, cochenille jaune-ponceau et groseille;

Du carmin de rocou, de la flavéine en pâte.

Maison Camille Arnoux, à Saint-Ouen-l'Aumône (Seine-et-Oise).

En fait de matières colorantes, la maison Arnoux ne s'occupe que de la fabrication du carmin pur de cochenille dit *n° 40*.

La production de ce produit, commencée en 1874, est actuellement de 3,000 kilogrammes par an (30 à 40 kilogrammes par jour).

Avant 1878, l'Allemagne fabriquait de grandes quantités de carmin exporté partout, même en France. Par suite du perfectionnement des procédés dus à M. C. Arnoux, le prix de revient a été abaissé et les produits français peuvent lutter avec ceux d'Allemagne.

La Société anonyme belge de produits chimiques, à Bruxelles, a exposé des extraits

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

solides et liquides de bois de campêche du Mexique et de Haïti, du bois jaune Nicaragua, ainsi que des types de ces bois varlopés et en bûches.

La production moyenne de l'année correspond au chiffre de 1,200,000 francs.

D'après les renseignements fournis au jury, cette fabrique est unique en Belgique, très bien montée, et représente une maison de premier ordre.

Maison E. Chernay et Cie, fabrique d'extraits secs colorants et tannants de Santa Teresa (Nicaragua).

L'usine, commencée en 1882, n'est entrée en production qu'en 1885. Située à proximité des lieux de culture des matières premières, elle se trouve dans des conditions très favorables. Sa production annuelle est d'environ 250,000 kilogrammes d'extrait sec, représentant le traitement de 2,400 à 3,000 tonnes de bois. De là une économie sérieuse dans les frais de transport.

M. Enrico Pagani (Asuncine, Paraguay) expose des extraits de quebracho.

Maison Kuenemann, Baudet et Cie, à Saint-Pétersbourg.

A été fondée vers 1844 par Gabriel Meissonier, qui succéda à son père Charles dans la direction de l'usine de Saint-Denis. Les produits exposés sont similaires de ceux exposés par la maison Ch. Meissonier, de Saint-Denis.

Les procédés de fabrication sont analogues et ce que nous avons dit de l'une peut s'appliquer à l'autre.

Indigo. — Un grand nombre d'échantillons d'indigo ont été soumis à l'examen du jury. On sait que l'indigo se fabrique sur place en laissant macérer avec de l'eau les feuilles et les tiges de l'indigotier (*Indigofera tinctoria*) cultivé dans divers pays à climat chaud. La matière colorable constituée par une espèce de glucoside entre en dissolution et se précipite ensuite à la suite d'une oxydation à l'air, sous forme de flocons bleus foncés qui, recueillis et séchés, constituent le produit commercial. La qualité de l'indigo dépend de sa richesse en indigotine pure et de la nature des matières étrangères qui l'accompagnent; elle varie avec les conditions de culture et les soins apportés dans le traitement.

L'indigo est utilisé tel quel en teinture, ou bien on lui fait subir une purification, un raffinage. La fabrication des acides sulfindigotiques (dérivés sulfonés de l'indigotine et des carmins d'indigo, sulfindigotates de soude) en consomme aussi une certaine quantité.

On est arrivé depuis quinze ans environ, grâce aux beaux travaux de Bayer, à reproduire synthétiquement l'indigotine en partant des dérivés du goudron de houille.

Cette découverte importante et déjà relativement ancienne n'a pas encore amené la substitution de l'indigotine artificielle à l'indigotine naturelle, comme cela s'est produit pour l'alizarine anthracénique et la racine de garance.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Jusqu'à présent, en effet, la fabrication de l'indigotine artificielle, possible théoriquement et même industriellement, est enrayée par une question de prix de revient qui laisse encore le produit naturel à l'abri de la concurrence.

Malgré cela, nous pensons qu'il y a quelque intérêt à donner ici un aperçu de l'état actuel de la question touchant l'obtention de l'indigo de synthèse.

RÉSUMÉ DES MÉTHODES PERMETTANT D'ARRIVER À LA SYNTHÈSE DE L'INDIGO.

La composition et le poids moléculaire de l'indigotine sont représentés par la formule

$$C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}.$$

L'hydrogène naissant fourni par les réducteurs alcalins la convertit en une matière blanche de formule

$$C^{16}H^{12}Az^{2}O^{2},$$

soluble dans les alcalis et dont les solutions s'oxydent très rapidement à l'air en reproduisant l'indigotine bleue, insoluble.

C'est sur ce fait que sont fondées la plupart des méthodes au moyen desquelles on fixe l'indigotine sur fibres et tissus.

Les réducteurs les plus employés pour monter les cuves d'indigo réduit sont l'hydrate ferreux et la chaux, l'hydrosulfite de soude et la chaux hydratée, la glucose en solution alcaline, la glucose et les ferments butyriques ou autres analogues, le stannite de soude, le zinc en poudre en présence d'un alcali ou de chaux hydratée.

L'indigotine se rattache à la série aromatique comme l'a établi depuis longtemps la formation, à ses dépens, d'aniline, d'acide orthomidobenzoïque, d'acide nitrosalicylique.

Oxydée par l'acide azotique, elle se convertit aisément en un composé cristallisable, soluble dans l'eau chaude, rouge orangé, dont la composition est représentée par la formule $C^{8}H^{5}AzO^{2}$, formule qui correspond également à son poids moléculaire.

On a donc

$$C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2} + O^{2} = 2(C^{8}H^{5}AzO^{2}).$$

La molécule en C^{16} se dédouble nettement en deux molécules égales en C^{8}, d'où il résulte que l'indigotine doit être envisagée comme le résultat de la condensation de deux molécules identiques en C^{8}.

Par réduction, au moyen de réducteurs appropriés (amalgame de sodium, zinc en poudre) l'isatine se convertit d'abord en dioxindol $C^{8}H^{7}AzO^{2}$, en fixant H^{2}; puis en oxindol $C^{8}H^{7}AzO$, le dioxindol perdant O; enfin en indol $C^{8}H^{7}Az$ par une seconde élimination d'oxygène.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'indol qu'on a pu former par d'autres voies doit être envisagé comme le noyau fondamental de l'indigotine.

L'isatine	$C^8H^5AzO^2$
Le dioxindol	$C^8H^7AzO^2$
L'oxindol	C^8H^7AzO
L'indol	C^8H^7Az

forment une série bien caractérisée de corps voisins.

On a pu réaliser les synthèses de l'indol, de l'oxindol, de l'isatine, passer de l'oxindol à l'isatine et enfin revenir de l'isatine à l'indigotine, et par suite effectuer par cette voie la synthèse de la matière colorante de l'indigo, si précieuse à cause de sa grande solidité.

Nous indiquerons rapidement les voies suivies à cet effet.

On a obtenu l'indol synthétiquement en réduisant par le zinc et l'ammoniaque l'aldéhyde de l'acide phénylacétique orthonitré :

$$C^6H^4\begin{cases}(1)CH^2.COH\\(2)AzO^2\end{cases} + H^6 = 2H^2O + C^6H^4\begin{cases}(1)CH^2.COH\\(2)AzH^2\end{cases}$$

Le composé orthoamidé ainsi formé perd aussitôt une molécule d'eau et devient

$$C^6H^4\begin{cases}(1)CH\\(2)AzH\end{cases}\!\!>CH \qquad \text{(indol).}$$

Le chlorostyrol orthoamidé

$$C^6H^4\begin{cases}(1)CH:CHCl\\(2)AzH^2\end{cases}$$

traité par une solution alcoolique de soude perd ClH et se change en indol, qui doit être envisagé comme l'anhydride intérieur de l'alcool vinylique phénylé et orthoamidé

$$C^6H^4\begin{cases}CH:CH\\AzH\end{cases}>$$

L'oxindol représente l'anhydride intérieur de l'acide orthoamidophénylacétique. En effet, le chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$ produit par l'action directe du chlore sur la vapeur de toluène est converti par l'action du cyanure de potassium en cyanure de benzyle

$$C^6H^5.CH^2Cl + CAzK = C^6H^5.CH^2.CAz + ClK.$$

L'hydratation du cyanure de benzyle le convertit en acide phénylacétique

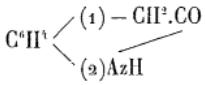
$$C^6H^5.CH^2.CAz + 2H^2O = C^6H^5.CH^2.CO.OH + AzH^3.$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Par nitration directe, on transforme l'acide phénylacétique en un mélange d'acides ortho, méta et paranitrés. Si, après avoir isolé l'acide orthonitré qui seul se prête à la transformation en oxindol, on réduit celui-ci, on a, par la réaction normale, l'acide orthoamidophénylacétique

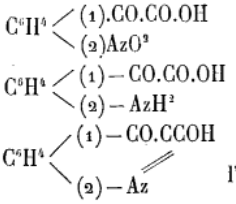


Ce dernier, en raison de la position ortho des groupes — $CH^2.CO.OH$, et — AzH^2, ne peut exister en liberté et se déshydrate aussitôt pour donner l'oxindol



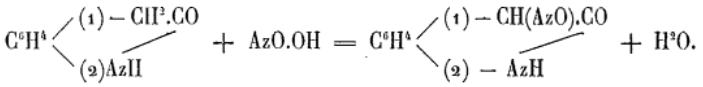
La même série de réactions peut être effectuée en prenant comme point de départ le chlorure de benzoïle au lieu du chlorure de benzyle. On a successivement :

$C^6H^5.CO.OH$ (acide benzoïque synthétique.)
$C^6H^5.CO.Cl$
$C^6H^5.CO.CAz$
$C^6H^5.CO.CO.OH$

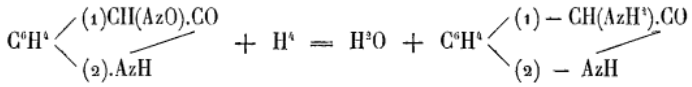


(isatine ou anhydride intérieur de l'acide orthamidophénylglyoxylique.)

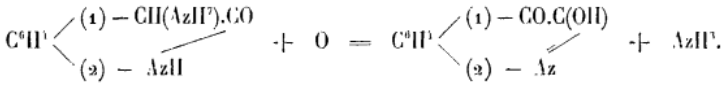
L'oxindol a pu être transformé en isatine en faisant réagir sur lui l'acide nitreux, ce qui donne le nitrosooxindol



Le nitrosooxindol se change en amidooxindol



Enfin, par oxydation de ce dernier au moyen du perchlorure de fer, on arrive à l'isatine



Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Retour de l'isatine à l'indigotine.

L'isatine, traitée par le perchlorure de phosphore, donne le chlorure d'isatine

$$C^8H^5AzO^2 + PhCl^5 = PhCl^3O + ClH + C^8H^4AzOCl.$$

Le chlorure d'isatine, réduit par le zinc et l'acide acétique, se change en indigotine

$$(C^8H^4AzOCl + H^2)^2 = 2ClH + (C^8H^5AzO).$$

La réduction est, comme on le voit, accompagnée d'une condensation de deux molécules en une seule.

La synthèse de l'indigotine a été réalisée par d'autres voies que nous passerons rapidement en revue.

L'acide cinnamique ($C^6H^5.CH:CH.CO.OH$), que l'on peut former synthétiquement par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acétate de sodium, en présence d'un déshydratant (anhydride acétique)

$$\underset{\text{aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5.CHO} + \underset{\text{acétate de sodium.}}{CH^3.CO.ONa} = H^2O + \underset{\text{cinnamate de soude.}}{C^6H^5.CH:CH.CO.ONa}$$

est converti par l'acide nitrique fumant en acides ortho, para et métanitrés

$$C^6H^4 \begin{cases} CH:CH.CO.OH \\ AzO^2 \end{cases}$$

Après séparation de l'acide orthonitré, qui seul peut conduire au but cherché, on fixe sur lui une molécule de brome par simple addition et on a

$$C^6H^4 \begin{cases} (1).CHBr.CHBr.CO.OH \\ (2)AzO^2 \end{cases}$$

Ce dérivé, traité par un alcali, perd deux molécules d'acide bromhydrique et se change en acide orthonitrophénylpropiolique

$$C^6H^4 \begin{cases} (1).C \equiv C.CO.OH \\ (2)AzO^2 \end{cases}$$

A partir de ce moment, on peut suivre plusieurs chemins. Nous indiquerons d'abord celui qui donne l'idée la plus nette de la structure de l'indigotine.

L'acide orthonitrophénylpropiolique, bouilli avec de l'eau, perd de l'acide carbonique et se transforme en phénylacétylène orthonitré

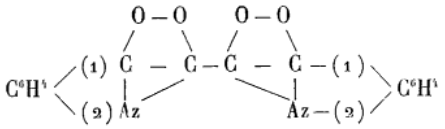
$$C^6H^4 \begin{cases} (1).C \equiv C.CO.OH \\ (2).AzO^2 \end{cases} = CO^2 + C^6H^4 \begin{cases} (1).C \equiv CH \\ (2).AzO^2 \end{cases}$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Par une oxydation ménagée de ce phénylacétylène orthonitré, on forme, avec condensation de deux molécules, le diacétylène diphénylé et diorthonitré

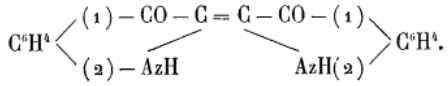
$$C^6H^4\begin{cases}(1).C\equiv CH\\(2).AzO^2\end{cases} + \begin{matrix}CH\equiv C-(1)\\AzO^2.(2)\end{matrix}\rangle C^6H^4 + O$$
$$= H^2O + C^6H^4\begin{cases}(1).C\equiv C-C\equiv C-(1)\\(2)AzO^2 \qquad\qquad AzO^2.(2)\end{cases}\rangle C^6H^4.$$

Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, le diorthonitrodiphényldiacétylène subit une transposition moléculaire interne sans perte d'éléments, par suite de laquelle l'oxygène des groupes nitroxyles passe sur les atomes de carbone acétyléniques (—C≡C—). Il se forme un nouveau composé isomère du précédent, dont la composition est représentée par la formule



et auquel on a donné le nom de *diisatogène*.

Il ne reste maintenant plus qu'à réduire le diisatogène au moyen d'un réducteur convenable pour lui enlever O^2, y fixer H^2 et pour le changer intégralement en indigotine



Cette synthèse permet de se rendre très facilement compte de la production de l'indigotine par réduction alcaline (glucose et soude) de l'acide orthonitrophénylpropiolique. Les divers phénomènes que nous avons pu isoler les uns des autres dans les réactions précédentes se produisent simultanément : départ de CO^2, condensation de deux molécules en C^8 en une en C^{16}, transposition de l'oxygène des groupes AzO^2 et enfin réduction.

On peut, en effet, réaliser des impressions bleu-indigo sur tissu en imprimant un mélange d'acide orthonitrophénylpropiolique, d'alcali et de glucose, et en soumettant ensuite au vaporisage.

Il nous reste à parler d'un dernier procédé très intéressant de synthèse de l'indigotine. Un mélange d'aldéhyde benzoïque orthonitré et d'acétone ou d'acide pyruvique, étant chauffé en présence d'un alcali ou d'hydrate de baryte en solution aqueuse, donne naissance en peu de temps à la précipitation de flocons bleus d'indigotine.

Sous l'influence de l'alcali, il se produit d'abord une condensation des deux corps, aldéhyde orthonitré et acétone ou acide pyruvique

$$C^6H^4\begin{cases}(1).CHO\\(2)AzO^2\end{cases} + \underset{\text{acétone.}}{CH^3.CO.CH^3} = H^2O + C^6H^4\begin{cases}(1).CH=CH.CO.CH^3\\(2)AzO^2\end{cases}$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ou

$$C^6H^4\begin{cases}(1).CHO\\(2)AzO^2\end{cases} + \underset{\text{acide pyruvique.}}{CH^3.CO.CO.OH} = H^2O + C^6H^4\begin{cases}(1).CH=CH.CO.CO.OH\\(2)AzO^2\end{cases}$$

L'un ou l'autre de ces deux corps se dédouble aussitôt : le premier en C^8H^5AzO (une demi-molécule d'indigotine qui se soude à une autre demi-molécule) et en acide acétique $CH^3.CO.OH$; le second en C^8H^5AzO et en acide oxalique

$$\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Tout récemment on a obtenu l'indigotine en fondant avec de la potasse caustique l'acétanilide bromée et en laissant oxyder à l'air la solution alcaline du produit de la réaction.

Le phénylglycocolle ($C^6H^5.AzH.CH^2.CO^2H$) fondu avec de la potasse fournit également de l'indigotine.

L'étude de ces importantes et délicates réactions est due en grande partie aux efforts persévérants de M. Bayer, qui est parvenu, après dix ans d'efforts, à résoudre un des problèmes les plus ardus de la chimie organique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ENCRES D'IMPRIMERIE, CIRAGES

ET PRODUITS DIVERS

RAPPORT

PAR

M. CH. LORILLEUX

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ENCRES D'IMPRIMERIE.

Cette industrie est assez complexe. Elle comprend la fabrication des noirs et des couleurs propres à l'impression, celle des vernis gras, ou plutôt des huiles siccatives cuites, avec lesquelles les matières colorantes doivent être malaxées, broyées à la consistance voulue, et enfin de tous les produits chimiques accessoires dont on fait usage pour la typographie, la lithographie, la taille-douce, etc.

Les encres d'imprimerie sont un mélange, aussi intime que possible, de colorant et de vernis gras. Le colorant est tenu en suspension et non dissous dans le vernis, mais il doit s'y trouver dans un état de division extrême : sans cela l'impression n'aurait ni régularité, ni netteté, ni vigueur.

Il y a trois choses à considérer dans la fabrication des encres d'imprimerie : les vernis, les matières colorantes et le broyage.

L'huile siccative employée à la confection des vernis gras est l'huile de lin, débarrassée par la clarification de toutes les matières albuminoïdes qu'elle contient. Cette clarification, d'où dépend en partie la qualité du produit, n'a pu encore être obtenue chimiquement d'une façon satisfaisante. Un choix judicieux des huiles, choix dans lequel l'expérience seule guide le fabricant, et surtout l'action du temps, sont jusqu'à présent ce qu'il y a de mieux. Les huiles fraîches, emmagasinées dans de vastes réservoirs maintenus à une température constante, attendent environ pendant deux ans le moment où elles seront dans les conditions voulues pour être transformées par la cuisson en vernis gras.

La cuisson de ces huiles, pour les amener au degré de viscosité voulu sans dénaturer leurs propriétés, est une opération des plus délicates. La température, élevée graduellement, doit être maintenue régulière dans toute la masse pendant un temps qui varie, suivant le produit à obtenir, entre vingt-quatre et cinquante-six heures, et l'huile de lin, ainsi chauffée, devient un corps aussi dangereux que les huiles minérales les plus inflammables.

Suivant le degré de cuisson qu'on leur a fait subir, cuisson qui détermine chez elles un changement d'état moléculaire, les huiles cuites sont classées en différentes catégories : vernis faible, vernis moyen, vernis fort et vernis extra-fort.

Le vernis gras, l'huile de lin cuite, est falsifié souvent par l'adjonction de résine et d'huile de résine; mais les fabricants sérieux ne tolèrent ces adjuvants que pour la fabrication des encres à bas prix, des encres à journaux par exemple, dont on exige une dessiccation pour ainsi dire instantanée.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Pour la teinture et l'impression sur étoffes, il suffit qu'une matière colorante soit soluble dans un liquide quelconque pour qu'on puisse en tenter l'emploi. Tel n'est pas le cas dans la fabrication des encres d'imprimerie. Les matières colorantes doivent se présenter sous une forme, une texture, permettant de les réduire en particules impalpables et de les associer, dans cet état de division extrême, aux vernis gras; elles ne doivent pas teindre, mais couvrir. Les noirs de fumée et les couleurs d'origine minérale : oxydes, sulfures, etc., sont dans ce cas. On y ramène les autres en les transformant en laques.

La fabrication des noirs de fumée, qui, en principe, consiste à brûler des corps carburés en présence d'un minimum d'oxygène, constitue à elle seule une véritable industrie. Le choix des matières à brûler, le mode de combustion et la façon dont celle-ci doit être conduite sont autant d'études à faire pour arriver à un bon résultat.

Obtenir du noir n'est rien. La difficulté est de l'obtenir dans un grand état de ténuité, aussi pur que possible, d'une belle nuance, s'alliant bien aux vernis gras et conservant son brillant. On trouve rarement et surtout très irrégulièrement dans le commerce des noirs réunissant ces qualités, aussi les principaux fabricants d'encre d'imprimerie ont-ils pris le parti de les préparer eux-mêmes.

L'usine type que nous possédons en France est aux portes de Paris, c'est celle de Nanterre. Les matières premières sont brûlées directement ou transformées en gaz très carburés et dont la combustion s'opère à l'aide d'appareils spéciaux. D'immenses bâtiments servent de chambres de condensation aux fumées. Le noir recueilli, qui est toujours plus ou moins chargé de matières goudronneuses, est ensuite calciné, à une ou plusieurs reprises, en vases clos, dans des fours à réverbère de grandes dimensions, ou traité chimiquement suivant la nature du produit à obtenir. Ce dernier est dénommé *noir lavé*.

On fabrique aussi des noirs d'os, dits *noirs d'ivoire*, et d'autres qu'on n'utilise pas pour les encres d'imprimerie.

L'emploi des couleurs, jadis fort restreint dans l'imprimerie, a pris dans tous les pays, en France surtout, une grande extension depuis quelques années. La chromolithographie et la chromotypographie ont fait de grands progrès et mis à la mode les impressions polychromes. Elles doivent ces progrès surtout aux recherches et aux efforts qu'ont faits les fabricants pour leur procurer des encres d'un emploi facile et se prêtant à toutes les fantaisies des coloristes. En 1878, les travaux polychromes étaient encore spécialisés par quelques maisons d'imprimerie importantes. Aujourd'hui, on en fait un peu partout.

Toutes les couleurs ne peuvent pas être indifféremment utilisées à la fabrication des encres; elles doivent réunir plusieurs conditions, dont les principales sont de posséder une grande richesse en principes colorants, de pouvoir être divisées pour ainsi dire à l'infini par le broyage, et de se combiner facilement avec le vernis gras sans modifier d'une façon nuisible ses propriétés. Dans l'encre, chaque molécule du principe colorant

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

doit être enrobée par le vernis; ce dernier, en s'oxydant à l'air, en séchant, protège cette molécule dont elle assure l'adhérence sur le papier.

Les couleurs végétales et la nombreuse série de celles que l'industrie moderne a su tirer de quelques hydrocarbures ne répondaient pas à ces conditions. Les fabricants ont dû s'ingénier à produire des laques spéciales dont on a pu voir de très beaux échantillons dans les vitrines des maisons Ch. Lorilleux et Cie et Lefranc et Cie. Le grand écueil, dans l'utilisation des couleurs tirées des hydrocarbures, était le peu de solidité de nombre d'entre elles, qui s'atténuent et disparaissent même après une exposition plus ou moins prolongée à la lumière. Sur ce point, la fabrication a fait de réels progrès, mais elle n'a pas dit son dernier mot.

Les encres d'imprimerie pour la typographie sont livrées aux imprimeurs telles qu'elles doivent être employées. Celles pour la lithographie et la taille-douce sont au contraire livrées compactes, et l'imprimeur les ramène, par l'adjonction de vernis gras, au degré de viscosité voulu pour le travail qu'il doit exécuter.

La consommation des encres d'imprimerie est considérable. Comme on imprime chaque jour davantage, elle est en voie continuelle d'accroissement. On a imprimé en France, pendant l'année 1889, le chiffre respectable de 14,849 ouvrages de librairie et près de 6,000 partitions de musique, soit 25 p. 100 de plus qu'en 1878, et dans tous les pays la proportion est sensiblement la même. Mais la grosse consommation d'encre est faite par la presse.

Un journal du format des grands quotidiens de Paris consomme une moyenne de 700 grammes d'encre par chaque millier d'exemplaires. Or, en France, on a publié en 1888, chiffre officiel, 6,682 journaux, dont quelques-uns ont un tirage considérable. Nous avons un autre chiffre officiel, celui du relevé des postes de l'Allemagne pour l'année 1889, relevé qui constate la circulation, dans ce pays, de 9,757 périodiques, dont 6,878 en langue allemande; sur ces 6,878 périodiques, 5,939 sont classés comme journaux allemands, les 939 autres sont imprimés dans les contrées limitrophes.

D'après les statistiques privées, les États-Unis de l'Amérique du Nord comptent environ 12,500 périodiques; l'Angleterre, plus de 4,000; l'Autriche-Hongrie, environ 3,000; l'Italie et l'Espagne, 1,500 chacune; la Russie, un millier; la Hollande, environ 300; la Suisse, 450; la Belgique, environ 900; le Canada et l'Australie, chacun 700; l'Asie plus de 3,000, etc.

On peut juger, d'après ces quelques chiffres, de la quantité de noir de fumée, d'encre d'imprimerie qu'il faut produire pour suffire aux exigences toujours croissantes du journalisme.

La fabrication industrielle des encres d'imprimerie ne date que des premières années de ce siècle et a pris naissance en France. Aujourd'hui, les affaires auxquelles elle donne lieu se chiffrent par millions.

Elle a été créée à Paris, en 1818, par Pierre Lorilleux, alors attaché à l'Impri-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

merie nationale, et la maison qu'il a fondée, dont l'importance a continuellement augmenté, est restée à la tête de cette industrie dans le monde entier. Cette maison possède des fabriques en France, en Italie et en Espagne; elle a des dépôts ou des représentants dans tous les pays où l'on imprime; ses produits sont appréciés partout et sa notoriété à l'étranger est un succès pour l'industrie française.

Son chef actuel a été appelé à faire partie du jury de la classe 45; elle se trouve de fait hors concours. Mais la part qu'elle ne cesse de prendre, par ses travaux spéciaux, soit en créant des produits nouveaux, soit en perfectionnant les résultats acquis, aux progrès que réalisent chaque jour les différentes branches de l'imprimerie, lui assigne une place dans ce rapport.

Son usine de Nanterre est non seulement la mieux agencée, mais encore la plus importante de France, sinon d'Europe, pour la production des noirs de fumée. Les procédés les plus perfectionnés y sont mis en œuvre pour traiter les huiles lourdes, les résines, les huiles de résine, etc. Les différentes qualités de noir y sont obtenues avec une précision toute mathématique.

Dans son usine modèle de Puteaux sont réunis : la fabrication et la préparation des couleurs; la fabrication des encres; celle des vernis et des produits accessoires dont l'imprimerie fait usage; celle des pâtes à rouleaux; de vastes magasins, toujours approvisionnés de matières premières et de produits fabriqués, et enfin une fonderie de rouleaux d'imprimerie qui alimente la plupart des typographies parisiennes et de la banlieue de Paris. Cet ensemble industriel est complété par de spacieux laboratoires de chimie et une imprimerie outillée pour l'étude de tous les procédés, à quelque branche des arts graphiques qu'ils appartiennent.

Les usines succursales d'Italie (Dergano, près de Milan) et d'Espagne (Badalona, aux portes de Barcelone) sont installées sur le modèle de celles de France, dont elles reçoivent les matières premières que les tarifs douaniers permettent d'exporter.

Nulle part comme en France, l'industrie des encres d'imprimerie ne possède, groupé, un ensemble aussi complet, dont les produits s'imposent partout par leur qualité, et nous sommes heureux de le signaler.

La maison A. Lefranc et C^ie^, à laquelle le jury a décerné un grand prix, ne fabrique des encres d'imprimerie que depuis l'année 1848. Elle a fait de cette branche d'industrie une annexe de son importante fabrique de couleurs fines et de vernis si justement réputée. C'est une maison des plus honorables, fabriquant bien, les encres de couleur surtout. Malgré l'activité de la concurrence étrangère, elle a su se maintenir dans la bonne situation qu'elle avait acquise en 1878.

Sa riche collection de laques de garance, ses jaunes de chrome dits *de Spooner* et ses vernis ont été particulièrement remarqués.

L'industrie des encres d'imprimerie comprend aussi, comme nous l'avons dit, un certain nombre de produits accessoires, dont les uns, comme les encres pour relieurs, les encres d'impression communicatives, celles pour l'impression des papiers-valeurs et

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pour l'impression des photographies par les procédés dits *phototypiques*, et enfin les encres à tampon, sont de son ressort direct.

La mode est, depuis quelques années, aux reliures de fantaisie, agrémentées d'impressions brillantes en noir ou en couleur. Les relieurs habiles tirent d'excellents effets de ce nouveau procédé d'ornementation, pour lequel on a recours, soit à des machines à imprimer spéciales, soit aux presses à balancier, lorsqu'il s'agit d'obtenir des empreintes en relief. Suivant la nature du travail, la composition de ces encres diffère, mais toutes doivent être très siccatives, sécher sinon instantanément, du moins très rapidement.

Les encres pour relieurs de fabrication française sont fort appréciées et trouvent un important débouché à l'étranger, en Allemagne surtout.

En ce qui concerne les encres d'imprimerie pouvant donner des copies à la presse à copier, nous constaterons que leur emploi se répand de plus en plus. Ces encres sont composées de corps solubles dans l'eau et doués d'un pouvoir colorant considérable, ce qui permet d'obtenir plusieurs copies d'une même feuille imprimée, et cela en même temps que la copie des annotations manuscrites qu'on y a ajoutées à l'encre communicative ordinaire. L'attention des fabricants s'est portée sur la conservation indéfinie de leur sensibilité.

L'impression des papiers-valeurs : billets de banque, titres fiduciaires, chèques, mandats, etc., présente à notre époque un intérêt considérable. Avec les procédés dont disposent aujourd'hui la chimie et les arts graphiques, falsifier ou contrefaire un titre imprimé au moyen des encres ordinaires serait un jeu pour les faussaires. On a dû songer à protéger cette forme de la fortune publique contre leurs tentatives.

Les fabricants d'encre, et nous devons citer en première ligne nos grandes maisons françaises, dont les recherches incessantes ont produit des résultats pratiques remarquables, ont dû étudier des compositions d'encres d'impression antiphotogéniques, dont on ne puisse ni faire changer la nuance, ni opérer le report lithographique. D'autre part, il a fallu obtenir, pour l'impression des chèques, des mandats et des titres où figurent des mentions manuscrites, des encres sensibles aux mêmes réactifs que les encres à écrire et cela pour rendre impossible toute adultération.

Ces résultats, si importants pour le monde des affaires, sont aujourd'hui chose acquise.

L'impression des photographies par les procédés dits *phototypiques* se fait à l'aide de planches d'une grande finesse et surtout d'une grande délicatesse. L'image photographique est développée sur une couche mince de gélatine, qui supporterait difficilement le contact des encres à imprimer ordinaires. Le problème à résoudre consistait à imprimer avec le minimum d'encre possible, afin d'éviter les empâtements des finesses de l'image, tout en rendant à leur valeur les parties vigoureuses, et à se tenir en garde contre les arrachements, les déchirements de la pellicule de gélatine. On y est arrivé en fabriquant des encres spéciales, dans lesquelles les matières colorantes pos-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sèdent le maximum d'intensité, et le vernis gras employé est aussi peu *tirant* que possible.

Ce mode d'impression artistique, qui caractérise la phototypie, était resté pendant longtemps entre les mains de quelques rares spécialistes; aujourd'hui, il est de pratique industrielle courante, résultat dû, en grande partie aux travaux des fabricants d'encre.

L'encre à tampons est plutôt un article de bureau qu'un article d'imprimerie; cependant elle se rattache à cette dernière catégorie par les produits qui la composent. Il n'y a pas bien des années, l'encre à tampons n'était qu'un mélange plus ou moins stable d'une matière colorante et d'une huile quelconque, mélange qui encrassait promptement les timbres et souillait les papiers sur lesquels on apposait ces timbres. L'invention des timbres en caoutchouc a nécessité la composition de nouvelles encres dont l'huile fut exclue. Les fabricants ont abandonné leurs anciens errements, et nous devons à cela nos encres à tampon nouvelles, à base de glycérine, dont les couleurs vives et fraîches sèchent instantanément sur le papier.

Nous ne citerons que pour mémoire les produits spéciaux qu'utilise, mais en quantités peu importantes, la lithographie.

Les principaux de ces produits sont les crayons et les encres pour dessinateurs et écrivains lithographes, l'encre autographique, les encres pour report, et diverses mixtures dont la vitrine de l'ancienne maison Lemercier présentait une collection complète. La confection de tous ces produits repose sur une série de tours de main et ne constitue pas, à vrai dire, une fabrication industrielle : on opère aujourd'hui comme il y a trente ans et plus, et ce sont les mêmes matières premières que l'on met en œuvre.

Il n'en est pas de même des rouleaux d'imprimerie, c'est-à-dire des cylindres dont le rôle consiste, dans les machines à imprimer, à étendre l'encre en couche régulière sur les planches.

Pendant plus de deux cent cinquante ans, les imprimeurs encrèrent leurs planches avec les balles, sortes de tampons recouverts de peau de chien. Senefelder, l'inventeur de la lithographie, leur substitua, en 1808, pour sa nouvelle invention, les cylindres en bois garnis de cuir de veau, et le constructeur des premières machines à imprimer, König, suivit, en 1814, l'exemple de Senefelder. Le cylindre garni de cuir est toujours employé en lithographie.

En 1819, le docteur Gannal eut l'idée d'y substituer, pour la typographie, une composition élastique qu'il obtint en ajoutant à de la colle forte une certaine quantité de mélasse. Suivant les proportions du mélange, cette composition est plus ou moins résistante; coulée à chaud dans des moules, elle en prend, en se figeant par le refroidissement, toutes les formes. L'invention du docteur Gannal a été le point de départ des progrès de l'impression mécanique, qui ont tant émerveillé aux deux dernières expositions.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dans la composition du docteur Gannal, la rigidité de la colle forte est modifiée par la mélasse, qui communique au mélange une propriété très importante pour l'impression, celle d'attirer, de retenir l'encre en excès, en ne laissant sur les planches que la quantité nécessaire pour garnir les traits. On l'utilise encore aujourd'hui, concurremment avec les produits nouveaux que l'industrie a dû créer dans le même ordre d'idées, pour répondre à la vitesse de production toujours croissante qu'on demande aux machines. Ces produits nouveaux n'ont pas seulement figuré en échantillons à l'Exposition, on les utilisait sur toutes les machines typographiques qui fonctionnaient dans la classe 58, machines dont les rouleaux avaient été fondus dans les usines de la maison Ch. Lorilleux et C^ie^.

A l'Exposition de 1878, un inventeur anglais, M. Lanham, avait présenté des rouleaux en caoutchouc d'une texture spéciale. Cette innovation n'a pas abouti à une application industrielle suivie, les résultats qu'elle permettait d'obtenir n'étant pas suffisants. Cette idée est reprise aujourd'hui sur des bases nouvelles, en restreignant l'emploi du caoutchouc préparé à des usages spéciaux, où la vitesse vertigineuse de certaines machines met trop promptement hors de service les compositions les plus résistantes à base de gélatine.

La durée des rouleaux d'imprimerie est fort variable : elle dépend du genre de travail qu'on leur demande et des soins qu'on prend pour leur entretien. Lorsqu'ils sont hors d'usage, on procède à leur refonte, en y ajoutant généralement de la composition neuve. A Paris, où le nombre des machines typographiques dépasse un millier, la fabrication des rouleaux neufs et la refonte font l'objet d'une branche d'industrie connexe à celle de la fabrication des encres.

Les fabricants étrangers d'encres et de produits pour l'imprimerie ont fait défaut à notre Exposition, ce qui ne nous a malheureusement pas permis d'établir de comparaisons.

Nos principaux concurrents sont les Allemands. Or, en présence des résultats que nous avons obtenus à l'exportation, nous sommes fondés à affirmer non seulement le maintien, mais encore le développement de notre situation commerciale.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

CIRAGES ET PRODUITS DIVERS.

Le cirage est un enduit qu'on applique sur le cuir, non seulement pour le teindre et lui donner un certain brillant, mais surtout pour en conserver la souplesse.

On peut classer les cirages en deux catégories : ceux qui sont en pâte plus ou moins solide, et ceux qui présentent un certain degré de fluidité. Les cirages français sont les types des premiers; les cirages anglais, ceux de la *Nubian Manufacturing C°*, par exemple, sont les types des seconds, parmi lesquels on peut aussi comprendre les noirs liquides pour harnais et les vernis pour la chaussure.

Le noir d'os, dit *noir d'ivoire*, le noir de fumée, et même le noir minéral obtenu par la calcination en vase clos de certains schistes (schistes de Menat entre autres), sont les principes colorants qu'on malaxe avec des matières sucrées, miel, mélasse et glucose, et des corps gras. Telle est, en principe, la base de la fabrication des cirages en pâte. Chaque fabricant y ajoute divers ingrédients pour maintenir le mélange à l'état pâteux, lui donner un certain degré d'onctuosité, ou en faciliter l'étendage sur le cuir.

Les noirs liquides sont le plus souvent de véritables encres à base de sels de fer, auxquelles on ajoute un épaississant. Les vernis pour chaussures sont très siccatifs pour la plupart et tiennent en suspension un excès du corps colorant. Ces vernis doivent conserver, secs, une grande souplesse et ne pas se fendiller; les gerçures se produisent au détriment de la solidité du cuir, qu'elles mettent à nu par places en déchirant les couches extérieures.

Au nombre des matières que les fabricants ajoutent aux mélanges de noirs, on peut citer l'acide sulfurique, le vinaigre, la glycérine et d'autres substances très actives dont l'action peut être désastreuse sur le cuir lorsque leur dosage n'a pas été effectué d'une façon scrupuleuse. Des trois corps que nous venons de citer, la glycérine, qui semblerait le plus inoffensif, auquel on serait plutôt tenté d'attribuer une action heureuse, est peut-être le plus pernicieux, celui dont l'emploi demande le plus de circonspection. La glycérine détruit l'effet du tannage; elle ne durcit pas le cuir comme le fait un léger excès d'acide, mais elle le désagrège. Cet inconvénient grave a déjà été signalé par l'honorable rapporteur de la classe des produits chimiques à l'Exposition de 1878.

A côté des cirages prennent place les graisses composites, mélanges de graisses, de résines et d'huiles, ou de graisses et d'huiles seulement, préconisées pour assouplir le cuir et le défendre contre l'action de l'humidité; et enfin les vernis à base de caoutchouc ou de gutta-percha employés pour l'imperméabiliser. Les dissolvants de ces substances gommo-résineuses ont un effet quelque peu analogue à celui de la glycérine,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

effet sur lequel nous attirons l'attention des fabricants. D'autre part, les graisses minérales neutres, les vaselines, tendent à remplacer les graisses composites en présentant sur ces dernières des avantages dont il y a lieu de tenir compte.

Un cirage d'excellente qualité n'est pas chose courante; si la fabrication ne semble pas, au premier abord, présenter de grandes difficultés, elle exige au fond non seulement de l'expérience et du discernement dans le choix des matières premières et l'adoption de telle ou telle formule, mais aussi des manipulations conduites avec les soins les plus méticuleux. Nous avons cité quelques-uns des corps qu'on ajoute aux colorants et aux agglutinants; si leur répartition dans la masse n'est pas complète, le produit devient nocif, brûle et détruit au lieu de protéger.

L'énorme consommation que l'on fait dans le monde entier d'enduits pour le cuir et surtout pour la chaussure, consommation qu'on ne peut guère évaluer, a été le point de départ d'une industrie aujourd'hui aussi importante que florissante, et la prodigalité apparente du jury est amplement justifiée par le nombre des maisons françaises et des maisons étrangères représentées à l'Exposition de 1889.

On fabrique, bon an mal an, plus de 30 millions de kilogrammes de cirages en Europe, et l'industrie française peut revendiquer les deux tiers de cette fabrication qu'elle a créée, du reste, au commencement de ce siècle. Les marques françaises Dubois, puis Jacquand, ont été les premières connues, et Rive-de-Gier, puis Lyon, les premiers centres de cette industrie qui, aujourd'hui, fait vivre de nombreux ouvriers et alimente des fabriques de toutes classes.

La Société générale des cirages français, qui réunit les plus anciennes marques connues, est, par l'importance de ses usines, à la tête de cette branche industrielle. Ses fabriques sont : en France, à Lyon, à Saint-Ouen et dans le Morbihan; en Espagne, à Santander, en Allemagne, à Stettin; en Russie, à Moscou et à Odessa. Sa production annuelle de cirages en pâte varie entre 10 et 12 millions de kilogrammes. Elle a réuni à ses établissements les forges d'Hennebont, qui lui fournissent journellement les 20,000 à 25,000 kilogrammes de tôle mince nécessaires à la confection des millions de boîtes dans lesquelles elle débite ses produits. Ces tôles sont étamées, imprimées et façonnées dans les usines mêmes où elles sont utilisées.

C'est, on le voit, toute une organisation industrielle spéciale et puissante, dont le jury, soucieux du développement de l'industrie française et de son rayonnement à l'étranger, aurait eu à tenir le plus grand compte, si la Société générale des cirages français, exposant dans la classe 41 les produits de ses établissements d'Hennebont, ne s'était trouvée de ce fait hors concours.

L'un de ses administrateurs, M. Jules Trottier, directeur des forges, a été appelé, en effet, à faire partie du jury.

La médaille d'or a été attribuée à la maison Veuve Charles Leroy, de Paris. Cette maison, qui possède la marque bien connue Th. Marcerou, date de 1836. La régularité et l'excellence de sa fabrication la mettent aux premiers rangs. Elle ne produit que

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

des cirages en pâte, dits *cirages onctueux*, et, pour en assurer la qualité, elle a construit une usine spéciale où elle fabrique des noirs qu'on ne trouve pas dans le commerce. Depuis la dernière exposition, cette maison a pris une grande extension. Sa marque est fort recherchée à l'étranger, en Amérique surtout.

Parmi les produits non classés dans les diverses catégories de produits chimiques, nous trouvons les encres à écrire, les cires à parquet et les encaustiques, les colles spéciales, etc.

Nombre d'exposants d'encres à écrire, et parmi eux la maison Toirat-Maurin et la maison Antoine, ont été compris dans la classe 10 (Papeterie, reliure, matériel des arts de la peinture et du dessin); le représentant le plus autorisé de cette branche d'industrie était, pour la classe 45, M. J.-B. Barrielle, propriétaire de la marque *Mathieu-Plessy*.

L'encre à écrire est d'un usage si journalier, on en fait une telle consommation dans tous les pays civilisés, que sa fabrication, on peut le dire, intéresse tout le monde. Les principales qualités qu'on lui demande sont la fluidité, la coloration et la fixité. Nos encres modernes possèdent les deux premières au plus haut degré; il n'en est malheureusement pas de même de la troisième, la fixité ou plutôt la solidité, qui fait défaut à beaucoup d'entre elles.

A la suite de l'Exposition de 1878, le rapporteur de la classe des produits chimiques signalait ce défaut dans un aperçu des plus instructifs sur la fabrication des différentes encres soumises au jury. Il n'a fait que s'accentuer par suite de la tendance qu'ont tous les nouveaux fabricants à abuser des colorants extraits de la houille et de quelques colorants végétaux d'une résistance très relative.

La coloration des encres nouvelles est plus flatteuse, mais combien durera-t-elle? On s'en inquiète déjà, et plusieurs fois il a été question d'en proscrire l'usage dans les administrations et pour l'écriture des actes publics ou des actes authentiques. Nous ne saurions donc trop féliciter nos anciennes maisons, dont la réputation n'est plus à faire, d'avoir conservé leurs vieilles formules qui, elles, ont fait leurs preuves. Les plus anciens manuscrits parvenus jusqu'à nous ont été écrits avec des encres où le noir de fumée était associé à des sels de fer, circonstance qui a permis, après plus de deux mille ans, de les restaurer, de les revivifier. On ne pourra certainement pas le faire, dans quelques dizaines d'années, avec nos manuscrits écrits aux encres d'aniline. Le noir-bleu Coupier, qui est la base de nombre de nos encres modernes, est le produit de l'oxydation de l'aniline en présence de la nitrobenzine; il résiste assez bien aux acides, mais pas du tout à un simple lavage à l'eau de savon. Or le noir Coupier est, de tous les colorants d'aniline utilisés à la fabrication des encres à écrire, celui qui passe pour avoir le plus de fixité.

La solidité d'un principe colorant ne suffit pas pour assurer celle de l'écriture. Il faut encore que l'encre pénètre dans les pores du papier, se combine avec les couches superficielles tout au moins, ce qui, jusqu'à présent, n'a été obtenu d'une manière

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

satisfaisante que par l'emploi de sels métalliques solubles, comme le sulfate ferreux qui, oxydé dans l'intérieur de la pâte, réagit sur le tanin pour former une combinaison insoluble et stable qui reste enfermée dans les mailles du papier.

Si l'on y ajoute un principe colorant très résistant, tel que le noir de fumée, le bleu de Prusse, l'indigo, etc., on obtient ce que l'on désigne sous le nom d'*encres indélébiles*. Il n'est alors possible de faire disparaître l'écriture qu'en enlevant la pâte à papier elle-même.

Une simple addition de sucre ou un excès de gomme dans une encre riche en principes colorants solubles lui communique la propriété de pouvoir reproduire les caractères par pression contre une feuille de papier humide. C'est l'encre dite *communicative* ou *à copier*. La puissance colorante des sels d'aniline est, dans ce cas, mise à profit et permet d'obtenir plusieurs copies de suite d'un même manuscrit.

En résumé, la fabrication des encres à écrire — en tant que qualité — n'a pas suivi les progrès de la chimie industrielle. Elle est restée, à peu de chose près, au point où elle était en 1878; cependant l'exportation française sur cet article a doublé depuis cette époque.

Les cires à parquet, les encaustiques, les colles spéciales, etc., ne sont en somme que des produits de petite industrie dont l'exposition ne présentait pas un grand intérêt.

Cependant nous devons signaler le développement d'une falsification des cires jaunes, des cires à parquet, qui atteint les producteurs français en permettant d'offrir sur nos marchés des produits en apparence similaires, bien que d'une valeur commerciale beaucoup moindre. Cette falsification, qui se pratique en grand en Autriche et en Angleterre, consiste à additionner les cires d'abeilles d'une proportion plus ou moins grande d'ozokérite ou cire minérale recueillie en Galicie et plus ou moins épurée.

Lorsque la cire ainsi fraudée entre dans la composition d'encaustiques, comme l'essence de térébenthine aurait fort peu d'action sur l'ozokérite, on y ajoute une certaine quantité d'essence de pétrole, dont l'odeur caractéristique ne saurait être masquée.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC

ET DE LA GUTTA-PERCHA

RAPPORT

PAR

M. E. CHAPEL

ANCIEN MANUFACTURIER

SECRÉTAIRE DE LA CHAMBRE SYNDICALE DU CAOUTCHOUC

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC

ET DE LA GUTTA-PERCHA.

I

CAOUTCHOUC.

L'industrie du caoutchouc a pris depuis une vingtaine d'années un développement si considérable, qu'elle occupe actuellement une situation des plus importantes parmi les branches industrielles du monde entier.

Elle prend son origine dans le produit que l'on tire d'une grande variété de plantes qui croissent principalement dans la zone tropicale.

L'historique de cette industrie a déjà été fait par plusieurs auteurs, et le rapport si remarquable que M. Guibal a présenté à la suite de l'Exposition universelle de 1878 a fixé les points principaux et déterminé les étapes qui ont marqué les grands progrès réalisés. Cependant nous croyons utile de rappeler brièvement les faits les plus saillants.

Le monde moderne n'a eu connaissance du caoutchouc qu'à la suite de la découverte de l'Amérique par les Espagnols.

Dans les dernières années du xv^e^ siècle, des échantillons de gomme élastique parvinrent en Europe et allèrent enrichir les collections de curiosités de quelques grands seigneurs qui s'occupaient d'histoire naturelle. C'est ainsi qu'en France, en Allemagne et en Angleterre on vit figurer dans certains cabinets scientifiques divers échantillons de caoutchouc sur l'origine desquels on n'était qu'imparfaitement fixé; on croyait assez généralement que ce produit appartenait au règne animal.

C'est à La Condamine que l'on doit les premières observations scientifiques sur cette substance. Dans une mission qu'il remplit au Pérou, cet académicien trouva l'arbre à caoutchouc; il adressa alors (1736) à l'Académie un mémoire dans lequel il décrivit la physionomie du végétal producteur, ainsi que les procédés qu'employaient les Indiens pour recueillir la *résine élastique* qui s'échappait par les incisions pratiquées dans le tronc des arbres.

Hérissant (1763) et Macquer (1768) parvinrent à dissoudre le caoutchouc et préparèrent quelques tubes qui se prêtaient merveilleusement aux manipulations du laboratoire et rendirent à ces savants de très grands services.

La découverte (1772) de la propriété que possède la gomme élastique naturelle d'effacer les traces de crayon sur le papier fut, en quelque sorte, le point de départ de

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'industrie du caoutchouc. Les principaux papetiers découpaient en petits cubes parallélépipédiques les poires de caoutchouc, de provenance indienne, et vendaient aux dessinateurs ces morceaux de gomme que l'on désignait alors sous le nom de *peau de nègre*.

La chirurgie ne tarda pas à faire usage de cette matière étrange que l'on continuait à qualifier de *résine élastique*. On recevait alors le caoutchouc sous forme de poires ou de bouteilles peu élevées, à large base et à col formant légèrement entonnoir; on les débarrassait de l'argile sur laquelle elles avaient été modelées, et l'on en fabriquait des poires à injection qui furent bientôt très appréciées.

Jusqu'en 1820, nous n'avons à constater aucun progrès notable. A partir de cette époque, on commença à s'occuper sérieusement de cette matière; on entreprit de rechercher les applications auxquelles elle pouvait se prêter.

En 1823, Charles Macintosch trouvait dans les produits de la distillation de la houille un excellent dissolvant du caoutchouc. Cet industriel entreprit aussitôt la confection de vêtements imperméables qui ne tardèrent pas à faire fureur.

Peu de temps après, MM. Guibal et Rattier réalisaient en France d'importants progrès dans l'industrie du caoutchouc et entreprenaient la fabrication des fils de gomme qui remplacèrent bientôt les spirales métalliques que l'on employait dans la préparation des jarretières et des bretelles (1830).

C'est à partir de cette même époque que l'on commença à recevoir en Europe des chaussures informes de fabrication indienne.

Toutefois la vogue de ces articles fut de courte durée. La défaveur que témoignait le public pour les chaussures américaines, défaveur qui s'étendait aussi aux vêtements imperméables, provenait de l'altération que subissait le caoutchouc lorsqu'il était exposé à une température assez basse.

En effet, vers 4 degrés centigrades au-dessus de zéro, l'élasticité du caoutchouc disparaît; à quelques degrés au-dessous de 0 degré centigrade, il devient rigide comme du vieux cuir et ne reprend son élasticité première que si on l'expose pendant quelque temps à une température de + 40 degrés centigrades.

Cette modification des propriétés de la gomme élastique sous l'influence du froid menaçait l'industrie du caoutchouc d'une ruine complète, lorsqu'un Américain, Charles Goodyear, trouva en 1840 le procédé de la vulcanisation.

Ce procédé, comme on le sait, repose sur la combinaison du soufre et du caoutchouc sous l'influence d'une température variant de + 120 à + 150 degrés centigrades.

Goodyear employa deux ans à déterminer exactement les proportions de soufre qu'il convenait de mélanger à la gomme et à régler le degré de température qui permettait d'obtenir les meilleurs résultats. Dès 1842, il envoyait en Europe différents échantillons de caoutchouc vulcanisé qui frappèrent d'étonnement les industriels français et anglais.

Un de ces derniers, un sieur Hancock, résolut de découvrir le procédé que Goodyear

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

s'attachait à conserver secret et pour lequel l'inventeur américain n'avait pas cru devoir prendre de brevet. Les efforts du fabricant anglais furent couronnés de succès, et dès le 21 novembre 1843 il obtint la délivrance d'une patente qui lui assurait tout le bénéfice de cette invention.

Ce fut en vain que Goodyear voulut faire valoir ses droits à la priorité de la découverte; il n'obtint de satisfaction que dans son pays et mourut dans une profonde misère à New-York, le 1er juillet 1860.

Il convient toutefois d'établir une légère différence entre les deux procédés Goodyear et Hancock.

Le premier a surtout pour objet d'incorporer dans une masse de caoutchouc du soufre qui se mêle intimement à la gomme par une sorte de pétrissage que l'on obtient en faisant passer et repasser le mélange dans un laminoir dont les cylindres sont animés de vitesses inégales. Le procédé Hancock consiste, lui, à obtenir la vulcanisation en plongeant le caoutchouc dans un bain de soufre.

Dans l'un et l'autre cas, c'est sous l'influence de la chaleur que se produit la combinaison du soufre et de la gomme.

Bien différent est le système Parkes, dont l'invention remonte à mars 1846. Ce procédé consiste à tremper à froid le caoutchouc dans un mélange de sulfure de carbone et de chlorure de soufre.

La nécessité d'incorporer dans le caoutchouc épuré des substances étrangères telles que l'oxyde de zinc, le sulfate de baryte, etc., amena la découverte d'un nouveau mode de vulcanisation qui est assez usité et repose sur l'emploi de sulfures contenant du soufre en excès. On mélange ces sulfures au caoutchouc par les procédés ordinaires, puis, lorsque les objets façonnés sont soumis à l'influence de la chaleur, le soufre en excès se combine aussitôt au caoutchouc et la vulcanisation s'opère.

Le sulfure d'antimoine, ou *soufre doré*, permet ainsi d'obtenir un caoutchouc de belle couleur rouge orange. La préparation des gommes coloriées n'est pas limitée à l'emploi des sulfures seuls. On obtient encore de belles nuances en mélangeant divers produits tels que le vermillon, le bleu d'outremer, le minium, la litharge, etc., selon que l'on veut obtenir des tons rosés ou rouges, bleus, noirs, etc.

On remarquera d'ailleurs que les matières colorantes ainsi incorporées, étant inertes, n'augmentent en rien l'élasticité du caoutchouc.

Les mélanges que l'on prépare ainsi sont appropriés à l'emploi que le caoutchouc doit remplir. Les tuyaux destinés à transvaser des acides sont préparés en gomme pure. Les garnitures destinées à rendre les joints d'eau parfaitement étanches doivent, au contraire, être établies avec un mélange qui leur donne plus de consistance. Enfin le caoutchouc destiné à faire des joints de vapeur ne doit pas être élastique; on prépare cette qualité en mélangeant à une faible quantité de gomme des matières diverses, telles que la litharge, l'amiante, etc.

Les applications diverses du caoutchouc étant en nombre considérable, on comprend

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

que les qualités des différentes préparations varient à l'infini; mais quel que soit le procédé employé pour obtenir les différents articles, et quels que soient les mélanges adoptés pour leur fabrication, les modes de vulcanisation n'ont pas varié. De ce côté, nous n'avons à constater aucune innovation d'une importance notable.

Les matières premières nécessaires à cette industrie sont de différentes natures. La base de la fabrication est le caoutchouc, qui varie d'aspect et de qualité selon les différents pays d'origine.

La région qui en produit le plus est le Brésil. Tout le bassin de l'Amazone est couvert de forêts luxuriantes dans lesquelles abondent les arbres à caoutchouc. Le type le plus répandu est l'*hevea brasiliensis*, dont Aublet a décrit les caractères généraux en 1768, et dont les observations ont été complétées par Richard en 1785.

La récolte du caoutchouc au Brésil a pris une importance si considérable, que le nombre des *seringueiros* (récolteurs), qui était de 12,000 en 1858, selon l'évaluation de M. Carrey, est actuellement de 80,000 d'après M. Coudreau, l'explorateur bien connu.

Les caoutchoucs de l'Amazone se divisent en trois sortes : le *para fin*, l'*entrefin* et le *sernamby*. Toutes ces sortes sont exportées soit de Mañaos, soit de Para (Sainte-Marie-de-Belem).

Le para fin constitue la première qualité. Cette sorte est considérée par les fabricants comme la première de toutes. Dans la classification des diverses qualités de gomme, l'entrefin vient immédiatement après le para fin. Le sernamby est préparé avec les déchets des deux sortes précédentes.

Il convient de faire observer que la qualité du para fin ne dépend pas seulement du latex de l'hevea, mais encore du procédé de récolte. Le soin que prennent les seringueiros de recueillir le lait, en assujettissant un récipient sous les lèvres de chaque incision faite à l'arbre, permet d'obtenir un produit pur, exempt de tout corps étranger. Le fumage des pains a ensuite pour résultat de faciliter la dessiccation du caoutchouc, qui se trouve composé d'une multitude de couches successives, dont l'épaisseur peut être évaluée à un dixième de millimètre. Indépendamment de la dessiccation qui se produit pendant cette opération, la fumée de branchages verts a pour effet de prévenir toute cause de fermentation, et les pains de para, établis de cette façon, peuvent rester sans emploi pendant plusieurs années sans qu'il se produise aucune altération dans la masse.

Le bassin de l'Amazone produit, à lui seul, autant de caoutchouc que le reste du monde entier. Ses exportations ont été de 15,500 tonnes de 1,000 kilogrammes pendant l'année 1889. En admettant le cours moyen de 7 francs le kilogramme, on voit que cette région tire un revenu de 108 millions et demi de francs d'une substance dont l'usage était si restreint il y a moins d'un demi-siècle.

On serait tenté de craindre qu'une exploitation aussi considérable puisse compromettre l'existence des végétaux producteurs; il n'en est rien, heureusement.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les autorités brésiliennes ont pris à temps des mesures pour prévenir la destruction des heveas, qui constituent à eux seuls l'une des principales sources de richesse du pays. En vertu de la loi provinciale n° 642 du 30 mai 1884, le Gouvernement brésilien concède gratuitement aux immigrants, qui en font la demande, des étendues parfois considérables de territoires recouverts de forêts. Ces concessions ne sont accordées toutefois qu'à la condition que le colon entretiendra toutes les essences forestières en parfait état, et assurera la reproduction des espèces par l'aménagement de jeunes plants à établir sur des espaces que le concessionnaire doit préalablement défricher. Une surveillance active permet de s'assurer de l'exécution des obligations imposées à l'immigrant, et les premiers résultats entrevus permettent d'espérer les meilleurs effets de cette mesure libérale.

Malgré les soins pris par l'Administration pour assurer la conservation des forêts de caoutchouc, on est obligé de reconnaître que ses prescriptions ne sont pas toujours scrupuleusement observées. Certains *seringueiros*, lorsqu'ils se sentent à l'abri de toute atteinte répressive, donnent libre carrière à leur avidité inconsidérée, et jettent bas les arbres pour en extraire tout le suc qu'ils contiennent.

Si l'on ajoute aux dommages causés par les hommes les ravages des animaux et des éléments, on voit quelle est la puissance de cette végétation, qui a bientôt réparé le mal dans ce combat incessant où la nature a heureusement encore le dernier mot.

On a importé, dans le bassin de l'Amazone, différents végétaux producteurs de latex qui se sont parfaitement acclimatés, mais leur culture, toute récente, n'a permis de noter que des observations insuffisantes pour donner lieu à une mention spéciale dans ce rapport.

La qualité connue dans le commerce sous le nom de *para fin* se présente sous forme de blocs ayant assez l'apparence des pains de munition. L'enveloppe est brun foncé; à l'intérieur, la gomme est gris clair. Si on détache un feuillet mince et qu'on l'étire doucement, la lumière qu'il laisse tamiser est d'une nuance légèrement ambrée. Ce caoutchouc dégage une odeur affaiblie de goudron.

L'apparence extérieure du para mi-fin ou entrefin est semblable à celle du para fin, mais sa structure intérieure n'est pas la même. Alors que le para fin est formé de couches de latex superposées et fumées successivement, le para mi-fin est préparé avec beaucoup moins de soin; il est composé de parties coagulées spontanément et réunies en blocs dont l'extérieur seul est fumé.

On serait exposé à confondre le para fin avec l'entrefin, quoique la qualité de celui-ci soit inférieure; aussi, afin de déceler le mode de préparation de ces gommes, tous les pains de caoutchouc sont fendus en deux et il est procédé à un triage des sortes sur les lieux mêmes d'exportation.

Le *sernamby* ou *tête de nègre* est le résidu de tous les déchets de préparation des sortes précédentes. Cette gomme n'est pas fumée et les seringueiros ne se donnent pas la peine de lui donner une forme quelconque, aussi les morceaux sont-ils irré-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

guliers; cette gomme est noire, parfois elle est mélangée de sable que les récolteurs ajoutent pour en augmenter le poids. Cette fraude, quoique dévoilée depuis longtemps, est pratiquée d'une manière presque générale. Le sernamby contient aussi de l'eau en notable proportion, et quoique le déchet qu'il produit soit assez important, cette sorte n'en est pas moins très appréciée.

L'Amazonie et le Para ne sont pas les seules provinces qui produisent du caoutchouc; la plupart des régions brésiliennes en fournissent également.

Les caractères que présentent les principales sortes que le commerce tire du Brésil sont les suivants :

Caoutchouc de Pernambuco. — Cette gomme se présente sous forme de plaques de longueur et de largeur variables; l'épaisseur varie de 5 millimètres à 5 ou 6 centimètres; l'enveloppe est brun orangé, la chair à l'intérieur est d'un joli blanc rosé. On trouve fréquemment dans ce caoutchouc de petits cristaux d'alun; la présence de ce sel s'explique par le fait que les indigènes l'emploient pour obtenir rapidement la coagulation du latex auquel ils le mélangent dans une proportion assez élevée.

Le caoutchouc de Pernambuco, quoique ne contenant que très rarement de la terre ou du sable, renferme une assez forte proportion d'eau qui peut donner de 30 à 40 p. 100 de déchet.

Le caoutchouc de *Maranham* a sensiblement le même aspect que le précédent; il contient toutefois moins d'eau et, pour cette raison, est plus apprécié que le pernambuco.

Le caoutchouc de *Bahia* nous parvient sous forme de boules ou de plaques assez volumineuses; comme les deux dernières sortes, les gommes de Bahia ont une enveloppe brun orangé; à l'intérieur, la chair est blanche. Malheureusement, cette gomme renferme beaucoup d'impuretés qui la déprécient.

Le caoutchouc de *Ceara,* connu plus généralement dans le commerce sous le nom de *ceara scraps,* a l'apparence de larmes ou de petites lanières qui s'agglomèrent aisément et forment des blocs parfois considérables. Nous en avons vu quelques-uns dont le poids dépassait 100 kilogrammes.

Ce caoutchouc est d'une belle nuance ambrée, parfois si tendre, qu'on serait tenté de croire que les gouttes de latex que l'arbre a distillées ont été dorées par les rayons du soleil équatorial.

Cette gomme est produite par un végétal qui nous paraît digne d'une mention spéciale. Le *manisoba,* ainsi que le désignent les indigènes, croît dans tout le district de Cara; c'est une euphorbiacée à laquelle les botanistes ont donné le nom de *manihot glaziowii.* On trouve les manisobas principalement dans les terrains rocailleux, et il n'est pas rare d'en rencontrer dans les anfractuosités des roches qui couvrent le sol dans une grande partie de la région.

La rusticité de cette plante est surprenante; non seulement elle se plaît dans des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

terrains souvent impropres à toute autre végétation, mais encore la sécheresse qui désole, trop souvent, hélas! la province de Ceara ne paraît pas l'affecter sensiblement. Alors que presque tous les végétaux se dessèchent et ne tardent pas à mourir, le manisoba résiste et peut encore fournir une récolte assez abondante pour donner lieu à une exploitation fructueuse.

La gomme ainsi obtenue est de bonne qualité, et quoique presque toujours mélangée d'une certaine quantité de débris végétaux, bois, écorce, etc., elle donne, après avoir été épurée, près de 80 p. 100 de matière utilisable.

Caoutchouc de Matto Grosso. — Depuis quelques années, nous recevons de la province de Matto Grosso une sorte nouvelle que l'on désigne en France sous le nom de *para blanc* et en Angleterre sous celui de *virgin sheets*.

Cette gomme nous parvient sous forme de blocs rectangulaires ayant environ 0 m. 60 de long sur 0 m. 30 de large et 0 m. 15 d'épaisseur. L'extérieur est brun clair; l'intérieur jaune paille, teinté de quelques marbrures verdâtres.

Cette gomme doit être produite par le latex des heveas, auquel on doit ajouter soit du sel marin, soit de l'eau acidulée, pour obtenir une coagulation rapide; puis la masse est emprisonnée dans des moules et soumise à une forte pression.

Cette sorte peut être classée comme qualité intermédiaire entre le para fin et l'entrefin.

La Bolivie, le Pérou, la République de l'Équateur, les États de Colombie, produisent aussi du caoutchouc. Ces différents États, ayant tous des communications fluviales avec le Brésil, dirigent leurs gommes sur Mañaos ou sur Para. On sait que l'Amazone est sillonné par de nombreux steamers qui le parcourent incessamment et vont, en remontant le cours de ses nombreux affluents, chercher presque au pied de la grande chaîne des Andes les approvisionnements de gomme que les *aviadors* ont achetés aux seringueiros en échange de produits manufacturés tels que tissus, quincaillerie, etc.

Les caoutchoucs de ces contrées présentent assez généralement les caractères des gommes récoltées dans le bas Amazone.

Nous recevons soit de Guayaquil, soit de Savanilla, d'autres sortes qui diffèrent complètement des précédentes : la gomme est noire et le plus souvent très humide.

Les caoutchoucs du Guatemala, du Costa-Rica, du San-Salvador et du Nicaragua peuvent aisément être confondus avec les précédents, dont ils ont l'apparence extérieure.

Le Mexique fournit aussi de la gomme élastique, mais en petite quantité. La sorte que nous recevons de ce pays se présente en plaques minces dont la largeur et la longueur varient entre 50 et 60 centimètres.

L'Afrique vient immédiatement après l'Amérique comme importance de production. Ce continent, grâce aux renseignements fournis par les explorateurs, paraît devoir, par la suite, être appelé à fournir à l'industrie une variété considérable de caoutchoucs.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les récents voyages qui ont été entrepris ont permis de noter l'existence de forêts immenses, presque exclusivement composées d'arbres gummifères.

L'un des voyageurs les plus autorisés, M. Stanley, exprimait récemment l'avis que la région équatoriale qu'il vient de parcourir pourrait produire à elle seule plus de caoutchouc que toutes les contrées de l'Amérique méridionale.

L'absence de routes commerciales, l'ignorance des indigènes, la barbarie de la plupart des tribus qui ne veulent pas entrer en relations, ont retardé, jusqu'à présent, nos rapports avec ces contrées de production; mais on peut espérer qu'une ère nouvelle et féconde va bientôt s'ouvrir dans ces régions.

Par contre, sur les côtes a lieu un important commerce; mais les différentes sortes de caoutchouc que nous tirons du continent africain proviennent principalement des forêts qui sont à proximité du littoral.

Le Sénégal nous fournit, sous forme de boules de grosseurs variables, du caoutchouc de qualité inférieure. L'enveloppe est de couleur brun foncé; à l'intérieur, la gomme est d'un blanc grisâtre, quelquefois rosé. Le peu de soin apporté par les indigènes dans la récolte de ces gommes nuit beaucoup à leur qualité. En général, ces provenances sont chargées de gravier, de terre et de débris de bois, et contiennent de l'eau en forte proportion. Le rendement en matière utilisable est relativement faible, il varie de 50 à 65 p. 100.

La sorte connue sous le nom de *boulam* ou caoutchouc de *Casamance* a sensiblement le même aspect. Le déchet est considérable; aussi ces diverses gommes sont-elles peu appréciées dans l'industrie; elles n'ont été recherchées que par suite des prix élevés qu'ont atteints les sortes supérieures.

Le caoutchouc de *Sierra Leone* se rapproche beaucoup du boulam, mais il subit plus facilement que ce dernier l'influence du temps et de la chaleur, qui produisent une fermentation entraînant la décomposition de la matière qui devient visqueuse et collante. Cette altération nuit considérablement à l'emploi de ces caoutchoucs; on désigne ce phénomène, en terme de métier, en disant que la gomme *tourne au gras*.

Nous recevons du Gabon du caoutchouc peu apprécié que l'on classe généralement à la fin des mercuriales à cause du peu d'importance que l'on attache à sa valeur. Ces gommes nous arrivent sous forme de petits morceaux arrondis qui, pressés et collés les uns aux autres, prennent un aspect bizarre qui leur a fait donner le nom de *langues;* ces langues répandent une odeur fétide très accentuée.

Depuis quelques années, le Congo nous envoie une variété de gomme qui présente à peu près les mêmes caractères que les caoutchoucs de Casamance.

Les *thimbles* que nous fournissent les possessions portugaises sont de petits cubes de gomme dont les arêtes dépassent rarement 3 centimètres de longueur; ils contiennent généralement peu d'impuretés et sont de bonne qualité.

Sous le nom de *loanda niggers,* les fabricants désignent une sorte que nous classons en tête de celles que nous recevons d'Afrique. Ces caoutchoucs nous parviennent sous

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

forme de boules d'un diamètre de 3 à 5 centimètres; elles paraissent formées de filaments roulés les uns sur les autres; leur couleur est brun clair, tirant parfois sur l'ambre. Cette sorte est presque toujours exempte de sable et de terre, mais elle contient fréquemment de petits débris de bois. Les *loanda niggers* sont très recherchées à cause de leur qualité supérieure et du peu de déchet qu'elles laissent. Il est des parties qui ont donné au déchiquetage jusqu'à 88 p. 100 de rendement en matière utilisable.

Nous recevons de la côte de Mozambique trois sortes de caoutchoucs. Deux d'entre elles se présentent en boules, la troisième affecte la forme de petits fuseaux.

L'une des deux sortes de boules a beaucoup d'analogie avec le caoutchouc du Sénégal et elle est peu appréciée. La seconde, au contraire, paraît formée, comme les *loanda niggers*, de petits filaments enroulés les uns sur les autres. L'enveloppe de ces dernières est rouge brique; si l'on sépare en deux une de ces boules, on trouve une gomme blanche nuancée de veines concentriques. Si on laisse exposées à l'air pendant quelques jours les surfaces fraîchement coupées, la gomme devient foncée et ne tarde pas à prendre la couleur de l'extérieur. On désigne cette sorte sous le nom de *boules mozambique prima*.

La différence entre les *mozambique prima* et les *fuseaux* est toute de forme. Ces caoutchoucs ne présentent aucune dissemblance de nature à faire supposer une diversité d'origine botanique; on ne peut expliquer ces différences de préparation des gommes que par des habitudes contractées au début par les récolteurs et constituant des coutumes toutes locales.

Les fuseaux reçoivent leur forme d'un fragment de rameau sur lequel l'indigène enroule la gomme. La longueur de ces fuseaux varie de 7 à 15 centimètres et la grosseur de 2 à 4 centimètres de diamètre.

Au début, les indigènes apportaient dans les factoreries de la côte des produits sinon irréprochables, du moins de qualité loyale et marchande. Mais depuis longtemps, hélas! les nègres sont passés maîtres en art de tromperie. Ils ont commencé par mélanger au latex du gravier fin qui augmentait sensiblement le poids de la gomme; cette fraude, découverte, a entraîné une réduction du prix de la marchandise que les négociants achètent au poids aux indigènes. Ceux-ci ont eu recours alors à un nouvel expédient : ils avaient remarqué que, pour s'assurer de la qualité du caoutchouc, les employés du traitant jetaient une certaine quantité de fuseaux dans un bassin rempli d'eau; le caoutchouc étant d'une densité inférieure à celle de l'eau (920 environ), les fuseaux chargés de sable coulaient, tandis que ceux non fraudés surnageaient. Ce procédé permettait d'établir la valeur des marchandises.

Les indigènes cessèrent alors de mélanger du sable à la gomme, mais au lieu d'employer des morceaux de bois très ténus sur lesquels ils enroulaient les filaments de caoutchouc, ils recherchèrent de préférence des fragments de branches assez grosses sur lesquels ils mettaient une très faible couche de gomme; cette nouvelle fraude

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fut encore découverte, et depuis, pour la déjouer, les fuseaux furent coupés en deux par le milieu. Le soin que les trafiquants de la côte prenaient à déjouer les ruses des nègres engagea ceux-ci à combiner un nouveau système de tromperie : ils imaginèrent de réunir à l'avance les petits bâtons destinés à servir d'âme aux fuseaux et ils les entaillèrent de façon à les étrangler par le milieu. En présence de cette persistance à frauder, dont les nègres paraissaient ne pas vouloir se départir, on en arriva à exiger des indigènes la livraison des fuseaux débarrassés de toute âme intérieure.

Mais ces pratiques coupables ont à tel point dégénéré en habitude, que l'on ne trouve plus que très exceptionnellement des produits exempts de tout corps étranger; les fuseaux continuent à être fraudés, ainsi d'ailleurs que les boules mozambique.

Sauf les inconvénients que présentent ces gommes à ce point de vue, leur qualité est bonne et doit être classée à la suite des *loanda niggers*.

L'île de Madagascar nous fournit aussi du caoutchouc qui se présente sous des aspects variés. En général, ce sont des boules assez volumineuses dont l'enveloppe est toujours brun foncé; à l'intérieur, la gomme est tantôt rosée, tantôt blanche. Ces différentes sortes, quoiqu'elles soient souvent fraudées, sont généralement estimées.

Nous recevons d'Asie différentes qualités de gommes, mais en moindre quantité qu'autrefois. La diminution des envois provient de ce que, en plusieurs contrées, les indigènes ont saccagé les forêts et jeté bas les arbres par milliers. Il est des endroits où le *Ficus elastica*, qui produit cette précieuse matière, a complètement disparu.

Les sortes principales sont connues sous le nom de *Rangoon* et d'*Assam*. La première est récoltée en Birmanie; la seconde provient de la région qui porte ce nom.

Ces caoutchoucs sont expédiés sous la forme de boules irrégulières, de grosseurs variables; ils sont souvent mélangés de terre et contiennent beaucoup d'eau; les chairs, à l'intérieur, sont tantôt grises, tantôt rougeâtres; en général, ces sortes sont peu estimées.

L'Indo-Chine fournit aussi du caoutchouc, mais en faible quantité; ces gommes se rapprochent beaucoup de celles que l'on récolte dans les Indes néerlandaises; ces dernières sont désignées sous le nom de *Java*.

Très estimées autrefois, alors qu'on les récoltait avec soin, ces sortes nous parviennent le plus souvent mélangées de sable ou de terre. Le beau caoutchouc de Java présente à la coupe des différences de nuance qui lui donnent l'aspect du marbre; on croirait voir de larges filaments différemment nuancés et soudés les uns aux autres. Le rose tranche à côté du blanc, le brun clair est juxtaposé au brun foncé; on ne peut mieux le comparer qu'à un morceau du nougat renommé de Montélimar.

L'île de Bornéo et presque toute la Malaisie fournissent à l'industrie une variété de caoutchouc connue sous le nom de *Bornéo*.

A l'intérieur, ces caoutchoucs sont presque toujours blancs; quelquefois cependant ils sont gris-ardoise très clair; ils contiennent beaucoup d'eau et le déchet qu'ils pro-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

duisent est parfois considérable. On les reçoit généralement en plaques peu épaisses dont l'enveloppe est brune; ils sont récoltés en grande quantité et, comme ils conviennent à la fabrication des articles moulés, ils sont assez recherchés.

En dehors de la gomme proprement dite, qui fait la base de la fabrication, l'industrie du caoutchouc emploie nombre de produits divers.

Il faut citer en premier lieu le soufre, que l'on tire principalement de Sicile ou des raffineries de Marseille. La découverte de M. Chance, dont il est fait mention dans la partie du rapport de la classe 45 ayant trait à la grande industrie chimique, se trouve ainsi avoir, aux yeux des fabricants de caoutchouc, une importance considérable [1].

Une grande quantité de produits chimiques sont employés chaque jour dans les fabriques de caoutchouc; tels sont : le sulfure de carbone, le chlorure de soufre, le vermillon, le bleu d'outremer, les différents oxydes de plomb, les oxydes de zinc, le silicate de magnésie, le carbonate de chaux, la benzine, les essences de térébenthine, de pétrole, etc. En dehors de ces produits, l'industrie du caoutchouc emploie des quantités considérables de tissus et de textiles de tous genres. Le coton, le chanvre, le jute sont employés dans la préparation d'une multitude d'articles. Les tissus de coton fin, de laine ou de soie servent à la préparation des vêtements.

Les moules dans lesquels on vulcanise les articles en caoutchouc sont établis avec la fonte, le fer ou l'acier. Les mandrins sur lesquels on confectionne les tuyaux sont en fer ou en cuivre.

Enfin la variété des matières dont il est fait emploi dans cette fabrication est telle, que l'on peut dire que l'industrie du caoutchouc s'adresse à toutes les autres branches pour en obtenir les éléments des produits qu'elle livre ensuite sous des formes diverses : clapets, tuyaux, etc.

Depuis la dernière Exposition universelle de 1878, cette industrie a traversé une crise excessivement grave et d'une durée exceptionnelle. Un groupe de spéculateurs ayant réussi à se rendre maître du marché au Para, le caoutchouc de cette région ne tarda pas à atteindre des prix excessifs. Alors que les cours pratiqués sur les places de Londres, Liverpool, Paris, étaient de 5,000 francs environ la tonne de 1,000 kilogrammes dans le courant de l'année 1878, on les a vus monter à 11,000 francs en novembre 1879 et atteindre en 1882 le prix de 13,500 francs. Ce n'est que depuis 1884 que la baisse s'est produite d'une manière sensible et que les cours moyens ont oscillé entre 7,000 et 8,500 francs.

Les prix du para fin devenant plus élevés, toutes les autres sortes augmentèrent à leur tour et les fabricants ne purent s'approvisionner qu'à des conditions très onéreuses.

Les établissements qui avaient passé des marchés de plusieurs années furent particulièrement éprouvés. La difficulté de relever les tarifs des produits fabriqués était

[1] Voir *supra*, rapport de M. Lequin, chap. IV.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

telle, que les transactions devenaient sinon impossibles, du moins fort restreintes. Les commerçants modifièrent leur système d'approvisionnement; on acheta par petites quantités, au jour le jour.

L'organisation du service des colis postaux vint, sur ces entrefaites, déterminer les maisons de détail à diminuer de plus en plus leurs commandes pour les renouveler plus fréquemment. Ce morcellement des ordres eut pour effet d'obliger les fabricants à préparer par avance de grandes quantités de marchandises sans avoir aucun indice sérieux sur les chances de succès de tel ou tel modèle. Il en résulta une incertitude qui arrêta momentanément l'industrie du caoutchouc dans son développement.

La situation s'est un peu améliorée depuis ces dernières années, mais la crise a eu pour conséquence d'inciter bien des fabricants à employer des succédanés du caoutchouc qui sont loin d'avoir les propriétés particulières de cette substance et qui nuisent à la qualité des produits. Et pourtant leur emploi n'est pas de date aussi récente qu'on serait tenté de le croire.

Dès 1846, M. Sacc, puis en 1848 M. Jonas, tous deux chimistes, avaient imaginé de traiter l'huile de lin par l'acide azotique. Plus tard, en 1854, M. Fritz Sollier, fabricant de caoutchouc, s'avisa de reprendre ces expériences et, grâce à quelques modifications, réussit à préparer un enduit hydrofuge connu dès cette époque sous le nom de *caoutchouc des huiles*. Le produit obtenu était une matière molle et visqueuse de nuance jaune-orangé. Depuis, des recherches furent faites en vue de perfectionner ces préparations. On traita, à chaud, les huiles de lin, de sésame, etc., soit par le soufre, soit par le chlorure de soufre, et l'on obtint ainsi des produits que l'on a pompeusement qualifiés de *caoutchoucs factices*. Mais les fabricants hésitaient à se servir de ces produits qui avaient bien l'imperméabilité et la souplesse du caoutchouc, mais qui n'en avaient pas l'élasticité.

L'exagération de la hausse des prix de la gomme leva tous les scrupules, et les fabricants français et étrangers se virent en quelque sorte contraints d'employer les *caoutchoucs factices*, qu'ils avaient si longtemps repoussés.

L'utilisation des déchets de caoutchouc, restés eux aussi fort longtemps sans emploi, s'imposa également par raison d'économie. On sait que la vulcanisation fait subir aux propriétés du caoutchouc des transformations, dont l'une des plus caractéristiques est la perte de son pouvoir adhésif: les surfaces même fraîchement coupées ne sont plus susceptibles de se souder l'une à l'autre. L'impossibilité d'agglomérer à nouveau du caoutchouc combiné avec le soufre avait été constatée depuis longtemps, et de nombreux essais avaient été tentés pour dégager le caoutchouc de toutes traces de soufre, mais on n'avait pas obtenu de résultat satisfaisant.

On réussissait bien à éliminer une notable proportion de soufre, mais il en restait toujours une quantité variant entre 1 et 2 p. 100; si faible que fût cette proportion, elle était suffisante pour conserver au caoutchouc les propriétés particulières que lui donne la vulcanisation.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On chercha à tourner la difficulté et l'on imagina le procédé suivant : les déchets de caoutchouc vulcanisé, étant réduits en une poudre impalpable, on les fait bouillir dans une solution de soude caustique afin d'enlever le soufre contenu en excès. Après lavage et dessiccation, une certaine quantité d'huile de résine ou d'huile lourde de pétrole est ajoutée à la masse. Le tout, bien mélangé, est ensuite porté sous une presse à vulcaniser et exposé pendant plusieurs heures à une température variant entre + 100 et + 110 degrés. On obtient ainsi un caoutchouc *régénéré* susceptible d'être employé à nouveau dans les mélanges.

On comprend que la qualité de la gomme régénérée dépend non seulement du soin apporté dans la préparation, mais aussi de l'origine des déchets qui servent à la faire. Si les déchets employés proviennent d'objets fabriqués en gomme pure, on obtiendra une qualité de régénéré de beaucoup supérieure à celle que l'on peut préparer avec des déchets de rondelles ou de tuyaux à gaz qui sont généralement composés de mélanges chargés.

Les caoutchoucs régénérés, de même que les factices, ne sauraient toutefois être employés seuls; ils n'ont par eux-mêmes qu'une élasticité très relative; aussi ne peuvent-ils servir dans les mélanges destinés à la préparation d'objets auxquels on demande une grande élasticité.

Si le cours des matières premières redescendait au taux moyen des années antérieures à 1878, il est probable que l'on reviendrait bien vite aux anciens procédés de fabrication; producteurs et consommateurs auraient tout lieu de s'en féliciter, et l'industrie du caoutchouc verrait enfin s'ouvrir devant elle une nouvelle ère de prospérité.

Il est donc de toute importance que l'on se préoccupe de rechercher de nouveaux centres de production, et que l'on mette tout en œuvre pour assurer l'exploitation des immenses forêts, dont l'existence nous a été révélée par les explorateurs contemporains.

Il est à désirer aussi que des efforts sérieux soient tentés en vue d'acclimater les plantes à caoutchouc dans les colonies françaises susceptibles de voir prospérer cette culture.

A ce sujet, il est bon de rappeler que le Gouvernement anglais, se préoccupant à juste titre des avantages considérables que les colonies britanniques pourraient tirer de plantations de ce genre, a confié à différentes reprises à des voyageurs se rendant dans les contrées où l'on récolte le caoutchouc, la mission de rechercher les espèces qu'il conviendrait d'y importer. Les efforts faits en ce sens ont été couronnés par le succès et certaines possessions anglaises possèdent maintenant de superbes plantations qui commencent à donner d'excellents résultats; ainsi se trouvent réalisées les espérances qu'une sollicitude éclairée avait fait concevoir.

Nous estimons que quelques espèces brésiliennes auraient de grandes chances de s'acclimater dans nos possessions africaines équatoriales, et nous sommes fondé à croire que l'importation de plants dans nos colonies du Tonkin et de la Cochinchine permettrait d'y créer, dans un avenir prochain, de nouvelles sources de revenus.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les améliorations que nous avons pu constater dans les produits soumis à notre examen proviennent principalement de la perfection de l'outillage, dont la puissance, depuis la dernière Exposition, a été considérablement augmentée.

Dans bien des cas, la main-d'œuvre a été remplacée par d'heureuses applications de la mécanique, et les articles fabriqués à l'aide de machines ont gagné non seulement en régularité, mais aussi en apparence.

Enfin, il ne se passe, en quelque sorte, pas de jour sans que le caoutchouc trouve de nouveaux emplois, et ses applications sont devenues si nombreuses, que le domaine d'activité de cette industrie a considérablement augmenté depuis l'Exposition de 1878.

Quoique les ordres affluent dans les fabriques et malgré les cours élevés de la matière première brute, les prix des articles manufacturés ont diminué généralement dans une proportion notable. Ces diminutions proviennent, d'une part, des perfectionnements apportés dans la préparation des produits, et, d'autre part, elles sont la conséquence naturelle de la compétition qui existe entre les fabricants français, stimulés par les efforts incessants de leurs confrères de l'étranger. Cet état de choses a profité surtout à la consommation, dont les besoins ont augmenté considérablement.

II

GUTTA-PERCHA.

C'est au lendemain de la découverte de la vulcanisation que la gutta-percha fut introduite en Europe. On se plut à trouver à cette matière des avantages tels, que l'on crut entrevoir le moment où elle se substituerait totalement au caoutchouc. Avec le temps, ces illusions disparurent et les deux substances se constituèrent chacune un domaine propre dans lequel évoluent les industries auxquelles elles ont donné naissance.

Quoique produite par un végétal qui se rapproche des plantes à caoutchouc par ses caractères généraux, la gutta-percha diffère essentiellement de ce dernier produit.

Le caoutchouc est élastique, la gutta-percha ne l'est pas.

Alors que l'on voit augmenter les propriétés élastiques du caoutchouc plongé dans l'eau bouillante, tout en conservant ses formes, la gutta-percha, au contraire, sous l'action de la même chaleur, s'amollit, devient plastique et malléable, et garde en se refroidissant les empreintes ou les formes qui lui sont données.

Depuis plusieurs années, la production de la gutta-percha tend à diminuer et l'on entrevoit même, dans un avenir prochain, le moment ou les végétaux qui la fournissent auront disparu sous les assauts répétés des récolteurs dont l'insouciance n'a d'égale qu'une avidité effrénée.

La gutta trouve son origine dans le latex de l'*Isonandra gutta*, de l'ordre des sapotacées. Cet arbre, que l'on trouvait communément dans les îles de l'archipel Indien et dans la Malaisie, a complètement disparu dans certains districts.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La Guyane a suppléé à la disette de gutta en nous fournissant une qualité connue sous le nom de *balata*, qui est loin de valoir celle produite par l'isonandra.

On a trouvé depuis peu dans l'Afrique occidentale quelques arbres de la famille des sapotacées, mais les guttas qu'ils produisent ne sont pas encore récoltées en quantité suffisante pour donner lieu à un mouvement important.

Les qualités africaines dont nous avons connaissance sont inférieures à la balata et présentent dans nombre de cas une grande analogie avec les caoutchoucs dit *gutteux*.

Nous donnons ci-dessous les quantités de gutta exportées, en tonnes de 1,000 kilogrammes, de la Malaisie pendant la dernière période quinquennale.

1885	2,240 tonnes.
1886	1,760
1887	1,580
1888	1,440
1889	2,740

Les nombreux articles que l'on s'était plu, dès l'origine, à confectionner avec la gutta-percha, tels que : vêtements, chaussures, etc., tombèrent en défaveur; les débuts de cette industrie furent marqués par un insuccès suivi de graves mécomptes. Ce n'est que plus tard que, mettant à profit le pouvoir isolant de cette matière, on s'en servit pour la confection des câbles électriques.

Cette application spéciale donna naissance à une industrie qui a pris un grand développement, grâce à l'extension des réseaux télégraphiques et téléphoniques.

Indépendamment de cet emploi, la gutta-percha sert encore à préparer des récipients, des tuyaux et divers appareils à l'usage des fabriques de produits chimiques, des ateliers de photographie, etc. N'ayant pas la fragilité du verre ou de la poterie, on l'utilise aussi pour en faire des vases destinés à contenir des acides. On fait enfin, avec cette matière, des galets de filature, et l'on s'en sert encore pour préparer des feuilles très minces que l'on emploie principalement dans la chapellerie et l'art médical.

On avait essayé de vulcaniser la gutta, mais on y a renoncé depuis longtemps déjà. Cette préparation nuisait à la durée des produits et hâtait une modification de l'état moléculaire qui, lors même que la substance n'a été mélangée avec aucune matière étrangère, se produit spontanément après un temps plus ou moins considérable. Cette altération est qualifiée de *résinification*.

Les appareils dont on fait usage pour travailler la gutta-percha ont beaucoup d'analogie avec ceux qui servent à la préparation du caoutchouc; aussi les deux fabrications sont-elles, le plus souvent, conduites simultanément.

Les perfectionnements apportés dans l'industrie du caoutchouc ont été appliqués à la fabrication de la gutta-percha, et de nombreux progrès ont été réalisés dans ces deux branches industrielles, qui ont profité du même coup des améliorations qui se sont produites.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

III

SITUATION GÉNÉRALE.

Nous ne saurions trop insister sur le développement pris, depuis un demi-siècle, par l'industrie du caoutchouc et de la gutta-percha, et nous croyons devoir soumettre les chiffres principaux qui corroborent les renseignements généraux fournis dans l'exposé qui précède.

Les statistiques établies par les soins de l'Administration des douanes brésiliennes et les renseignements que nous avons obtenus de sources autorisées nous permettent de présenter dans le tableau suivant, en tonnes de 1,000 kilogrammes, le mouvement de la production des gommes dans la vallée de l'Amazone depuis 1865 :

1865	3,695	1878	7,880
1866	4,160	1879	7,870
1867	4,300	1880	8,450
1868	4,785	1881	8,850
1869	5,210	1882	9,900
1870	4,725	1883	10,130
1871	5,650	1884	10,900
1872	5,050	1885	13,200
1873	6,380	1886	13,000
1874	6,500	1887	14,000
1875	6,800	1888	15,000
1876	6,540	1889	15,500
1877	7,670		

La production du caoutchouc, au Brésil, représentant près de la moitié de la production du monde entier, la quantité totale du caoutchouc récolté chaque année peut être évaluée à 30 millions de kilogrammes environ.

L'impossiblité de contrôler les renseignements que nous avons pu obtenir au sujet de la production de la gutta-percha ne nous permet pas de donner de chiffres représentant l'importance totale des récoltes annuelles, mais nous croyons être assez près de la vérité en évaluant la production moyenne des cinq dernières années à 3,500 tonnes.

Les nations qui consomment le plus de caoutchouc et de gutta-percha sont : les États-Unis, l'Angleterre, la France, l'Allemagne, la Russie, la Belgique, l'Italie, la Hollande et le Danemark.

Cette industrie occupe une population ouvrière considérable que l'on peut évaluer, en y comprenant les récolteurs, à près de 300,000 individus. Le nombre des industriels français travaillant le caoutchouc et la gutta-percha a peu varié depuis 1875,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

époque à laquelle l'enquête faite par la Chambre de commerce de Paris avait révélé l'existence de 160 fabriques. Depuis lors, de nouveaux établissements ont été créés, d'autres ont disparu, quelques-uns ont fusionné entre eux, mais ces mutations n'ont guère modifié les chiffres relevés dans l'enquête.

L'importance de la production en France est de 70 millions de francs.

La valeur des articles manufacturés exportés chaque année est d'environ 12 millions de francs, et les importations d'articles similaires atteignent le chiffre d'environ 14 millions.

La classe 45 n'a réuni qu'un nombre assez restreint de fabricants, n'exposant, d'ailleurs, que des produits spéciaux. Ce résultat fâcheux peut être attribué à deux causes principales : tout d'abord à l'exiguïté de la place réservée aux articles si nombreux et si variés qui se rattachent à la fabrication du caoutchouc, et ensuite à l'éparpillement dans différentes classes, en vertu de la classification édictée par le Règlement général, d'objets, divers assurément, mais cependant fabriqués avec les mêmes matières, par les mêmes procédés et, le plus souvent, dans le même établissement.

C'est ainsi que l'on trouvait les instruments de chirurgie dans la classe 14; les tapis dans la classe 21; les vêtements imperméables dans la classe 39; les ballons et jouets dans la classe 40; les câbles et accessoires de l'électricité dans la classe 62, etc.

Il serait très désirable que cette classification fût revisée et que toutes les fabrications du caoutchouc et de la gutta-percha fussent rassemblées dans une classe unique; elles sont assez importantes et assez variées pour mériter une place à part, et elles sauront la bien remplir. La Chambre syndicale de la corporation avait, du reste, émis un vœu dans le même sens avant l'ouverture de l'Exposition, mais il était, à ce moment, déjà trop tard pour remédier aux inconvénients qu'elle avait prévus et qui n'ont pas manqué de se produire.

D'une manière générale, les ouvrages exposés représentaient les principales applications du caoutchouc à la mécanique. Quelques articles spéciaux ont attiré notre attention, nous en rendrons compte en passant en revue les différentes maisons qui ont pris part au concours. Nous examinerons les expositions individuelles en suivant l'ordre adopté dans le catalogue général, c'est-à-dire la classification alphabétique.

MM. Bapst et Hamet, de Paris (rappel de médaille d'or), successeurs de l'ancienne maison Lejeune-Chapel, ont exposé, entre autres articles très intéressants, un ventilateur en durci d'un diamètre de 1 m. 50 et d'une largeur de 0 m. 40. Cet appareil, fort bien établi, comporte 16 ailettes de 0 m. 005 d'épaisseur. Le moule qui sert à obtenir cette pièce volumineuse ne pèse pas moins de 3,000 kilogrammes. Nous devons signaler aussi un flotteur en durci d'un diamètre de 0 m. 240 dont la sphéricité ne laissait rien à désirer. Notons aussi des plaques en durci pour les poudreries; ces plaques, d'une surface de 0 m. 70 sur 0 m. 80 et de 0 m. 004 d'épaisseur, résistent à une pression de 30 kilogrammes par centimètre carré.

De nombreux articles en caoutchouc souple ont aussi attiré notre attention, entre

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

autres : une belle série de tuyaux avec et sans insertion de toiles; un tube d'accouplement pour frein Westinghouse, et une grande variété d'articles divers : rondelles, garnitures pour fer à cheval, etc.

La maison Bakker et fils, de Ridderkerk, près Rotterdam (mention honorable), nous a soumis des échantillons de feuilles pour usages divers, des rondelles et des clapets qui nous ont permis de constater les efforts faits, depuis quelques années, pour introduire en Hollande l'industrie du caoutchouc.

En dehors des applications à la mécanique, la maison F. Berguerand fils, de Paris (médaille d'or), a présenté une collection très complète d'articles pour la chirurgie, encadrés dans des tuyaux de différents genres. Les uns, avec une ou plusieurs révolutions de toile noyée dans la gomme, sont employés pour les irrigations; les autres sont préparés avec une hélice en fil de fer pour être montés sur des pompes aspirantes.

MM. Bognier et Burnet, de Paris (médaille de bronze), s'occupent aussi spécialement de la fabrication des articles de chirurgie. Nous avons remarqué dans leur vitrine une belle collection de poires, de balles pour pulvérisateurs, des bracelets, des bougies, des pessaires, des gants, etc.

Les maisons américaines Brookhaven rubber shoe C°, de Long-Island, New-York (médaille d'or), et Boston rubber shoe C° (médaille d'or), nous montrent l'importance considérable prise aux États-Unis par la fabrication des chaussures dont l'usage s'est généralisé à ce point, dans ce pays, que les *snow-boots* sont portés par tous. La modicité des prix auxquels on est parvenu à fabriquer ces chaussures est pour beaucoup, hâtons-nous de le dire, dans le succès qu'elles ont obtenu du public.

La faveur que les consommateurs montrent pour ces chaussures provient de ce qu'elles réunissent les conditions indispensables de solidité, de légèreté et d'élégance sans lesquelles le succès ne saurait s'affirmer.

La maison Casassa fils et C^ie^, de Paris (médaille d'argent), présente nombre d'objets en caoutchouc souple ou durci, parmi lesquels nous devons mentionner spécialement des mains moulées, des poches à gaz, des garnitures pour colliers de chevaux, différents articles en couleurs variées, des cuvettes pour les travaux de photographie, etc.

En dehors des vêtements, dont nous constatons la légèreté et l'élégance, l'exposition de M. William Currie, de Londres (médaille d'argent), est intéressante au point de vue des produits préparés pour les nombreux usages industriels, rondelles, feuilles, clapets, etc.

MM. Decourdemanche et C^ie^, de Choisy-le-Roi (médaille d'argent), nous ont montré de nombreux objets en gutta-percha dont l'exécution ne laissait rien à désirer; nous avons remarqué des seaux, différents vases, des brocs, des pochons et des cuvettes d'un fini achevé.

En dehors de ces objets tout en gutta-percha, MM. Decourdemanche et C^ie^ ont exposé des articles en caoutchouc tels que tuyaux, feuilles, clapets, rondelles, etc.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La maison François, Grellou et Cie, de Paris (médaille d'argent), nous a soumis, entre autres objets, une main-courante en durci pour rampe d'escalier, qui constitue une nouvelle application du caoutchouc fort intéressante. A côté des articles considérés comme classiques, tels que courroies de transmission, garnitures de poulies, de scie à ruban, etc., signalons des tubes pour fleurs artificielles qui ont non seulement la souplesse des tiges naturelles, mais qui, par la parfaite imitation des reliefs ou des côtes, donnent une illusion parfaite des choses de la nature.

Mentionnons parmi les produits exposés par M. Guibal (médaille d'or) une très belle garniture de caoutchouc pour cylindre de papeterie, une grande variété de tuyaux pour écoulement et refoulement des liquides. Notons aussi un assortiment complet de statuettes et figurines en caoutchouc, décorées, qui appartiennent à une branche d'industrie essentiellement parisienne : la fabrication du jouet.

Les modèles préparés par des sculpteurs sont reproduits dans des moules en fonte en plusieurs pièces. Le caoutchouc, en se vulcanisant, épouse les formes du moule; l'objet est ensuite décoré par des peintres, qui n'emploient à cet effet que des couleurs inoffensives.

Les chaussures exposées par MM. Hutchinson et Cie, de Paris (rappel de médaille d'or), montrent à quel degré de perfectionnement cette fabrication toute spéciale est parvenue en France. A côté du minuscule caoutchouc destiné à l'enfant qui commence à marcher, nous voyons les grandes bottes dont font usage les travailleurs chargés du nettoyage des égouts.

En dehors de ces chaussures, dont la fabrication quotidienne dépasse plusieurs milliers de paires, il convient de citer les bandes de billard, les rouleaux garnis, les cylindres, les tubes de toute sorte exposés par cette maison.

Dans la vitrine de la Société India rubber, de Persan-Beaumont (rappel de médaille d'or), nous avons remarqué un fort beau corps de pompe en caoutchouc durci, des joints hydrauliques pour appareils à diffusion, des blanchets pour impression, une très belle série de tuyaux pour service d'incendie, arrosage, etc., des courroies de transmission pour élévateurs, et une multitude d'articles divers en caoutchouc souple ou durci.

Parmi les produits exposés par M. Lerenard, d'Alfortville (médaille d'argent), notre attention s'est portée spécialement sur différents genres de tubulure en caoutchouc durci pour appareils de laboratoire. Nous avons constaté que les difficultés d'exécution que présente la fabrication de ces pièces avaient disparu grâce à l'établissement d'un outillage spécial.

Nous avons aussi remarqué de fort beaux boutons en durci, qui présentent des garanties de durée incontestables. Notons encore un gros tuyau d'aspiration de 0 m. 68 de diamètre intérieur.

L'exposition de M. Menier (grand prix) nous a vivement intéressé, et c'est avec une vive satisfaction que nous avons pu constater ici encore les efforts incessants que ne

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

cessent de faire les industriels français pour conserver aux produits de nos fabriques la légitime réputation dont ils jouissent dans le monde entier.

Parmi les pièces qui nous ont paru mériter une mention spéciale, nous devons citer une garniture de grand cylindre pour papeterie. Le caoutchouc *minéralisé* qui le recouvre (on désigne ainsi la gomme vulcanisée à l'aide du sulfure d'antimoine) est à la fois nerveux et ferme, et tel est le degré de perfection apporté dans la fabrication de cette pièce considérable, qu'il n'a pas été nécessaire de le polir. La surface est d'une régularité remarquable, le grain est serré et lisse, et l'ensemble dénote une exécution parfaite.

Tubes pour canons-revolvers, sifflets en caoutchouc durci, rondelles en gutta-percha, récepteurs pour téléphones, poires pour sonnerie à air, olives pour tramways, clapets pour pulsomètres, etc.; nous trouvons réunis dans la vitrine de M. Menier le caoutchouc et la gutta-percha dans une infinité d'applications.

Les produits exposés par M. Mercier, de Saint-Ouen (médaille de bronze), rentrent dans la catégorie des articles préparés comme accessoires de la mécanique; tels les disques pour joints de turbines, les joints pour vapeur, eau froide ou gaz, les tuyaux, etc.

La maison Moses et Mitchell, de Londres, nous a présenté un composé à base de fibre vulcanisée destiné à remplacer le caoutchouc dans plusieurs de ses emplois. Avec ce produit nouveau ont été établis des coussinets, des rondelles de *stuffing-boxes*, des pièces de filature telles que navettes, galets, poulies, bobines, tiges, etc., qui paraissent offrir un réel intérêt.

La Société North British rubber C° (limited), d'Édimbourg (médaille d'or), nous a démontré une fois encore les avantages que la fabrication peut tirer d'un outillage considérable.

Une magnifique courroie guide de 1 m. 20 de large a particulièrement attiré notre attention, ainsi que des bandes destinées à garnir les roues des locomotives routières. Signalons aussi une grande variété de tuyaux, des tapis, des cordes et pédales pour vélocipèdes, ainsi que des chaussures fort bien établies. Ce dernier article constitue l'une des branches les plus importantes de la fabrication de cette société.

Nous trouvons dans les articles de M. Renard, de Puteaux (médaille de bronze), des courroies de transmission, des clapets, des boulets, des tuyaux de tous genres, des rotules pour chemins de fer, des boîtes en durci pour accumulateurs, enfin un grand nombre d'objets en caoutchouc souple ou durci.

La Revere rubber C°, de Chelsea (Massachussets, États-Unis) [médaille d'or], nous a soumis des courroies qu'elle fabrique en supprimant les soudures, ce qui marque un véritable progrès. En dehors de ces courroies et des applications industrielles auxquelles cette société fait servir le caoutchouc, il convient de mentionner les fils vulcanisés que la *Revere rubber C°* est parvenue à établir dans de telles conditions, que ces fils américains destinés à la fabrication des tissus élastiques viennent concurrencer en Europe les fils de fabrication française et anglaise.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Parmi les articles exposés par M. P. DE SCHAMPHELAÈRE, de Gand (médaille d'argent), il nous faut citer des feuilles ridées pour cardes, des courroies, feuilles, tuyaux, clapets, etc.

La SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DES TÉLÉPHONES (anciennes usines Rattier) [rappel de médaille d'or] nous a présenté deux cylindres papeterie garnis l'un de caoutchouc minéralisé d'un beau rouge orangé, l'autre de gomme grise, tous deux merveilleusement polis au point d'avoir le glacé d'un miroir. Nous avons remarqué aussi un très beau corps de pompe à double effet et sa canalisation en caoutchouc durci, des récepteurs pour téléphones, une collection très belle de câbles télégraphiques, de nombreux appareils en caoutchouc souple ou durci.

Cette société a exposé un bel assortiment de fils destinés à la préparation des tissus pour jarretières, bretelles, bandages, etc. Les plus fins sont d'une telle ténuité, qu'ils mesurent un demi-millimètre, et les plus gros atteignent 6 millimètres de côté. Leur longueur, qui est en moyenne de 150 mètres, constitue un avantage très apprécié des fabricants de tissus élastiques, les nœuds d'assemblage dans la préparation des chaînes étant ainsi diminués dans une proportion notable.

Nous avons aussi examiné une feuille en para pur d'un dixième de millimètre d'épaisseur et dont la transparence était remarquable.

La SPHINCTER GRIP ARMOURED HOSE COMPANY, de New-York (médaille de bronze), s'occupe spécialement de la fabrication de tuyaux à hélice, dont la préparation témoigne des progrès considérables réalisés dans cette industrie.

MM. TORRILHON et Cie, de Chamalières, près Clermont-Ferrand (médaille d'or), nous ont présenté une grande variété d'ouvrages en caoutchouc, offrant un grand intérêt. En dehors des nombreux clapets, rondelles, cylindres, feuilles de toutes sortes en gomme pure ou en mélanges appropriés à divers usages, il convient de mentionner les tuyaux pour aspiration avec garniture en ruban de caoutchouc durci, possédant une très grande flexibilité et pouvant résister aux plus fortes pressions, des courroies guides pour papeterie, des seaux en durci et des boîtes à accumulateur pour l'électricité, des tissus caoutchoutés dits *toiles-cuir,* d'une exécution parfaite.

Il nous faut signaler aussi les briquettes en cellulose imperméabilisée destinées à remplir le *coffer-dam* des navires.

Cette heureuse combinaison de la cellulose et de la gomme permet d'entrevoir le moment où bien des sinistres maritimes pourront être évités, et constitue une des plus récentes et des plus merveilleuses applications auxquelles se prête si utilement le caoutchouc.

De l'énumération que nous venons de faire des différents produits soumis à l'examen du jury, il résulte que l'industrie du caoutchouc a fait de notables progrès depuis la dernière exposition de 1878, et il nous est particulièrement agréable d'avoir à constater les excellents résultats dus aux efforts incessants des industriels qui s'occupent de cette branche de l'activité humaine.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Notre grand concours international a mis en lumière les nombreux perfectionnements apportés dans l'outillage, et si l'on songe que l'on se trouve en présence d'une industrie qui n'a pas un demi-siècle d'existence, il est permis de lui prédire un développement considérable et qui devra assurément s'accentuer de plus en plus.

En examinant le point de départ, encore si rapproché, de l'industrie du caoutchouc, et en envisageant le chemin qu'elle a déjà parcouru, on peut avec quelque raison lui appliquer la fameuse devise : *Quo non ascendam !*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PRODUITS À L'USAGE DES SCIENCES

(ALCALOÏDES)

RAPPORT

PAR

M. É. JUNGFLEISCH

PROFESSEUR AU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS
PROFESSEUR À L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PRODUITS À L'USAGE DES SCIENCES.

(ALCALOÏDES.)

A. — PRODUITS MINÉRAUX.

I. LITHINE.

Jusqu'ici la lithine a été employée à peu près exclusivement comme médicament. Les analogies du lithium avec les métaux alcalins, d'une part, et avec les métaux alcalino-terreux, d'autre part; les propriétés remarquables de quelques-unes des combinaisons de ce métal, telles que la coloration exceptionnellement brillante qu'il communique à la flamme, etc., ont donné, depuis longtemps, à penser que cet élément serait susceptible d'applications fort intéressantes s'il était produit dans des conditions meilleures, c'est-à-dire à un prix peu élevé. Or le minerai lithinifère le plus fréquemment traité, le lépidolithe de Bohême, ne contient que 3.4 p. 100 de lithine; en outre, les traitements d'extraction auxquels il faut le soumettre sont longs et pénibles; enfin le mode d'extraction le plus parfait, celui de M. Troost, ne permet d'isoler que les trois quarts de la lithine contenue dans le minerai. On comprend donc que la lithine ait conservé, jusqu'à ces derniers temps, un prix élevé. M. Billault a le mérite d'avoir beaucoup modifié cet état de choses.

Depuis longtemps, les minéralogistes ont caractérisé dans diverses localités, en Saxe, en Norvège et aux États-Unis, un minéral très rare qu'ils ont désigné sous le nom d'*amblygonite* et qui n'est autre chose qu'un fluo-phosphate d'alumine, de lithine et de soude. En 1870, M. l'ingénieur Moissenet, en poursuivant des travaux de recherche dans la mine d'étain de Montebras, commune de Loumans, arrondissement de Boussac (Creuse), découvrit un gisement important d'un minéral que ses analyses lui firent reconnaître pour de l'amblygonite. L'exploitation du minerai d'étain ayant été abandonnée, la Société des mines d'étain de Montebras livra une certaine quantité de ce phosphate à l'agriculture, mais la consommation d'un tel engrais ne s'étant pas développée, son exploitation fut elle-même délaissée. En 1886, M. Billault songea à utiliser l'amblygonite pour la production de la lithine. Les analyses faites dans son usine confirmèrent celles de M. Pisani[1] et de M. Rammelsberg[2] :

[1] *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXV, p. 79. — [2] *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, p. 78.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

AMBLYGONITE DE MONTEBRAS.

	M. PISANI.	M. RAMMELSBERG.
Fluor	8.20	10.06
Acide phosphorique	46.15	48.55
Alumine	36.32	36.36
Lithine	8.10	7.96
Soude	2.58	0.93
Potasse	//	0.40
Oxyde de manganèse	0.40	//
Perte au feu	1.10	//
	102.85	104.26

Il s'assura par traité l'exploitation exclusive de cette matière première pour une longue période de temps et fit ses premiers essais d'extraction industrielle de la lithine.

La méthode que l'on appliqua d'abord, à son usine de Billancourt, fut la suivante, qui avait pour but d'utiliser l'acide phosphorique à l'état de phosphate de soude : on calcinait l'amblygonite pulvérisée avec du carbonate de soude. La présence du fluor constitua un obstacle sérieux pour ce traitement, le phosphate de soude ne pouvant atteindre la pureté marchande qu'après de nombreuses cristallisations. En outre, les eaux mères contenant la lithine étaient surtout chargées d'aluminate de soude; on précipitait l'alumine par le gaz carbonique, mais elle formait une masse gélatineuse qu'il fallait soumettre à des lavages extrêmement prolongés pour en retirer la lithine d'une façon toujours fort incomplète; en outre, les eaux de lavage lithinifères exigeaient ensuite des évaporations coûteuses.

Le 22 juin 1887, M. Billault fit breveter, sous le numéro 184,385, un autre procédé d'extraction de la lithine, qui est celui actuellement appliqué à Billancourt. Voici en quoi il consiste :

On pulvérise finement l'amblygonite et on la mélange intimement avec trois fois son poids de plâtre semblablement pulvérisé, puis on chauffe fortement le tout (1,500 à 1,600 degrés) dans un four à réverbère. Après cinq heures de chauffage, on sort la masse du four et on la fait tomber sur des dalles de fonte où elle se solidifie; après refroidissement, on la pulvérise. On épuise la poudre obtenue avec de l'eau distillée. La liqueur contient du sulfate de lithine; on la concentre, on la débarrasse, par les méthodes ordinaires, des petites proportions de chaux et d'alumine qui la souillent; enfin, après filtration, on la précipite par le carbonate de soude. Le carbonate de lithine qui se sépare est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par le chlorure de barium. Toutefois, quand ce carbonate est destiné à produire des composés destinés à la pyrotechnie, on opère la précipitation par le carbonate de potasse, des traces de soude suffisant pour altérer la belle teinte que la lithine communique aux flammes. La partie restée insoluble lors du lessivage est livrée aux fabricants d'engrais; elle est formée, en effet, de phosphate de chaux et d'alumine.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le carbonate de lithine ainsi fabriqué a fait immédiatement une concurrence des plus sérieuses à celui provenant du lépidolithe. Ce dernier, dont les fabricants allemands s'étaient fait jusqu'ici une sorte de monopole, est, en effet, fortement chargé de carbonate de soude, en des proportions atteignant 15 p. 100 dans d'assez nombreuses livraisons; son prix a été de 25 francs le kilogramme en 1878, 21 francs en 1881, 36 francs en 1885 et 45 francs en 1886, époque des premiers essais de Billancourt. Au moment de l'Exposition, le carbonate de lithine était livré presque pur, par M. Billault, au prix de 14 francs; il est actuellement (1890) de 10 francs pour les quantités importantes. La fabrication allemande est maintenant à peu près arrêtée, et la mine de Montebras fournit presque la totalité de la lithine consommée.

Non seulement l'initiative de M. Billault a rendu française une industrie étrangère, non seulement elle a redonné quelque activité à l'exploitation de Montebras et lui a même fourni les moyens de reprendre l'extraction de l'étain, elle a encore rendu le service de fournir un produit beaucoup plus pur, à un prix assez bas pour permettre de l'utiliser dans des applications auxquelles on n'aurait pu songer auparavant.

D'ailleurs, le même industriel s'est immédiatement engagé dans cette dernière voie. Il s'est appliqué à faire connaître les composés du lithium, et sa vitrine renfermait une magnifique série d'échantillons de sels de lithine extrêmement variés, dont quelques-uns n'avaient pas encore été décrits. Il y avait joint une masse remarquable de lithium métallique.

II. SULFURE D'ARGENT.

L'exposition de M. Billault, au nombre de très remarquables spécimens de produits de laboratoire qu'elle contenait, montrait une substance bien anciennement connue qui, sous la forme nouvelle qu'on lui avait donnée, semble devoir être l'origine d'une industrie intéressante.

En préparant du sulfure d'argent fondu, M. Billault a remarqué, une fois de plus, la facilité avec laquelle ce composé s'altère à l'air pour donner de l'argent métallique : la masse oxydée, solidifiée par refroidissement, est parsemée de globules d'argent. Il a constaté, en outre, que, si l'on empêche l'intervention de l'air en opérant dans une atmosphère d'azote sec ou de gaz carbonique sec, on obtient aisément du sulfure d'argent, pur et homogène, qui se conserve à l'air sans altération.

Or, si l'on savait que le sulfure d'argent est malléable et s'aplatit sous le marteau, on n'avait pas signalé que ce corps, lorsqu'il se refroidit après avoir été fondu, passe, avant de se solidifier, par un état de mollesse et de plasticité permettant de le laminer ou de lui donner toute forme voulue par une action mécanique peu énergique. Frappé, en outre, de ce fait que le sulfure d'argent prend, sous l'action du polissage et du brunissage, un bel éclat métallique qui s'ajoute à sa teinte foncée, presque noire, pour lui communiquer un aspect brillant tout particulier, M. Billault a eu l'idée d'introduire le sulfure d'argent dans la bijouterie. Des pièces gravées et façonnées, en or ou en tout

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

autre métal dur, peuvent, par exemple, être inscrustées par simple compression dans du sulfure d'argent ramolli par un chauffage modéré, et donner lieu ainsi à des effets nouveaux. Quelques jolis objets de bijouterie au sulfure d'argent, exposés par M. Billault, font bien augurer de cette innovation.

B. — PRODUITS ORGANIQUES.

I. PRODUITS CHIMIQUES EMPLOYÉS COMME PARFUMS.

Parmi les industries qui se sont créées en France, depuis douze ans, il n'en est guère de plus originale que celle dont M. de Laire a été l'initiateur. Il n'en est pas, certainement, qui exige des connaissances théoriques plus étendues, qui impose plus fréquemment et sous des formes plus variées la tâche toujours difficile de transformer une expérience de laboratoire souvent délicate en une fabrication convenablement réglée.

1. *Vanilline.* — En 1878, M. de Laire, concessionnaire des brevets de MM. Tiemann et Haarmann, fabriquait exclusivement la vanilline. Cette industrie, alors commençante, s'est rapidement accrue. Sa production atteint, actuellement, un chiffre considérable, mais la supériorité de la vanilline sur la vanille en gousses, aussi bien comme parfum que comme condiment, étant généralement reconnue depuis quelques années déjà, cette fabrication semble avoir acquis tout le développement dont elle est susceptible. Le procédé qu'elle emploie, à peu près exclusivement, est celui que M. de Laire a imaginé et qui est fondé sur l'oxydation de l'acétyl-eugénol; il a été indiqué dans le *Rapport sur l'Exposition universelle de 1878* (classe 47, page 268).

2. *Héliotropine.* — Dès 1876, MM. Tiemann et Haarmann ont fait une remarque qui est devenue plus tard l'origine d'un nouvel emploi de la vanilline, en même temps qu'elle a conduit à l'application d'une matière considérée jusqu'alors comme une rareté de laboratoire. Ils ont constaté l'analogie de l'odeur des fleurs d'héliotrope avec celle du pipéronal ou aldéhyde pipéronylique. Ayant réussi ensuite à extraire de ces fleurs à la fois du pipéronal et de la vanilline, ils ont établi que c'est à un mélange de ces deux substances qu'elles doivent leur parfum. Pour produire ce dernier, il était dès lors nécessaire de fabriquer le pipéronal; or les réactions qui fournissent cet aldéhyde ayant été bien étudiées, dès 1869, par MM. Fittig et Mielck, M. de Laire les mit à profit en France.

La matière première est le pipérin, principe cristallisé que divers poivres contiennent en proportions variées.

Le poivre noir, qui est le plus riche, en fournit de 7 à 9 p. 100. On l'extrait le

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

plus facilement, par le procédé de MM. Cazeneuve et Caillot, en faisant bouillir le poivre pendant un quart d'heure avec un lait de chaux, desséchant la masse au bain-marie et épuisant par l'éther; ce dernier liquide distillé laisse comme résidu le pipérin, qu'on peut purifier par cristallisation dans l'alcool.

Le pipérin doit d'abord être changé en acide pipérique. A cet effet, suivant les indications de MM. Fittig et Mielck, on maintient en ébullition pendant vingt-quatre heures, dans un appareil à reflux, 5 parties d'alcool contenant en dissolution 1 partie de pipérin et 1 partie d'hydrate de potasse; le pipérin se dédouble en pipéridine et pipérate de potasse :

$$\underset{\text{pipérin.}}{C^{17}H^{19}AzO^3} + H^2O = \underset{\text{pipéridine.}}{C^5H^{11}Az} + \underset{\text{pipérate de potasse.}}{C^{12}H^9KO^4}.$$

On recueille le pipérate qui est insoluble dans la liqueur alcoolique, on le lave à l'alcool froid et on le purifie par des cristallisations dans l'eau. L'acide pipérique qu'il contient est changé en pipéronal quand on l'oxyde par le permanganate de potasse; il se forme en même temps du gaz carbonique et de l'acide oxalique :

$$\underset{\text{acide pipérique.}}{C^{12}H^{10}O^4} + 8O = \underset{\text{pipéronal.}}{C^8H^6O^3} + 2CO^2 + \underset{\text{acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + H^2O.$$

En pratique on dissout 1 partie de pipérate de potasse dans 40 parties d'eau chaude et, le mélange étant constamment agité, on y introduit lentement une solution de 2 parties de permanganate de potasse dans 40 parties d'eau. On sépare l'oxyde de manganèse par filtration et on soumet le liquide à la distillation; la vapeur d'eau entraîne le pipéronal. Les premières portions distillées abandonnent, après vingt-quatre heures, une partie du produit cristallisé; le reste est enlevé à la liqueur par agitation avec l'éther.

Le pipéronal ainsi obtenu constitue des prismes incolores de plusieurs centimètres de longueur; il fond à 37 degrés et bout à 263 degrés; son odeur rappelle à la fois l'héliotrope et la coumarine.

Les droits considérables dont le poivre noir est grevé en France, droits qui atteignent 2 francs par kilogramme de poivre contenant 70 ou 80 grammes de pipérin, sont un obstacle sérieux pour le fabricant.

Toutefois les qualités fort appréciées du parfum de l'aldéhyde pipéronylique, que l'on a fait entrer dans des mélanges variés, et aussi la mode, dont la fantaisie s'est fixée immédiatement sur l'héliotropine lors de son apparition, ont donné rapidement une réelle importance à la production industrielle du pipéronal. Cet aldéhyde semble devoir rester l'une des matières premières les plus intéressantes de la parfumerie.

3. *Coumarine.* — La coumarine, découverte par Boutron et Boullay dans les fèves Tonka, a été rencontrée depuis dans un très grand nombre des végétaux à odeur suave : le mélilot, l'aspérule odorante, l'*Anthoxantum odoratum*, le faham, etc. Son em-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ploi en parfumerie se trouvant ainsi tout indiqué, on a cherché à faire pour elle ce qu'on avait réalisé pour la vanilline, c'est-à-dire la substitution du produit pur et cristallisé aux matières naturelles qui le contiennent.

L'industrie l'a retirée d'abord de la fève Tonka, mais celle-ci est d'un prix élevé. De plus la coumarine s'y trouve mélangée à des matières grasses dont la séparation est délicate et exige des purifications prolongées.

Les beaux travaux de M. Perkin sur cette substance ont permis de substituer la production synthétique à l'extraction des fèves Tonka.

M. Perkin a, en effet, obtenu la coumarine en traitant l'aldéhyde salicylique sodé par l'anhydride acétique, ce qui fournit l'aldéhyde acétosalicylique, puis en chauffant le produit pour le dédoubler en acide acétique et coumarine :

$$\underset{\text{aldéhyde salicylique sodé.}}{NaO,C^6H^4,CHO} + \underset{\text{anhydride acétique.}}{(C^2H^3O)^2O} = \underset{\text{aldéhyde acétosalicylique.}}{C^2H^3O^2,C^6H^4,CHO} + \underset{\text{acétate.}}{NaC^2H^3O^2};$$

$$\underset{\text{aldéhyde acétosalicylique.}}{C^2H^3O^2,C^6H^4,CHO} = H^2O + \underset{\text{coumarine.}}{C^6H^4\begin{matrix}O\\ \diagup\!\diagdown\\ C^2H^2\end{matrix}CO}.$$

En pratique on réalise la même synthèse d'une façon un peu différente, conformément aux indications de MM. Tiemann et Herzfeld. On produit d'abord l'acide acétylorthocoumarique en chauffant doucement, pendant plusieurs heures, 3 parties d'aldéhyde salicylique avec 5 parties d'anhydride acétique et 4 parties d'acétate de soude; la masse cristallise après refroidissement; reprise par l'eau, elle abandonne une matière huileuse qui constitue le produit brut, mélange d'acide acétylorthocoumarique et de coumarine. L'opération donne un rendement assez satisfaisant, bien que sa théorie, ainsi d'ailleurs que la nature exacte de la coumarine, reste enveloppée de quelque obscurité. L'acide acétylorthocoumarique, pur et cristallisé, fond à 146 degrés; chauffé doucement un peu au-dessus de sa température de fusion, il se dédouble en coumarine et acide acétique. Le même dédoublement s'effectue directement quand on chauffe semblablement le produit brut; il se réalise mieux encore par ébullition avec une solution de soude très diluée. La coumarine est enfin purifiée par des cristallisations dans l'eau bouillante.

La production synthétique de la coumarine a été industrielle pendant quelques années; elle est actuellement abandonnée depuis l'introduction dans le commerce européen des feuilles de *Liatris odoratissima*.

Cette plante, de la famille des synanthérées, croît abondamment dans le sud des États-Unis d'Amérique; elle y porte le nom de *plante-vanille*, vraisemblablement parce qu'elle se couvre, lorsqu'on la sèche, d'un givre cristallin, analogue au givre de la vanille. Cette propriété ayant été signalée par un pharmacien de la Caroline du Sud, W. Procter constata que les cristaux qui constituent le givre sont fournis par la coumarine. Son observation est aujourd'hui utilisée par l'industrie, et des quantités considé-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

rables de feuilles de *Liatris odoratissima* sont importées au Havre et à Hambourg; aussi riches en coumarine que la fève Tonka, ces feuilles sont d'un prix beaucoup moins élevé; de plus, comme elles ne contiennent que fort peu de matière grasse, elles donnent une coumarine facile à purifier. M. de Laire y a reconnu la présence de quantités importantes d'acide vératrique ou acide diméthylprotocatéchique. C'est le traitement des feuilles de *Liatris odoratissima* qui fournit la totalité de la coumarine actuellement consommée par la parfumerie.

4. *Musc artificiel.* — La nouveauté la plus remarquable que l'Exposition de 1889 donne à signaler dans le groupe des produits chimiques parfumés est incontestablement la découverte et la production industrielle d'une substance artificielle, dont l'odeur reproduit avec une fidélité singulière l'odeur du musc, et possédant quelques-unes des propriétés spéciales qui font introduire le musc dans la plupart des mélanges préparés par les parfumeurs.

Depuis fort longtemps on connaît dans le commerce, sous le nom de *musc artificiel*, une huile brune, sentant fortement les produits nitrés et rappelant en même temps l'odeur du musc. Cette huile est fabriquée surtout en Angleterre et à Leipzig; on l'obtient en faisant réagir l'acide nitrique concentré sur les produits insolubles dans l'eau, fournis par la distillation sèche du succin. L'odeur nitreuse très prononcée de ce pseudo-musc en a toujours réduit considérablement l'emploi et la valeur.

Les produits nitrés du *cinène* ($C^{12}H^{18}$), hydrocarbure volatil que fournit le semencontra, ont été essayés également comme succédanés du musc naturel. L'odeur musquée qu'ils possèdent est assez intense, mais toujours mêlée d'une odeur nitreuse suffisante pour faire délaisser leur emploi.

En introduisant peu à peu du cymène monochloré, fusible à 214 degrés, dans l'acide nitrique fumant, on obtient un dérivé mononitré qui, précipité par l'eau froide, se sépare sous la forme d'une huile brune, possédant une odeur fortement musquée. Si l'on fait agir non pas l'acide nitrique seul, mais un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, l'huile brune, qui se sépare quand on précipite par l'eau froide, se transforme pour la plus grande partie en petits cristaux. Ces derniers, séparés, lavés à l'eau et purifiés par cristallisation dans l'alcool, forment des prismes jaunâtres, brunissant à l'air et prenant alors une odeur analogue à celle du musc[1]. Ils constituent un produit bien défini, le dinitrochlorocymène, mais leur odeur, bien que supérieure à celle des substances précédemment indiquées, n'est point encore assez pure pour qu'ils puissent être employés comme succédané du musc naturel.

Les divers cymènes isomériques, transformés de même en dérivés chloronitrés ou bromonitrés, donnent des produits dont l'odeur est musquée[2]. D'une manière plus

[1] E. von Gerichten : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1091 (1878).

[2] MM. A. Ladenburg et Th. Engelbrecht : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1220 (1877). — MM. M. Filete et S. Crosa : *Gazzetta chimica italiana*, t. XVIII, p. 289-297 (1888).

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

générale, tous les chimistes qui se sont occupés de l'étude des hydrocarbures aromatiques ont remarqué la production d'une odeur plus ou moins semblable à celle du musc, lors de la préparation des dérivés nitrés des carbures renfermant à la fois un noyau benzénique et des radicaux alcooliques.

Mais ces diverses observations relatives à la manifestation de l'odeur du musc dans certaines réactions, tout en servant de point de départ à des recherches sur cette question, ne l'avaient pas résolue industriellement, lorsqu'en juin 1888, M. Baur prit un brevet pour la préparation d'une substance possédant l'odeur du musc. Cette fois l'industrie était en possession d'un véritable succédané du musc, d'un parfum à la fois puissant et suave, possédant une ténacité incomparable. Le musc Baur est un dérivé polynitré de l'isobutyltoluène.

En 1882, M. Baur avait pris pour sujet de sa thèse de doctorat l'étude des deux butyltoluènes qui se trouvent dans l'essence de résine. La présence d'un carbure $C^{11}H^{16}$ dans les huiles de résine avait déjà été signalée par M. Werner Kelbe [1]. En oxydant ce carbure par l'acide chromique, M. Kelbe, ayant obtenu de l'acide métaphtalique, en avait conclu que le corps en question renfermait deux chaînes latérales dans les positions méta; il restait à savoir s'il s'agissait d'une méthylbutylbenzine ou d'une éthylpropylbenzine. C'est la question que M. Baur chercha à éclaircir. Il établit que les huiles de résine renferment en réalité deux méthylbutylbenzines isomériques : la méta-méthylbutylbenzine,

$$C^6H^4,CH^3_{(1)},C^4H^9_{(3)},$$

et la paraméthylbutylbenzine,

$$C^6H^4,CH^3_{(1)},C^4H^9_{(4)}.$$

L'isomère méta, le méta-isobutyltoluène, est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant entre 186 et 188 degrés. L'isomère para, le para-isobutyltoluène, bout entre 176 et 178 degrés. Ces carbures furent isolés en mettant à profit la différence de solubilité dans l'alcool des sels de baryte de leurs acides sulfoconjugués.

Comme vérification, M. Baur effectua la synthèse du méta-isobutyltoluène par la méthode de MM. Friedel et Crafts, en chauffant le bromure d'isobutyle avec le toluène en présence du chlorure d'aluminium anhydre; il obtint un carbure identique avec l'isomère méta retiré des huiles de résine, donnant comme lui de l'acide métaphtalique quand on l'oxyde au moyen de l'acide chromique, et fournissant un acide en C^{11} quand on l'oxyde par l'acide nitrique étendu et bouillant.

C'est en poursuivant sur les dérivés nitrés la comparaison de ce carbure synthétique avec le carbure extrait des huiles de résine, que M. Baur fut amené à constater la remarquable odeur de musc du dérivé polynitré et à déterminer les conditions de préparation de ce corps, telles que le donne son brevet.

[1] Verner Kelbe et Baur : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XVI, p. 2559.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le procédé comprend la préparation du carbure, la méthylisobutylbenzine ou isobutyltoluène, et la nitration de ce carbure.

La préparation ne présente rien de bien spécial : on chauffe dans un appareil à reflux, avec du chlorure d'aluminium anhydre, un mélange à molécules égales de toluène et de chlorure ou de bromure d'isobutyle. Le produit étant chargé de combinaisons butyliques plus avancées, il est nécessaire de le purifier; on reprend par l'eau la masse solide résultant de la réaction, on décante la partie huileuse et on la distille dans un courant de vapeur d'eau. On la décante de nouveau, on la sèche au contact du chlorure de calcium et on la soumet à la distillation fractionnée. On recueille à part la partie distillant entre 170 et 200 degrés; c'est elle qui constitue la matière première à traiter par l'acide nitrique.

La transformation en dérivé nitré est une opération délicate, présentant même quelques dangers : si le manipulateur n'est pas soigneux, si toutes les précautions voulues ne sont pas remplies exactement, une explosion interrompt la préparation. On comprendra aisément cette difficulté, si j'ajoute que le degré de substitution nitrée nécessaire pour engendrer la substance musquée ne peut être atteint que par l'emploi d'un mélange d'acide nitrique monohydraté et d'acide sulfurique fumant de Nordhausen. L'action étant terminée, on verse le mélange dans un grand volume d'eau froide; il se dépose des petits cristaux teintés de jaune, qu'on lave à l'eau et qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Tel est en substance le procédé de préparation du musc artificiel de M. Baur. Nous disons du musc artificiel bien que cette dénomination, comme on l'a vu, ait été déjà appliquée à d'autres substances différentes de celle-ci ou même indéterminées, substances condamnées maintenant à l'oubli.

Depuis l'apparition du brevet Baur, M. de Laire, qui en est devenu concessionnaire pour la France, a étudié la plupart des dérivés nitrés des homologues et des isomères de la métaméthylbutylbenzine. Comme on devait s'y attendre et comme cela avait été déjà entrevu pour certains d'entre eux, presque tous ces dérivés sont odorants et rappellent de plus ou moins loin l'odeur du musc, mais aucun n'égale à ce point de vue le produit de M. Baur.

Parmi ces carbures nous citerons la méthylisopropylbenzine, la méthylisoamylbenzine, la diméthylisopropylbenzine, la diméthylisobutylbenzine, la diméthylisoamylbenzine et l'éthylméthylbutylbenzine.

D'autre part, MM. Schnaufer et Hupfeld, en travaillant dans la même direction, ont appliqué au xylène les réactions de M. Baur et ont observé ainsi que les homologues supérieurs, en C^{12}, possèdent également l'odeur du musc; mais ils n'ont obtenu que des produits huileux, et inférieurs comme qualité au dérivé de l'isobutyltoluène. M. de Laire est également possesseur de leur brevet[1].

(1) Brevet Schnaufer et Hupfeld, décembre 1888.

IMPRIMERIE NATIONALE

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'analogie étroite qui existe entre les odeurs du musc naturel et du dérivé nitré en question a porté M. de Laire à se poser la question de savoir si le principe odorant que fournit le chevrotin porte-musc ne présente pas quelque relation avec les composés nitrés possédant le même parfum. Dans le musc artificiel, l'odeur musquée paraît se rattacher à la présence d'une ou plusieurs molécules nitreuses; or rien de semblable ne doit exister pour le principe odorant naturel. Non seulement la production de corps nitro-substitués dans l'organisme animal semble, *a priori*, bien invraisemblable, mais encore la réaction suivante montre que le musc d'origine animale ne renferme pas de molécule (AzO^2) : si l'on soumet comparativement à l'action des agents réducteurs ordinairement employés le musc naturel et le musc artificiel, l'odeur caractéristique du premier est à peine altérée, alors que l'odeur du second disparaît rapidement. D'autre part, l'odeur du musc naturel s'annule complètement si l'on traite les solutions par un sel soluble de quinine ou par l'iodure de potassium, tandis que le parfum du musc artificiel n'est nullement atténué par ces réactifs.

5. *Gaïacol et ses dérivés.* — La vanilline prenant naissance dans une réaction d'oxydation, comme il n'est pas possible de limiter exactement l'action du réactif oxydant, une partie de cet aldéhyde est oxydée au sein de la liqueur où il prend naissance et passe à l'état d'acide vanillique. L'acide vanillique constitue dès lors un produit secondaire assez abondant de la fabrication de la vanilline. On lui a trouvé peu à peu des applications et il est devenu bientôt assez recherché.

En premier lieu, on l'a changé en acide protocatéchique par l'action à chaud de l'acide chlorhydrique concentré, qui sépare le groupe méthylique à l'état d'éther méthylchlorhydrique. La même réaction est obtenue par traitement à la potasse fondante à une température modérée. A une température plus élevée, l'acide protocatéchique lui-même est détruit en donnant de l'acide carbonique et de la pyrocatéchine :

$$\underset{\text{acide vanillique.}}{CH^3O-C^6H^3\begin{cases}(OH)\\CO^2H\end{cases}} + HCl = \underset{\text{acide protocatéchique.}}{(OH)^2=C^6H^3-CO^2H} + CH^3Cl;$$

$$\underset{\text{acide protocatéchique.}}{(OH)^2=C^6H^3-CO^2H} = \underset{\text{pyrocatéchine.}}{OH-C^6H^4-OH} + CO^2.$$

La pyrocatéchine est employée comme réducteur en photographie. Mais cette application est en dehors du sujet qui nous occupe ici. Il n'en est pas de même de la suivante.

Quand l'on distille l'acide vanillique sur un excès de chaux, il fournit du gaïacol ou méthylpyrocatéchine et de l'acide carbonique :

$$\underset{\text{acide vanillique.}}{CH^3O-C^6H^3\begin{cases}OH\\CO^2H\end{cases}} = \underset{\text{méthylpyrocatéchine.}}{OH-C^6H^4-OCH^3} + CO^2.$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Cette réaction fournit du gaïacol beaucoup plus pur que celui que l'on extrait du goudron de bois, aussi son produit est-il recherché pour les usages pharmaceutiques.

De plus, si l'on transforme la méthylpyrocatéchine en son éther méthylique ou éthylique par l'un des procédés ordinaires d'éthérification des phénols, par exemple, si l'on chauffe le gaïacol avec un iodure alcoolique en présence de la potasse, on obtient deux substances, la *diméthylpyrocatéchine* ou *vératrol* et l'*éthylméthylpyrocatéchine*, lesquelles possèdent des odeurs safranées fort appréciées des parfumeurs. Ces produits sont l'objet d'une fabrication intéressante.

Le vératrol résulte encore de la distillation de l'acide vératrique en présence d'un excès de chaux; or cet acide se rencontre dans un assez grand nombre de végétaux. On a vu plus haut qu'il est assez abondant dans le *Liatris odoratissima* dont on extrait la coumarine (p. 383).

6. *Aldéhyde anisique et dérivés.* — L'anéthol, que contiennent en abondance les essences d'anis, de fenouil et d'estragon, fournit l'aldéhyde anisique ou aldéhyde méthylparaoxybenzoïque, lorsqu'on l'oxyde par l'acide nitrique étendu.

Cette réaction, due à M. Cahours, peut être pratiquée plus avantageusement en substituant à l'acide nitrique, comme oxydant, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique dilué. L'aldéhyde anisique qu'elle produit, après qu'on l'a purifié en le régénérant de sa combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude, possède une odeur suave d'aubépine; ce fait a provoqué son emploi en parfumerie.

Le même corps peut également être obtenu en partant de l'aldéhyde paraoxybenzoïque, dont il est l'éther méthylique :

$OH - C^6H^5 - COH$,	$CH^3O - C^6H^5 - COH$.
aldéhyde paraoxybenzoïque.	aldéhyde anisique.

Industriellement, l'aldéhyde paraoxybenzoïque est un produit secondaire de la préparation de l'aldéhyde salicylique par la réaction de Reimer. Or cet aldéhyde salicylique était fabriqué en quantités importantes lorsqu'on produisait la coumarine par synthèse; sa production actuelle, si elle n'est plus aussi considérable, n'est cependant pas annulée. Dans cette fabrication, lorsqu'on a enlevé l'aldéhyde salicylique par la vapeur d'eau, si on acidule le résidu et si on l'agite avec l'éther, celui-ci enlève l'aldéhyde paraoxybenzoïque contenu dans le mélange. Ce dernier aldéhyde, maintenu en réaction avec la potasse et l'iodure de méthyle dans l'alcool méthylique bouillant, se change en aldéhyde anisique (MM. Tiemann et Herzfeld).

En dehors de l'aldéhyde anisique lui-même, certains de ses dérivés sont aussi utilisés comme parfums.

On sait que d'une manière générale les aldéhydes aromatiques se combinent aux acétones en présence des alcalis. Si l'on met en contact, à froid, l'aldéhyde anisique avec l'acétone ordinaire, en ajoutant un alcali hydraté, une combinaison se produit

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

peu à peu. Elle possède une odeur tout d'abord peu agréable, rappelant l'odeur de l'œillet d'Inde; après atténuation par le mélange avec d'autres substances, elle constitue un parfum d'une certaine valeur.

On utilise également diverses combinaisons du même genre obtenues avec l'aldéhyde benzoïque et l'acétone, avec l'aldéhyde éthylique et l'aldéhyde benzoïque, avec l'aldéhyde éthylique et l'aldéhyde anisique, etc.

7. *Produits divers.* — D'autres produits chimiques définis sont encore fabriqués par M. de Laire pour l'application spéciale qui nous occupe ici. On citera notamment l'aldéhyde benzoïque de synthèse, les éthers benzoïques, les éthers cinnamiques, les éthers vanilliques, les éthers mixtes (éthylique et méthylique) du naphtol β, l'acétophénone, la benzophénone, certains dérivés de l'essence de térébenthine, etc.

On doit signaler de plus dans son exposition, le glucoside de l'iris et le camphre d'iris.

Enfin, si M. de Laire produit des principes définis et purs, par le mélange de ces derniers, il prépare des parfums divers, que le commerce connaît et apprécie sous des noms qu'ils doivent à leur odeur ou même à une simple fantaisie. Sa vitrine contenait un certain nombre de mélanges de ce genre, sur la valeur desquels notre incompétence ne nous permet pas de nous arrêter.

M. de Laire s'est consacré spécialement à la fabrication des parfums chimiques, mais il n'est pas le seul exposant qui ait présenté au jury des composés de ce genre. Certaines fabriques produisent incidemment, pourrait-on dire, diverses substances parfumées dont la fabrication se rattache aux matières qu'elles traitent plus spécialement.

C'est ainsi, par exemple, que tous les fabricants d'aniline exposent de la nitrobenzine (essence de mirbane); c'est ainsi, plus particulièrement, que MM. Brigonnet et Naville ont placé dans leur vitrine, fort intéressante à des titres divers, de l'aldéhyde benzoïque artificiel, que leur usine produit depuis 1865, et du benzoate de méthyle (essence de Niobé). Toutefois il est utile de remarquer que les applications de l'aldéhyde benzoïque artificielle sont beaucoup plus importantes encore pour la fabrication des matières colorantes que pour la parfumerie.

II. ACIDE SALICYLIQUE.

1. L'acide salicylique, soit libre, soit à l'état de combinaisons diverses, est l'un des médicaments chimiques nouveaux qui semblent avoir pris définitivement place dans les pharmacopées. Sa fabrication a été fondée à l'origine sur un brevet de Kolbe, en date de juillet 1877; l'industrie à laquelle elle a donné lieu était donc naissante en 1878. Le procédé de Kolbe a d'abord été étudié de plus près par ce chimiste et par ses élèves, entre lesquels il convient de citer surtout M. Ost; mais ce n'est qu'à la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

suite des travaux de M. R. Schmidt, de Dresde, que l'on a bien compris son mécanisme. Ces derniers travaux ont d'ailleurs conduit à modifier profondément la fabrication.

On sait que Kolbe indiquait de traiter le phénol sodé sec par un courant de gaz carbonique à des températures que l'on élevait progressivement de 100 à 180 degrés. Il se formait simultanément du phénol et du salicylate de soude sodé, la moitié seulement du phénol employé étant changée en acide salicylique. On attribuait alors la transformation aux deux réactions suivantes :

$$\underset{\text{phénol sodé.}}{2C^6H^5ONa} = \underset{\text{phénol.}}{C^6H^5OH} + \underset{\text{phénol disodé.}}{C^6H^4NaONa};$$

$$\underset{\text{phénol disodé.}}{C^6H^4NaONa} + \underset{\substack{\text{gaz}\\\text{carbonique.}}}{CO^2} = \underset{\substack{\text{salicylate de soude}\\\text{sodé.}}}{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2Na\end{cases}}$$

Toutefois, on avait été frappé dès l'origine de l'invraisemblance de ces deux réactions successives : d'une part, en effet, hors de l'intervention du gaz carbonique, le phénol sodé ne s'altère pas aux températures indiquées plus haut; d'autre part, dès 100 degrés, le phénol sodé absorbe le gaz carbonique sans séparation de phénol, cette séparation ne se produisant qu'à une température plus haute, alors que l'acide carbonique a cessé d'être absorbé.

Aussi Kolbe lui-même, dans ses dernières publications, en était-il venu à formuler simplement la réaction de la manière suivante :

$$\underset{\text{phénol sodé.}}{2C^6H^5ONa} + CO^2 = \underset{\text{phénol.}}{C^6H^5OH} + \underset{\substack{\text{salicylate de soude}\\\text{sodé.}}}{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2Na\end{cases}}$$

2. Dès 1878, M. E. Bauman[1], guidé par diverses analogies, avait exprimé l'opinion que, dans l'action du gaz carbonique sur le phénol sodé, il se produit d'abord du phénylcarbonate de soude,

$$\underset{\text{phénol sodé.}}{C^6H^5ONa} + CO^2 = \underset{\substack{\text{phénylcarbonate}\\\text{de soude.}}}{\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\Big\}CO},$$

lequel, à une température plus élevée, se change en son isomère, le salicylate de soude :

$$\underset{\substack{\text{phénylcarbonate}\\\text{de soude.}}}{\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\Big\}CO} = \underset{\text{salicylate de soude.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2Na\end{cases}}$$

[1] *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1910.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Toutefois cette théorie n'expliquait pas directement la formation du salicylate de soude sodé, produit immédiat de la réaction, non plus que la mise en liberté de la moitié du phénol; il fallait lui ajouter deux hypothèses : il fallait attribuer le premier de ces corps à l'intervention d'un excès de soude, et le second à l'action de l'eau sur le phénylcarbonate de soude, lequel se trouverait dédoublé en bicarbonate de soude et phénol :

$$\underset{\text{salicylate de soude.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2Na\end{cases}} + NaOH = \underset{\text{salicylate de soude sodé.}}{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2Na\end{cases}} + H^2O.$$

$$\underset{\text{phénylcarbonate de soude.}}{\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\Big\}CO} + H^2O = \underset{\text{bicarbonate de soude.}}{\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}\Big\}CO} + \underset{\text{phénol.}}{C^6H^5OH}.$$

D'ailleurs, il manquait à cet ensemble d'idées un point de départ indispensable, à savoir la démonstration expérimentale de l'existence du phénylcarbonate de soude dans les produits de la réaction.

3. En 1883, M. W. Hentschel [1] a étudié les éthers carboniques du phénol. En dirigeant un courant de gaz chloroxycarbonique dans une dissolution aqueuse de phénol sodé, il obtint un précipité d'éther diphénylcarbonique. En chauffant ce produit avec de l'alcool sodé sec, il constata la formation du salicylate de soude et du phénéthol ou éthylphénol :

$$\underset{\text{éther diphénylcarbonique.}}{\begin{matrix}C^6H^5O\\C^6H^5O\end{matrix}\Big\}CO} + \underset{\text{alcool sodé.}}{C^2H^5ONa} = \underset{\text{salicylate de soude.}}{C^6H^4\begin{cases}HO\\CO^2Na\end{cases}} + \underset{\text{éthylphénol.}}{\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O}.$$

Le même composé, chauffé avec la soude, lui donna du phénylcarbonate de soude et du phénol :

$$\underset{\text{éther diphénylcarbonique.}}{\begin{matrix}C^6H^5O\\C^6H^5O\end{matrix}\Big\}CO} + NaOH = \underset{\text{phénylcarbonate de soude.}}{\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\Big\}CO} + \underset{\text{phénol.}}{C^6H^5OH}.$$

Enfin le phénylcarbonate de soude, chauffé avec le phénol sodé, produisit du salicylate de soude sodé et du phénol :

$$\underset{\text{phénylcarbonate de soude.}}{\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\Big\}CO} + \underset{\text{phénol sodé.}}{C^6H^5ONa} = \underset{\text{salicylate de soude sodé.}}{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2Na\end{cases}} + \underset{\text{phénol.}}{C^6H^5OH}.$$

Toutes ces réactions venaient à l'appui de l'hypothèse de M. Baumann. Elles ont

[1] *Journa für praktische Chemie*, t. XXVII, p. 39.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fait l'objet de deux brevets allemands (3 janvier et 30 juin 1883); le dernier de ces brevets vise spécialement une fabrication de l'acide salicylique fondée sur la réaction réciproque de l'éther diphénylcarbonique, de la soude et du phénol sodé, mélangés à molécules égales; cette réaction représenterait, d'après l'auteur, l'ensemble des deux dernières formulées ci-dessus. Un troisième brevet allemand (2 février 1884), du même chimiste, a revendiqué la production en une seule opération de l'ensemble des réactions nécessaires : dans une chaudière chauffée par un double fond et munie d'un agitateur, on évapore à sec le mélange de 3 molécules de phénol avec 4 molécules de soude et on dirige sur la masse pulvérulente un courant de gaz phosgène, en élevant peu à peu la température de 140 à 200 degrés et en maintenant ensuite cette dernière; quand le poids du phénol qui distille a atteint 90 p. 100 de la quantité théorique, on laisse refroidir le salicylate de soude sodé formant le produit de la réaction, on le dissout dans l'eau, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on entraîne par la vapeur d'eau le reste du phénol mis en liberté, et enfin on précipite l'acide salicylique brut par un excès d'acide chlorhydrique.

Entre temps, la Société Schering, de Berlin, avait fait breveter (14 octobre 1883) la production de l'acide salicylique par la réaction du phénol sodé sur l'éther diphénylcarbonique, réagissant à une température comprise entre 160 et 170 degrés :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5O\\C^5H^6O\end{matrix}\right\}CO + 2C^6H^5ONa = C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO^2Na\end{matrix}\right. + C^6H^5OH + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}O.$$

éther diphénylcarbonique. — phénol sodé. — salicylate de soude sodé. — phénol. — éther phénylphénylique.

4. Tel était l'état de la question lorsque, en 1884, M. R. Schmitt en reprit l'étude [1]. Il admit tout d'abord qu'en présence des faits récemment observés l'interprétation de Kolbe ne pouvait plus être admise. Examinant ensuite les réactions formulées par M. Baumann, il fit remarquer que les deux dernières ne sont pas conformes à la réalité; il n'est nullement besoin, par exemple, d'un excès de soude pour transformer le salicylate de soude en salicylate de soude sodé, cette transformation s'effectuant sur le sel bien dépourvu d'alcali, quand on le chauffe suffisamment, en donnant simultanément du phénol :

$$2C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO^2Na\end{matrix}\right. = C^6H^5OH + C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO^2Na\end{matrix}\right.$$

salicylate de soude. — phénol. — salicylate de soude sodé.

M. Schmitt considéra cependant les expériences anciennes de MM. Wilm et Wischin [2], qui montrent l'éther chloroxycarbonique formant l'éther éthylsalicylique par sa réaction sur le phénol en présence du sodium, et aussi les expériences de M. Hentschel, comme rendant très probable la formation préalable du phénylcarbonate de soude. D'ailleurs, dans des recherches ultérieurement faites par M. Hentschel dans le laboratoire

[1] *Journal für praktische Chemie*, t. XXXI, p. 397. — [2] *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 6.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de M. Schmitt, il a été constaté expérimentalement que ce dernier composé prend naissance au contact du gaz carbonique et du phénol sodé.

C'est vers cette dernière direction que M. Schmitt a porté ses recherches. Il se préoccupa d'abord de préparer le phénylcarbonate de soude pur. Ce sel résulte de l'action du gaz carbonique sec sur le phénol sodé pur; l'absorption du gaz est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur et le produit augmente de poids, d'abord rapidement, puis lentement, jusqu'à ce qu'une molécule de gaz carbonique soit fixée. Même en agitant la matière, l'absorption n'est complète qu'après deux ou quatre semaines, suivant la quantité mise en expérience. Le produit est une poudre blanche ayant conservé l'aspect du phénol sodé, mais moins hydroscopique que ce dernier. Au contact de l'eau, il se décompose immédiatement en conformité de l'équation :

$$\left.\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\right\}CO + H^2O = CO^2 + \left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}CO + C^6H^5OH + C^6H^5ONa.$$

phénylcarbonate de soude. — eau. — gaz carbonique. — bicarbonate de soude. — phénol. — phénol sodé.

Chauffé à 120 degrés dans une cornue, le phénylcarbonate de soude se dédouble en gaz carbonique et phénol sodé :

$$\left.\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\right\}CO = CO^2 + C^6H^5ONa.$$

phénylcarbonate de soude. — gaz carbonique. — phénol sodé.

Quand on le chauffe brusquement, de manière à atteindre le plus vite possible 180 ou 200 degrés, le dégagement de gaz carbonique devient plus faible, il distille du phénol, et on obtient un résidu formé de phénol sodé et de salicylate de soude, le dernier sel étant alors d'autant plus abondant que l'élévation de la température a été plus promptement effectuée.

En chauffant en vase clos de manière à empêcher le dégagement du gaz carbonique, dès 130 degrés, le phénylcarbonate de soude se transforme intégralement en son isomère, le salicylate de soude. Il suffit de quelques heures pour que la réaction soit complète; à l'ouverture du vase refroidi, on constate que le gaz qu'il contient n'est pas comprimé.

Enfin, si l'on chauffe entre 180 et 190 degrés, dans un courant d'hydrogène, un mélange à molécules égales de phénylcarbonate de soude et de phénol sodé, il distille du phénol et on obtient un résidu de salicylate de soude sodé :

$$\left.\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\right\}CO + C^6H^5ONa = C^6H^5OH + C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO^2Na\end{matrix}\right.$$

phénylcarbonate de soude. — phénol sodé. — phénol. — salicylate de soude sodé.

Ces faits bien établis donnaient des indications nettes sur les réactions accomplies

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dans la production de l'acide salicylique par le procédé Kolbe. Ces réactions sont exprimées par les formules suivantes :

$$\underset{\text{phénol sodé.}}{C^6H^5ONa} + \underset{\text{gaz carbonique.}}{CO^2} = \underset{\text{phénylcarbonate de soude.}}{\left.\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\right\}CO};$$

$$\underset{\text{phénylcarbonate de soude.}}{\left.\begin{matrix}NaO\\C^6H^5O\end{matrix}\right\}CO} = \underset{\text{salicylate de soude.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO^2Na\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{salicylate de soude.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO^2Na\end{matrix}\right.} + \underset{\text{phénol sodé.}}{C^6H^5ONa} = \underset{\text{phénol.}}{C^6H^5OH} + \underset{\text{salicylate de soude sodé.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO^2Na\end{matrix}\right.}$$

5. Pratiquement, la même étude devait avoir pour résultat de modifier profondément le mode de fabrication adopté jusqu'alors.

L'absorption du gaz carbonique sec par le phénol sodé bien sec également, qui s'opère très lentement sous la pression ordinaire, devient rapide quand intervient le même gaz comprimé à l'aide d'une pompe; la masse s'échauffe assez pour qu'il soit indispensable de refroidir soigneusement le vase, le phénylcarbonate se transformant déjà en salicylate sous l'action de la chaleur dégagée par la compression, alors qu'il est encore en présence d'une grande quantité de phénol sodé non attaqué, ce qui entraîne la production de phénol libre. En refroidissant, la totalité du phénol est changée en phénylcarbonate dans un temps court, quelques heures seulement; en portant ensuite de 120 à 130 degrés, par un courant d'air chaud, l'autoclave dans lequel on a fait l'absorption, le phénylcarbonate se change intégralement en salicylate. Il n'y a donc plus, comme dans le procédé Kolbe, de phénol régénéré dans la réaction; la totalité de celui qu'on a employé se retrouve sous forme de salicylate; le rendement est dès lors presque théorique. De plus, cette méthode diminue à la fois la consommation de soude et d'acide chlorhydrique. Le même procédé est applicable pour les homologues de l'acide salicylique et aussi pour les acides naphtolcarboniques. Il a été l'objet de brevets allemands en date du 24 juin 1884 et du 19 septembre 1884 (brevets français n°s 163161 et 176861).

6. *Acide carbonique liquide.* — Parmi les revendications comprises dans ces brevets figure l'emploi de l'anhydride carbonique solide et liquide. On conçoit aisément, en effet, quelles facilités le gaz liquéfié apporte dans la pratique des opérations dont il vient d'être question; il suffit de mettre en relation un vase contenant de l'anhydride carbonique liquide avec l'autoclave où doit se faire l'absorption pour que celle-ci s'accomplisse très rapidement. Les autoclaves dont on fait alors usage sont construits en fer forgé, à la manière des réservoirs de Natterer, et peuvent résister à des pressions extrêmement élevées. Cette utilisation de l'anhydride carbonique est devenue l'origine de toute une industrie qui reste liée à celle de l'acide salicylique.

La Compagnie générale des produits antiseptiques, concessionnaire pour la France

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

des brevets Kolbe et Schmitt, a été conduite ainsi à fabriquer l'anhydride carbonique liquide. Les appareils qu'elle emploie à son usine de Villers, par Hermes (Oise), ont été installés par son directeur technique, M. H. Gall.

L'acide carbonique est extrait des gaz de la combustion du coke. Ces gaz renferment en moyenne 18 p. 100 d'anhydride carbonique; ils sont lavés pour éliminer l'acide sulfureux, puis refoulés dans un appareil absorbeur contenant une solution de carbonate de soude ou de potasse et muni d'un agitateur. L'azote et l'oxygène s'échappent dans l'atmosphère, tandis que l'acide carbonique est retenu à l'état de bicarbonate alcalin. La solution de bicarbonate est envoyée dans une chaudière, puis portée à l'ébullition; elle abandonne du gaz carbonique très pur, le bicarbonate passant à l'état de carbonate. La solution de carbonate de soude formant le résidu retourne dans l'appareil absorbeur après avoir été refroidie; théoriquement, elle sert ainsi indéfiniment.

Le gaz carbonique pur ainsi obtenu est desséché exactement, puis comprimé dans un appareil à plusieurs cylindres dont le principe rappelle la pompe à cascades de Regnault; en traversant des corps de pompe successifs, il est porté graduellement à 5 atmosphères, 25 atmosphères et 60 atmosphères; il est refroidi soigneusement au sortir de chacun des corps de pompe; il se liquéfie finalement dans un serpentin maintenu froid et placé à la suite du dernier appareil de compression. On le recueille dans des récipients cylindriques en fer forgé, munis de robinets spéciaux permettant d'obtenir un écoulement régulier de gaz carbonique.

Bien que les applications diverses de l'acide carbonique liquide tendent à se multiplier, la fabrication de l'acide salicylique consomme la plus grande partie de celui que produit la Compagnie générale de produits antiseptiques. La pression considérable à laquelle les récipients doivent résister rend leur construction fort coûteuse et charge cette industrie d'un matériel de grande valeur; de plus, l'épaisseur considérable de ces vases fait intervenir dans les transports d'acide carbonique liquide un poids mort fort élevé qu'il faut ensuite retourner à la fabrique. Ces circonstances restreignent forcément le nombre et le développement des applications d'un produit intéressant à beaucoup de points de vue. Toutefois l'acide carbonique liquide est dès maintenant en usage dans diverses industries. Il est employé pour la mise en pression de la bière dans les établissements de consommation; on construit pour cela des appareils permettant de régler la détente du gaz et de le faire agir à pression réduite. Certains fabricants d'eaux gazeuses en font usage dans leurs opérations; on conçoit, en effet, qu'il permette d'exécuter celles-ci avec une grande simplicité. Les chais du Bordelais s'en servent pour filtrer le vin; le gaz convenablement distendu comprime le liquide sur la surface filtrante sans pouvoir l'altérer. Enfin les métaux en fusion, soumis à la pression énorme que fournit l'acide carbonique liquide, se solidifient par refroidissement en une masse complètement dépourvue de soufflures; ils présentent dès lors des qualités qu'on ne rencontre pas d'ordinaire dans les mêmes métaux solidifiés sous la pression ordinaire, etc.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

7. *Salol.* — La fabrication du *salol* se rattache étroitement à celle de l'acide salicylique. On sait qu'on désigne sous ce nom l'*éther salicylique du phénol,* employé en médecine à cause de ses propriétés antiseptiques; ce composé figurait parmi les produits exposés par la COMPAGNIE GÉNÉRALE DES PRODUITS ANTISEPTIQUES.

En avril 1886, M. Nencki, de Berne, a fait breveter en France (n° 176796) un procédé propre à produire cet éther; ce procédé consiste, en principe, à faire réagir le chlorure salicylique sur le phénol, c'est-à-dire à appliquer l'une des méthodes classiques d'éthérification :

$$\underset{\text{chlorure salicylique.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\COCl\end{cases}} + \underset{\text{phénol.}}{C^6H^5OH} = \underset{\text{salol.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2C^6H^5\end{cases}} + HCl.$$

Le chlorure salicylique est lui-même préparé par l'action connue du perchlorure de phosphore ou de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide salicylique.

En pratique, ces réactions peuvent être effectuées simultanément en chauffant pendant quelques heures, entre 120 et 130 degrés, un mélange de molécules égales d'acide salicylique et de phénol avec une demi-molécule d'oxychlorure de phosphore :

$$\underset{\text{acide salicylique.}}{2C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2H\end{cases}} + \underset{\text{phénol.}}{2C^6H^5OH} + \underset{\substack{\text{oxychlorure}\\\text{de phosphore.}}}{PCl^3O^2} = \underset{\text{salol.}}{2C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2C^6H^5\end{cases}} + \underset{\substack{\text{acide}\\\text{métaphosphorique.}}}{PHO^3} + 3HCl.$$

Quand on emploie le perchlorure de phosphore, on fait agir d'abord une molécule de ce composé sur une molécule d'acide salicylique; il se forme du chlorure salicylique et de l'oxychlorure de phosphore. On ajoute au mélange deux molécules d'acide salicylique et trois molécules de phénol, puis on chauffe à 120-130 degrés, comme il a été dit.

Les mêmes réactions s'appliquent à la production des éthers salicyliques des divers phénols, et en particulier à celui du naphtol β, que l'on utilise comme antiseptique sous le nom de *bétol.*

Dans un brevet allemand en date du 21 juillet 1887, le protochlorure de phosphore et le trichlorure de soufre sont ajoutés aux précédents agents d'éthérification; pas plus que ceux-ci, ils ne donnent lieu ainsi à une réaction nouvelle.

Dans le but d'éviter l'emploi du perchlorure de phosphore et des corps analogues, dont le prix est toujours élevé, M. H. Eckenroth a étudié un autre moyen de préparer les mêmes éthers; il l'a fait breveter en août 1886 (n° 178194). Il a remplacé les réactifs précités par l'oxychlorure de carbone réagissant sur un mélange de salicylate de soude et de phénol sodé :

$$\underset{\text{salicylate de soude.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2Na\end{cases}} + \underset{\text{phénol sodé.}}{C^6H^5ONa} + \underset{\substack{\text{oxychlorure}\\\text{de carbone.}}}{COCl^2} = \underset{\text{salol.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2C^6H^5\end{cases}} + 2NaCl + CO^2.$$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dans un autoclave en fonte, il introduit 58 kilogrammes de phénol sodé et 80 kilogrammes de salicylate de soude, tous deux bien secs et finement pulvérisés. L'autoclave est muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un tube amenant le gaz chloroxycarbonique. Il se produit une réaction énergique avec dégagement de chaleur; lorsqu'elle s'est calmée, on la termine en chauffant un peu. En dirigeant dans la masse qu'elle fournit un courant de vapeur d'eau, l'éther phénylsalicylique est entraîné sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à cristalliser. On purifie le salol par cristallisation dans l'alcool faible.

Étant donné que le phénol sodé et le gaz chloroxycarbonique engendrent directement le salicylate, cette première réaction peut être effectuée d'abord; on fait alors agir le gaz phosgène sur le phénol sodé seul, en modifiant un peu la marche de l'opération de manière à produire d'abord le salicylate et à l'éthérifier ensuite.

III. SANTONINE.

Lors de l'Exposition universelle de 1878, la valeur de la santonine atteignait 150 francs le kilogramme; en 1889, son prix est à peu près dix fois moindre. Il semble utile de rapporter ici les causes d'un pareil changement survenu dans la production d'un vermifuge précieux entre tous : elles apparaissent avec évidence quand on étudie, dans la section russe, l'exposition de MM. Ivanoff et Savinkoff.

Parmi ces causes, en effet, la plus importante à beaucoup près, la seule importante, serait-on porté à dire, se rattache à l'entrée des Russes dans l'Asie centrale et à leur établissement dans le Turkestan vers 1866. Cette prise de possession a mis l'industrie européenne en situation de se procurer, dans des conditions d'abondance inconnues jusqu'alors, la matière première qui lui est nécessaire pour fabriquer la santonine.

A 661 kilomètres à l'est de la mer d'Aral, vers la rive droite du plus grand affluent de cette mer, le Syr Daria, se trouve la petite ville de Turkestan, située sur la route qui mène à la ville plus connue de Tachkend, éloignée encore de 268 kilomètres. Quand on parcourt au mois d'août cette route de plus de 900 kilomètres, on est frappé des senteurs énergiques qu'exhale la plaine environnante, surtout entre le Syr Daria et Turkestan; cette odeur est due à la floraison de l'*Artemisia maritima*, qui croît spontanément et en singulière abondance sur toute une contrée immense. Or, jusqu'à cette époque, le *semen-contra* n'avait été fourni que par quelques marchés du bassin méditerranéen, où il conservait un prix élevé et où il n'arrivait d'ailleurs qu'après avoir supporté de longs transports. A l'origine de l'occupation russe, on récolta les *flores cinæ* du Turkestan et on les dirigea sur le marché de Hambourg, où les fabricants allemands purent les acquérir à bas prix. Ce premier mode d'exploitation amena déjà un changement considérable dans la valeur de la santonine. Toutefois les conditions exceptionnellement coûteuses du transport à effectuer sur les 6,000 kilomètres qui séparent Hambourg du Turkestan restaient toujours un obstacle très sérieux : comme

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

la matière première en question ne fournit que 2 p. 100 de principe actif, on transportait inutilement 98 p. 100 de matière inerte; on devait dès lors être conduit à extraire la santonine sur les lieux mêmes où se récolte le *semen-contra*.

L'importance des transports de fleurs d'*Artemisia* devait frapper bien vite un habile négociant de Tachkend, M. Ivanoff, qui a été chargé par le Gouvernement russe de l'entretien des routes du Turkestan et du service des postes parcourant ces routes. Venu en Asie centrale avec l'armée russe, dont il était fournisseur, M. Ivanoff a créé depuis 1875, dans cette contrée naguère encore inconnue, une série d'entreprises industrielles qui ont acquis rapidement un développement surprenant. Les distilleries, les brasseries, les verreries, les scieries, les corderies, les exploitations de mines, les fabrications d'eaux minérales et de glace artificielle, les cultures de vigne, de houblon, de lin et de chanvre, les haras, la banque et les comptoirs de différents genres de M. Ivanoff donnaient lieu, dès 1886, à un chiffre d'affaires annuel que, dans une pièce officielle, M. le général Rosenbach, gouverneur du Turkestan, déclare supérieur à 20 millions de roubles ou 80 millions de francs. Tel est l'homme entreprenant qui, associé avec M. Savinkoff, résolut d'établir en Asie centrale une fabrique de santonine; disposant de moyens exceptionnellement puissants, il l'installa en 1880 dans des conditions bien propres à lui constituer une sorte de monopole. L'endroit choisi pour cet établissement est la petite ville de Tchemkend, située sur la route de Tachkend, à 114 kilomètres avant d'arriver à cette localité. Les environs de l'usine peuvent, dans les années favorables, fournir environ 1 million de kilogrammes de *flores cinæ*.

Dans les premières années, les procédés d'extraction employés à Tchemkend étaient ceux usités dans la fabrication de Hambourg, où on les attribue à M. Zebel; en réalité, ils sont uniquement fondés sur les indications fournies par Calloud dès 1849 [1]. Ils consistent à traiter par l'eau le *semen-contra* mélangé de chaux, à évaporer la liqueur chargée de santoninate de chaux et à l'aciduler par l'acide chlorhydrique pour provoquer la séparation de la santonine brute; cette dernière est enfin purifiée par deux cristallisations dans l'alcool. Mais les difficultés du transport sont telles entre l'Europe et le Turkestan que l'acide chlorhydrique nécessaire ne coûtait pas moins de 0 fr. 85 le kilogramme rendu à Tchemkend; aussi a-t-on remplacé l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique qui, sous le même poids, sature une quantité de base presque triple. Le procédé suivant, variante de celui de Calloud due à M. Kossakowsky, chimiste de la fabrique, est actuellement en usage chez MM. Ivanoff et Savinkoff.

Le *semen-contra* est mis en macération avec un lait de chaux, puis malaxé énergiquement; la santonine qu'il contient forme avec la chaux du santoninate de chaux ($C^{15}H^{19}CaO^4$), soluble dans l'eau. La liqueur obtenue est soumise à un courant de gaz carbonique qui précipite l'excès de chaux sous forme de carbonate de chaux, puis additionnée d'une quantité convenable de carbonate de soude; par double décomposition,

[1] *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XV, p. 110.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

il se sépare du carbonate de chaux, et du santoninate de soude ($C^{15}H^{19}NaO^4$) reste dans la liqueur. On passe le tout au filtre-presse et on additionne la solution limpide et chaude d'une quantité d'acide sulfurique capable de saturer la soude du santoninate : la santonine brute cristallise par refroidissement.

Le carbonate de soude dont on se sert pour cette opération n'est pas importé; il est extrait, par lessivage et cristallisation, d'une soude brute que fabriquent les Kirghiz en incinérant une plante du steppe contenant, dit-on, jusqu'à 30 p. 100 de son poids de matières salines.

Dans ces dernières années, la fabrication mensuelle a atteint 150 pouds, soit 2,457 kilogrammes de santonine pure; elle peut être portée à 2,000 pouds (32,000 kilogrammes) par année. La consommation d'alcool qui, d'après les renseignements fournis par les exposants, atteignait d'abord 1 lit. 50 par kilogramme de santonine, ne dépasse pas actuellement 0 lit. 70, ce qui correspond à une réduction de moitié.

Ces chiffres montrent que la fabrication de Tchemkend peut produire au delà de la consommation totale actuelle du monde entier. L'abaissement énorme qu'elle a déterminé dans le prix de la santonine permettra vraisemblablement d'étendre l'usage de ce médicament précieux à des populations qui s'en seraient trouvées privées par le maintien des anciens prix.

La fabrication asiatique de la santonine a fait disparaître ou à peu près la fabrication européenne.

IV. STROPHANTINE.

En 1878, MM. Hardy et Gallois avaient montré dans l'exposition coloniale française un échantillon de *strophantine,* principe cristallisé découvert par eux en 1887 dans les semences du *Strophantus hispidus;* celles-ci sont employées comme poison sagittaire et poison d'épreuve par les Pahouins, sous le nom d'*inée* ou *onaye.* Vers la même époque, les mêmes chimistes avaient isolé dans cette semence un second principe défini, auquel ils avaient donné le nom d'*inéine.* Bien que l'activité extrême du *Strophantus* ait été constatée dès 1865 par Pelikan et Vulpian, bien que la strophantine ait été reconnue comme étant réellement le principe actif de cette semence, aucune application thérapeutique de ces connaissances ne fut faite jusqu'à ces dernières années, la matière première n'arrivant que fort rarement en Europe. En 1885 cependant, M. Fraser appela de nouveau l'attention sur ce poison du cœur, qu'il avait pu se procurer en certaine quantité, et la question fut alors reprise par divers médecins au point de vue clinique, par M. Catillon au point de vue chimique, et par M. Blondel au point de vue de l'histoire naturelle.

Les semences traitées autrefois par MM. Hardy et Gallois leur avaient été données comme fournies par le *Strophantus hispidus;* elles provenaient en réalité d'un autre *Strophantus* dit *S. glabre du Gabon.* Or d'autres semences voisines arrivent encore en Europe, provenant de la côte Ouest d'Afrique; nous citerons le *S. kombe,* un *S. du Niger*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

encore mal déterminé et un *S. minor* provenant de Sierra Leone. L'incertitude qui règne sur la provenance botanique de ces semences et aussi leur apparence très peu différente ont contribué beaucoup à embrouiller l'étude chimique des substances qu'elles renferment.

En 1887, M. Catillon, en opérant sur le *S. kombe,* en a retiré un corps cristallisé, bien défini : il épuisait 1 kilogramme de semences par 10 litres d'eau bouillante, précipitait la liqueur par le sous-acétate de plomb, filtrait, enlevait le plomb en excès par l'hydrogène sulfuré, filtrait de nouveau et évaporait à une température peu élevée; en abandonnant au refroidissement la liqueur sirupeuse, il obtenait des cristaux incolores. Le rendement ne dépassait pas 9 gr. 5 par kilogramme. La matière ainsi obtenue constituait des aiguilles opaques, fasciculées, qu'on a purifiées aisément en répétant les cristallisations dans l'eau. M. Catillon a caractérisé ce corps comme étant un glucoside dextrogyre, extrêmement toxique; en particulier, il a montré que, contrairement à certains dires, le corps en question n'est pas azoté; il a fait connaître quelques-unes de ses réactions.

En opérant de même sur le *S. glabre,* M. Catillon a isolé (décembre 1887) un principe cristallisé qu'il a reconnu être différent du précédent, mais identique à celui découvert par MM. Hardy et Gallois, en 1877, dans des semences qu'on leur avait dit à tort provenir du *S. hispidus.* Les apparences des deux composés fournis par le *S. kombe* et par le *S. glabre* sont déjà différentes. Le second est, comme le premier, un glucoside, mais il est doué d'un pouvoir rotatoire de sens contraire, il est lévogyre. M. Catillon a relevé d'ailleurs toute une série de différences de propriétés, qui permettent de les distinguer. Un kilogramme de semences de *S. glabre* donne jusqu'à 50 grammes de cristaux.

Quant au *S. hispidus,* M. Catillon n'a pu en obtenir qu'un glucoside amorphe, peu abondant.

Les deux strophantines cristallisées semblent être pourvues de toxicités égales.

Quelque temps après, M. Arnaud, qui avait extrait du bois de l'*Acokanthera ouabaïo,* poison employé aux pays Çomalis, un glucoside, l'*ouabaïne* ($C^{30}H^{46}O^{12}$), ayant été frappé des grandes analogies de propriétés physiologiques qui existent entre ce glucoside et ceux des *Strophantus,* avait comparé (juillet 1888) la strophantine du *S. kombe* avec l'ouabaïne et lui avait trouvé une composition différente, $C^{31}H^{48}O^{12}$. Il avait constaté au contraire, et c'est là un fait fort intéressant, que l'ouabaïne et la strophantine du *S. glabre* sont identiques.

M. Catillon a exposé les divers composés obtenus par lui; ils présentent un réel intérêt, les propriétés remarquables des *Strophantus* devant entraîner leur emploi fréquent en thérapeutique dès que la matière première nous arrivera en quantité suffisante. Or cette importation ne saurait tarder à devenir régulière, les contrées qui fournissent les semences se trouvant de plus en plus soumises à l'influence européenne.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

V. ALCALOÏDES.

A. Sulfate de quinine.

1. Depuis l'Exposition universelle de 1878, il s'est produit pour le sulfate de quinine un fait analogue à celui que nous avons signalé plus haut à l'égard d'une matière moins usitée, la santonine. Il n'est, en effet, aucun produit chimique un peu important dont la valeur se soit aussi fortement abaissée que celle du sulfate de quinine. La statistique suivante, que nous dressons d'après les renseignements fournis par l'intéressant *Jahresbericht* que publie la société Zimmer und C°, de Francfort-sur-le-Mein, donne les prix extrêmes atteints par le kilogramme de sulfate de quinine durant les dernières années :

1880	554 et 443 francs.
1881	531 et 306
1882	444 et 319
1883	322 et 262
1884	322 et 155
1885	190 et 105
1886	134 et 88
1887	106 et 65
1888	88 et 56
1889	60 et 38

Autrement dit, au mois de décembre 1888, la valeur du sulfate de quinine était environ le dixième de ce qu'elle avait été au mois de juillet 1880; elle s'est encore abaissée depuis.

Il semble vain de chercher à expliquer un pareil changement par des raisons d'ordre secondaire, telles que celles qu'on a données quelquefois. L'introduction dans la thérapeutique d'un grand nombre de médicaments antipyrétiques, capables de remplacer la quinine d'une façon plus ou moins satisfaisante, si elle a nui au développement que les fabricants de sulfate de quinine étaient en droit d'espérer pour leur industrie, ne peut certainement pas être invoquée comme une explication suffisante, puisque la consommation du sulfate de quinine a continué à se développer et qu'on a pu évaluer à un dixième environ son augmentation d'une année à l'année suivante. La spéculation sous des formes diverses, dont on a parlé également, est impuissante à déterminer une modification aussi régulière et continue que celle établie par les chiffres précédents; elle ne saurait donc être invoquée davantage, pas plus d'ailleurs que les perfectionnements de détail qu'a pu réaliser la fabrication. Un abaissement considérable dans la valeur de la matière première permet seul de comprendre comment l'industrie du sulfate de quinine a pu supporter un pareil avilissement dans le prix de ses produits.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

C'est qu'en effet les résultats des efforts accomplis depuis une trentaine d'années pour cultiver le quinquina se sont manifestés beaucoup plus rapidement qu'on ne l'avait espéré : alors qu'on avait cru commencer une culture forestière à profits éloignés, l'institution de méthodes d'exploitation perfectionnées a permis d'obtenir des récoltes abondantes sur des plantations relativement fort nouvelles. En outre, progrès capital pour la fabrication, la culture a donné des écorces de quinquina dont la richesse en alcaloïdes laisse bien loin en arrière les meilleures écorces sauvages des forêts de l'Amérique du Sud. Ainsi donc la matière première s'enrichissait au delà de ce qu'on aurait osé espérer, en même temps que sa production s'accroissait.

Ces deux points intéressent trop l'industrie dont il s'agit pour que nous ne cherchions pas à les mettre en évidence par quelques chiffres.

Ceylan a été jusqu'ici le pays qui a produit le plus d'écorce cultivée. Voici, d'après le *The Ceylon Handbook and Directory,* les poids en livres anglaises d'écorce de quinquina exportés de cette île en Europe dans ces dernières années :

1875-1876 [1]	16,842 livres.
1876-1877	56,589
1877-1878	173,497
1878-1879	373,511
1879-1880	1,208,518
1880-1881	1,207,720
1881-1882	3,099,895
1882-1883	6,925,598
1883-1884	11,492,947
1884-1885	11,678,360
1885-1886	15,364,912
1886-1887	14,438,260
1887-1888	11,704,932
1888-1889	11,798,463

Malgré la diminution constatée dans ces derniers temps et attribuée à l'apparition de maladies parasitaires, l'exportation de Ceylan a donc atteint une moyenne de 12,996,985 livres anglaises.

Dans l'Inde anglaise continentale, sur des plantations commencées en 1862, le gouvernement cultive actuellement plus de 6 millions de pieds de quinquinas; les particuliers en possèdent à peu près autant. Les écorces de ces deux origines ont donné lieu aux exportations suivantes :

1880-1881 [2]	699,258 livres.
1881-1882	428,497
1882-1883	641,608
1883-1884	306,419

[1] Du 1er octobre au 30 septembre. — [2] *Idem.*

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

1884-1885	745,730 livres.
1885-1886	857,040
1886-1887	1,286,900
1887-1888	1,449,315
1888-1889	3,074,098

Ces chiffres conduisent à admettre que l'exportation totale de l'Inde anglaise dépasse actuellement 16 millions de livres ou 6 millions de kilogrammes.

Toutefois cette exportation est loin de représenter la production actuelle du pays, car des fabriques d'alcaloïdes exploitent actuellement au Bengale une partie des écorces récoltées; en 1889, elles ont fourni 2,191 livres anglaises de sulfate de quinine et 6,384 livres d'un *fébrifuge* constitué par un mélange d'alcaloïdes du quinquina.

A Java, où les cultures gouvernementales forment une beaucoup plus faible partie des plantations totales, les exportations, en livres hollandaises, ont atteint des chiffres élevés :

1883-1884 [1]	1,104,534 livres.
1884-1885	1,195,970
1885-1886	1,531,156
1886-1887	2,230,275
1887-1888	3,742,025
1888-1889	4,415,031

Elles dépassent donc actuellement 1,655,000 kilogrammes.

Cela conduit à admettre que les colonies asiatiques envoient en Europe bien près de 8 millions de kilogrammes d'écorce de quinquina. On peut en outre prévoir qu'elles cesseront bientôt de prendre aux fabriques européennes le sulfate de quinine qui leur est nécessaire.

Ce n'est pas tout. L'Amérique du Sud, voyant s'appauvrir les forêts qui, pendant longtemps, ont fourni le quinquina au monde entier, s'est mise à cultiver le précieux végétal, et le temps n'est pas éloigné où sa production en écorces riches de culture sera considérable. Il n'est pas possible de recueillir sur ce sujet des renseignements d'ensemble, mais on peut avoir une idée du progrès accompli par le nombre des ballots d'écorces de culture, riches en alcaloïdes, qu'un seul des États producteurs, la Bolivie, a expédiés au marché de Londres depuis quelques années :

1885	2,599 ballots.
1886	3,979
1887	7,190
1888	7,810
1889	9,552

Enfin il existe en beaucoup de pays, à la Jamaïque, à la Réunion, à Saint-Thomas,

[1] Du 1er juillet au 30 juin.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

aux îles Fidji, etc., des cultures encore trop jeunes pour être exploitées, mais dont les produits ne tarderont guère à arriver en Europe.

Évidemment, toutes les écorces de culture, bien que supérieures d'ordinaire aux écorces des plantes sauvages, ne présentent pas la même valeur. Les diverses espèces de *Cinchona* cultivées ne sont pas également riches en quinine, et l'hybridation, que l'on a pratiquée avec succès, est venue encore multiplier les variétés. De plus, pour une même espèce, l'*écorce naturelle*, l'*écorce moussée* et l'*écorce renouvelée* contiennent des proportions très différentes de quinine, la dernière sorte étant de beaucoup la plus riche. Ce qui n'est pas douteux, c'est l'élévation surprenante de la teneur en quinine des bonnes écorces cultivées; il n'a pas été rare dans ces derniers temps de rencontrer des lots d'écorce fournissant 10 p. 100 et au delà de sulfate de quinine.

Le progrès accompli par la culture du quinquina est, on le voit, extrêmement remarquable. Il se poursuivra et il y a grandement lieu de s'en féliciter au point de vue du service rendu à l'humanité tout entière.

Il porte à penser que le sulfate de quinine ne reprendra plus dorénavant les prix élevés qu'il atteignait naguère et qui en interdisaient l'usage aux populations pauvres.

2. Les méthodes d'extraction du sulfate de quinine n'ont guère varié depuis 1878, mais les purifications ont été poussées plus loin; la qualité du produit s'est d'une manière générale améliorée, la pharmacie montrant une tendance de plus en plus prononcée à n'accepter que le sulfate de quinine pur.

Autrefois, quand les fabricants traitaient à peu près exclusivement l'écorce de *Cinchona calissaya*, relativement pauvre en alcaloïdes autres que la quinine, pauvre notamment en cinchonidine, les modes de purification adoptés sur les indications de Pelletier et de Caventou paraissaient suffisants, et le sulfate de quinine industriel ne contenait pas une proportion trop considérable d'alcaloïdes voisins. A mesure que les écorces cultivées sont entrées plus abondamment dans les fabriques, elles ont introduit dans le produit des quantités toujours croissantes de cinchonidine, alcaloïde dont elles sont fortement chargées. Cela est dû à deux particularités : le sulfate de cinchonidine cristallise aisément avec le sulfate de quinine, et le mélange possède l'apparence bien connue du sulfate de quinine léger auquel la consommation est depuis longtemps habituée. Il y a plus, c'est la cinchonidine qui donne au sulfate de quinine la propriété de prendre, dans une cristallisation normalement effectuée, la forme bien connue d'aiguilles fines, longues et soyeuses; c'est elle qui, contenue en faible proportion dans les anciens quinquinas jaunes d'Amérique, a donné dès l'origine au sulfate de quinine commercial une apparence spéciale qu'il ne possède pas lorsqu'il est pur, mais que le public s'est accoutumé à considérer comme lui appartenant en propre. Il y a quelques années, lorsqu'on a commencé à traiter les *quinquina cuprea* (*Remigia*) qui ne renferment pas de cinchonidine, le sulfate de quinine obtenu était en gros cristaux, d'une forme inusitée dans le commerce, le sulfate de quinine pur étant alors à peu

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

près inconnu des fabricants; en ajoutant aux liqueurs des eaux mères de sulfate de quinine provenant du traitement des écorces de *Cinchona* et chargées de cinchonidine, le produit prenait son apparence ordinaire; en fait, on avait été conduit à ne traiter les *cuprea* que mélangés à d'autres écorces. D'ailleurs, si à une solution chaude de sulfate de quinine pur, qui par refroidissement donnerait les grosses aiguilles brillantes de sel pur, on ajoute un centième de sulfate de cinchonidine, le sel se dépose avec l'apparence légère; cette apparence reste la même quand la teneur en cinchonidine est rendue plus considérable. Ces différents faits ont conduit les industriels européens à produire, pendant les premiers temps de l'emploi des écorces cultivées, du sulfate de quinine beaucoup trop souillé de sulfate de cinchonidine.

3. Un pareil état de choses ne pouvait subsister. Quelque opinion qu'on professe sur la valeur thérapeutique des divers alcaloïdes du quinquina, il est indispensable que le médecin prescrivant l'un d'entre eux, la quinine par exemple, sache que celui-là seulement sera administré et le sera à la dose voulue. Si, comme on l'a prétendu, le sulfate de cinchonidine ajoute par sa présence aux qualités du sulfate de quinine, il faut que le thérapeutiste en soit convaincu; il prescrira l'emploi simultané des deux sels mélangés dans les proportions qu'il jugera convenable. En tout cas, le sulfate de quinine ne saurait être un mélange quelconque, une sorte de médicament galénique complexe. La pharmacie s'est donc préoccupée de cette question, et les essais auxquels doit satisfaire un sulfate de quinine officinal sont devenus plus sévères au point de vue de la présence des alcaloïdes voisins.

En 1884, le *Codex* français, adoptant le mode d'essai indiqué par Kerner, a exigé que le sulfate officinal ne renferme qu'un petit nombre de centièmes de sulfate de cinchonidine; d'après lui, 5 centimètres cubes d'une eau mère obtenue à 15 degrés, après traitement de 1 gramme de sel à essayer par 10 centimètres cubes d'eau tiède, doivent, lorsqu'on les additionne de 7 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0.96, fournir une liqueur limpide même après vingt-quatre heures.

La fabrication a tout d'abord trouvé cette exigence excessive. Toutefois la nouvelle pharmacopée autrichienne l'a adoptée à peu près exactement; elle admet l'emploi de 7 centimètres cubes et demi d'ammoniaque, ce qui correspond à une pureté légèrement moindre. Les *Codex* d'Allemagne, de Russie, de Finlande, de Suède, des États-Unis et du Japon ont admis à peu près le même mode d'essai, et par suite le même degré de pureté. La pharmacopée hollandaise est maintenant plus sévère; elle prescrit que la dissolution des bases tenues dans les 5 centimètres cubes de liqueur soit effectuée par 5 centimètres cubes d'ammoniaque seulement. Enfin, d'après ce que l'on sait des travaux de la commission qui élabore la future pharmacopée germanique, celle-ci exigera davantage encore.

L'emploi du sulfate de quinine pur semble donc devoir résulter plus ou moins prochainement de ce mouvement d'opinion; il présente d'ailleurs de nombreux avantages

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

à divers points de vue. Nous remarquerons seulement ici que le sel pur constitue des cristaux prismatiques épais et possède à peu près l'apparence du sulfate de zinc en aiguilles; cette forme *lourde,* que l'on ne sait donner au sel souillé de cinchonidine, constitue donc, tant qu'il en sera ainsi, un premier caractère de pureté des plus faciles à constater.

Le seul argument de valeur qu'on ait relevé contre les exigences de pureté qui tendent à s'imposer porte sur la dépense nécessaire pour transformer un sel presque pur en un sel pur, dépense qui ne serait pas justifiée par le faible avantage résultant de la séparation des 3 ou 4 derniers centièmes de cinchonidine. La dépense en question ne saurait cependant être bien élevée, et il ne semble pas qu'elle doive arrêter longtemps encore les malades et les médecins dans leur désir d'employer un produit pur, sur l'activité duquel ils soient en droit de compter.

L'industrie du sulfate de quinine fabrique donc actuellement au moins trois produits : 1° le sulfate de quinine pur, dit *sulfate lourd,* dont la consommation est restée jusqu'ici fort limitée, par diverses raisons et principalement parce que sa forme n'est pas celle connue du public médical; 2° le sulfate de quinine au degré de pureté voulu par la pharmacopée hollandaise; 3° le sulfate de quinine souillé de 4 à 6 centièmes de cinchonidine et satisfaisant aux essais prescrits par les autres pharmacopées citées plus haut. Quant aux produits d'une moindre pureté, s'ils ont une certaine importance commerciale, ils n'ont pas, pourrait-on dire, d'existence légale dans les pays civilisés.

4. J'ai déjà parlé plus haut, d'une manière incidente, de la fabrication du sulfate de quinine dans l'Inde anglaise. Il y a bien longtemps, en effet, que l'on a songé pour la première fois à traiter le quinquina dans les pays d'origine; l'écorce ne doit-elle pas être transportée à des distances énormes, faire près de la moitié du tour de la terre, pour venir fournir en Europe quelques centièmes de son poids de quinine? C'est cependant depuis quelques années seulement que ce projet commence à être réalisé. Après l'absence d'initiative, la principale difficulté qu'il a rencontrée porte sur la qualité de la main-d'œuvre indigène dans les pays producteurs de quinquina; un autre obstacle vient du prix élevé des acides dans les mêmes contrées.

Les Anglais ont réussi dans l'Inde à établir des fabriques de sulfate de quinine dont le développement semble de nature à porter quelque ombrage aux fabricants européens. Dans l'Amérique du Sud, les choses sont un peu moins avancées, mais le premier pas est fait; du sulfate de quinine de fort bonne apparence figurait au pavillon de la République de l'Équateur, dans l'exposition de M. Manuel Jijon. Après avoir étudié en France, M. Jijon a installé à Quito une fabrique de sulfate de quinine qui, d'après les renseignements fournis par le commissariat, subvient dès maintenant aux besoins de tout le pays et commence à exporter; cette fabrique comporte une chambre de plomb dans laquelle on transforme en acide sulfurique le soufre natif qu'on exploite dans le voisinage.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

B. Ergotinine.

1. De toutes les expositions dans lesquelles figuraient des principes immédiats d'origine végétale, l'une de celles qui ont attiré le plus grand nombre de visiteurs, était au nom de M. Tanret.

Dans sa vitrine, cet exposant avait réuni une série de produits très remarquables par la beauté de leurs formes et par leurs caractères de pureté. L'intérêt s'accroissait singulièrement si l'on considérait que les produits exploités industriellement par M. Tanret ont, pour la plupart, été découverts par lui ou tout au moins étudiés par lui, si l'on savait qu'à propos de chacun d'eux il a réalisé un progrès scientifique toujours intéressant, parfois important. Aux produits de son industrie, M. Tanret avait joint quelques substances actuellement inutilisées, mais qui ont fait l'objet de plusieurs de ses travaux scientifiques. L'ensemble mettait clairement en évidence le savoir et l'habileté dont M. Tanret fait preuve dans la recherche et l'étude des principes immédiats naturels; il faisait grand honneur à ce pharmacien distingué. Cette exposition comptait parmi les témoignages les plus décisifs à relever dans la classe 45 de l'activité des travaux de notre corps pharmaceutique.

2. *Ergotinine.* — Le premier alcaloïde dont M. Tanret s'est occupé est l'ergotinine: il a été découvert par lui dans le seigle ergoté. Cette drogue active a, dès longtemps, excité la curiosité des chimistes. La liste serait longue si l'on citait tous ceux qui ont cherché à en isoler un principe actif bien défini; avant les publications de M. Tanret, les renseignements recueillis sur la question étaient dépourvus de netteté ou même contradictoires, et les produits obtenus présentaient les caractères des préparations galéniques, mais non ceux des composés définis. L'ergotinine qui figurait au Champ de Mars est, au contraire, nettement cristallisée et incolore (avant d'avoir subi l'action prolongée de la lumière); ses propriétés physiologiques et thérapeutiques sont celles qui font employer l'ergot de seigle, mais leur activité est telle qu'à la dose de 0 gr. 003 à 0 gr. 005 l'ergotinine produit chez l'homme des phénomènes d'intoxication qui durent plus de vingt-quatre heures.

La préparation de l'ergotinine est délicate, d'une part, à cause de la stabilité des combinaisons que cette base forme avec les corps gras et les résines qui l'accompagnent dans l'ergot de seigle, d'autre part, en raison de la facilité avec laquelle l'ergotinine se change en une matière amorphe, sous l'influence d'agents physiques, tels que la chaleur et la lumière. Voici comment M. Tanret la pratique.

L'ergot de seigle étant pulvérisé et épuisé par trois fois son poids d'alcool à 95 degrés, on ajoute à la liqueur de la soude caustique, jusqu'à réaction franchement alcaline, et on distille au bain-marie : tout l'alcool passe entraînant de la triméthylamine. On agite le résidu avec de l'éther à 65 degrés (2 litres par kilogramme d'ergot) qui

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dissout l'ergotinine; on décante l'éther, on l'agite avec de l'eau jusqu'à ce que les deux couches liquides, séparées par le repos, soient limpides. On enlève l'eau et on agite l'éther à plusieurs reprises avec une solution assez concentrée d'acide citrique. On décante et on réunit les liqueurs acides, chargées de citrate d'ergotinine, on les lave par agitation avec leur volume d'éther, puis, après addition de carbonate de potasse, on les agite avec de l'éther pur (1/2 litre par kilogramme d'ergot); la base mise en liberté se dissout dans l'éther. On décolore la solution éthérée par le moins possible de noir animal bien lavé, on la filtre et on la distille jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler. La liqueur refroidie à l'obscurité donne, après quelques heures, de l'ergotinine cristallisée; l'eau mère concentrée en fournit encore un peu; la seconde eau mère évaporée à sec donne l'ergotinine amorphe dont il sera question plus loin. L'ergotinine cristallisée est purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant; elle se sépare en refroidissant sous forme d'aiguilles longues et soyeuses, présentant l'aspect du sulfate de quinine. Le rendement atteint parfois 1 gr. 20 d'ergotinine, dont un tiers cristallisée, par kilogramme d'ergot de seigle récent; il s'abaisse dès que la drogue a été conservée; en moyenne, un bon ergot de l'année donne 0 gr. 30 de cristaux et 0 gr. 70 d'alcaloïde amorphe par kilogramme.

L'ergotinine cristallisée est une base monoacide dont la composition est représentée par la formule $C^{35}H^{40}Az^4O^6$. Elle forme de petites aiguilles incolores et inodores; elle s'altère rapidement à l'air et à la lumière en absorbant de l'oxygène. Elle est insoluble dans l'eau; l'éther, le chloroforme et l'alcool la dissolvent : il faut, pour la dissoudre, 50 à 60 parties d'alcool à 95 degrés bouillant et 200 parties d'alcool froid. Elle est très fortement dextrogyre et constitue même l'une des substances les plus actives sur la lumière polarisée; en solution dans l'alcool, elle donne $[\alpha_D] = +335$ degrés; son pouvoir rotatoire diminue quand on la combine à un acide. Elle fond vers 205 degrés en s'altérant. Ses solutions étendues sont extrêmement fluorescentes et se teintent superficiellement en violet sous l'action des rayons lumineux.

L'ergotinine amorphe diffère peu de l'ergotinine cristallisée au point de vue de l'activité thérapeutique. Elle paraît en être une modification peu avancée, un produit d'altération peu profonde. Elle constitue la plus grande partie de la matière que fournit l'ergotinine cristallisée, altérée par la lumière. En dehors de la forme, les deux corps diffèrent surtout par leur solubilité, la base amorphe étant plus soluble dans les divers véhicules.

L'ergotinine forme des sels peu stables que l'eau dissocie aisément; le sulfate, l'azotate, etc., sont peu solubles dans l'eau.

Bien que l'ergotinine ne s'administre qu'à très faible dose, 1/4 ou 1/2 milligramme seulement, la thérapeutique en emploie actuellement des quantités relativement importantes.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

C. Pelletiérines.

1. M. Tanret n'a pas été moins heureux dans l'étude des principes actifs auxquels l'écorce de racine de grenadier doit sa réputation de tœnifuge énergique. Les services que peut rendre cette écorce sont précieux; malheureusement, si l'on veut pouvoir compter sur une action régulière et assurée du médicament, l'écorce doit être fraîche, car la dessiccation et la conservation lui font perdre rapidement son activité. Cette particularité restreint beaucoup les conditions dans lesquelles cette écorce peut être efficacement employée. M. Tanret, en isolant les alcaloïdes auxquels l'écorce doit sa propriété, en permettant dès lors de doser exactement le médicament et de le conserver inaltéré, a augmenté considérablement les ressources dont dispose la thérapeutique pour combattre un parasitisme toujours pénible, souvent dangereux et extrêmement fréquent dans certains pays. J'ajoute qu'au point de vue de la chimie pure, le travail de M. Tanret ne présente pas un intérêt moindre.

En 1878-1879, M. Tanret est parvenu à isoler dans l'écorce de racine de grenadier, quatre alcaloïdes différents : la pelletiérine, l'isopelletiérine, la méthylpelletiérine et la pseudo-pelletiérine. On isole ces principes en opérant comme il suit :

Après avoir mélangé la poudre d'écorce de grenadier avec un lait de chaux, on épuise la masse par l'eau et on agite la liqueur avec du chloroforme, qui s'empare des alcalis mis en liberté et dissous dans l'eau. En agitant le chloroforme avec de l'eau acidulée, on obtient une solution aqueuse de sels d'alcaloïdes; celle-ci étant sursaturée par le bicarbonate de soude, on y dirige un courant de gaz carbonique, pour éviter la présence du carbonate de soude dans la liqueur, puis on l'agite avec le chloroforme. Ce dernier cède ensuite à l'acide sulfurique dilué, par agitation, deux alcaloïdes: l'un, liquide et dextrogyre, est la méthylpelletiérine; l'autre, cristallisé et optiquement inactif, est la pseudo-pelletiérine. La liqueur chargée de bicarbonate de soude étant ensuite additionnée de soude caustique et agitée de nouveau avec le chloroforme, ce dissolvant se charge de deux autres bases, qu'il peut ensuite transmettre à une solution aqueuse d'acide sulfurique, par décantation de la liqueur chloroformique alcaline et agitation avec la solution acide; ces deux bases, isomériques entre elles, sont la pelletiérine, alcali liquide et lévogyre, et l'isopelletiérine, alcali liquide et optiquement inactif.

La séparation de la méthylpelletiérine et de la pseudo-pelletiérine peut être effectuée par la méthode des saturations fractionnées; on décompose partiellement le mélange des deux sulfates en ajoutant à la liqueur une petite quantité d'alcali caustique et on l'agite avec le chloroforme, qui cède ensuite à une liqueur acide l'alcaloïde mis en liberté. La méthylpelletiérine se concentre ainsi dans les premières portions devenues libres; après avoir répété suffisamment les fractionnements ainsi pratiqués, on constate qu'on n'arrive plus à augmenter le pouvoir rotatoire de la liqueur acide. On décompose alors celle-ci par un alcali après l'avoir concentrée, on recueille le pro-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

duit liquide qui se sépare, on le sèche sur la potasse fondue et on le distille dans l'hydrogène. La pseudo-pelletiérine, qui constitue un alcali plus énergique, est restée dans la liqueur dont on a enlevé la méthylpelletiérine; pour l'isoler, on additionne cette liqueur d'alcali caustique et on l'agite avec l'éther; ce dernier, en s'évaporant, fournit des cristaux de pseudo-pelletiérine.

Pour séparer la pelletiérine et l'isopelletiérine, on se fonde sur la facilité avec laquelle le sulfate d'isopelletiérine absorbe l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. On évapore à froid, dans une atmosphère desséchée, la solution des deux sulfates obtenue comme il a été dit plus haut; puis on expose à l'air, sur un papier buvard, la masse desséchée : le sulfate d'isopelletiérine se liquéfie, disparaît dans le papier et dégage les cristaux de sulfate de pelletiérine qui sont beaucoup moins déliquescents. Le sulfate de pelletiérine, décomposé par un alcali caustique, donne l'alcaloïde libre, qu'on dessèche au contact de fragments d'hydrate de potasse et qu'on distille sous pression réduite, la distillation sous la pression normale l'altérant rapidement. Le sulfate d'isopelletiérine s'extrait par l'eau du papier buvard employé : on en retire la base en employant le même traitement que pour la pelletiérine.

2. *Pelletiérine.* — C'est le plus abondant des alcaloïdes de la racine de grenadier. Elle constitue un liquide huileux, incolore, émettant des vapeurs dès la température ordinaire, bouillant en s'altérant vers 195 degrés sous la pression ordinaire, et sans s'altérer à 150 degrés sous la pression de 0 m. 100. Sa composition est représentée par la formule $C^8H^{15}AzO$. Elle s'oxyde rapidement à l'air en se résinifiant. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et surtout le chloroforme. Elle est lévogyre; son sulfate donne $\alpha_D = -30$ degrés. Elle est fortement alcaline, neutralise les acides forts, précipite de leurs sels les métaux proprement dits; à l'air, elle donne, avec l'acide chlorhydrique, des vapeurs blanches, épaisses. Son sulfate, son chlorhydrate et son azotate cristallisent; ses sels perdent une partie de leur base quand on les chauffe soit secs, soit en solution aqueuse, ce qui suffit pour expliquer la rapidité avec laquelle l'écorce de racine de grenadier perd son activité.

3. *Isopelletiérine.* — Cette base a la même composition que la pelletiérine; elle a aussi la même apparence et des propriétés très voisines; elle se distingue par son inactivité sur la lumière polarisée.

4. *Pseudo-pelletiérine.* — Elle constitue le seul alcaloïde cristallisé existant dans ce groupe de corps. On la purifie par des cristallisations dans le chloroforme ou dans l'éther. Chaque kilogramme d'écorce sèche en fournit de 0 gr. 30 à 0 gr. 60. L'alcaloïde sec a la composition $C^9H^{15}AzO$; il cristallise dans l'eau avec 4 équivalents d'eau. Les cristaux hydratés sont des prismes droits qui prennent un développement remarquable, ceux exposés atteignent 0 m. 02 de longueur; ils fondent à 46 degrés en perdant de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'eau; l'alcaloïde desséché et fondu bout à 246 degrés, mais il se volatilise dès la température ordinaire. La pseudo-pelletiérine est très soluble dans l'alcool et dans le chloroforme; elle se dissout dans 2.5 parties d'eau à 10 degrés. Elle est optiquement inactive. C'est un alcali énergique, précipitant la baryte et la chaux. De magnifiques échantillons de sels de pseudo-pelletiérine, le sulfate, le chlorhydrate, le phosphate et l'azotate, exposés au Champ de Mars, montraient la netteté avec laquelle cristallisent les combinaisons salines de cet alcaloïde.

5. *Méthylpelletiérine.* — La méthylpelletiérine tire son nom de la différence de composition observée entre elle, $C^9H^{17}AzO$, et la pelletiérine, $C^8H^{15}AzO$. C'est un corps liquide, bouillant à 215 degrés, soluble dans 25 fois son poids d'eau à 12 degrés, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle est dextrogyre; son chlorhydrate donne $\alpha_D = +22$ degrés. Ses sels sont fort hygroscopiques. C'est le moins abondant des alcaloïdes du grenadier : l'échantillon de 90 grammes figurant dans la vitrine de M. Tanret était le produit du traitement de 500 kilogrammes d'écorce sèche.

6. *Emploi.* — Il résulte des expériences de M. Béranger-Féraud, expériences confirmées depuis par une pratique étendue, que la pelletiérine et l'isopelletiérine possèdent seules, et sensiblement au même degré, les propriétés tœnifuges du grenadier. La pseudo-pelletiérine et la méthylpelletiérine ne sont pas anthelmintiques. La pelletiérine et l'isopelletiérine sont entrées actuellement dans la thérapeutique courante.

D. Caféine.

La caféine, dont les applications thérapeutiques se multiplient chaque jour, présente une propriété qui n'est pas sans gêner souvent dans son emploi : elle forme avec les acides des combinaisons instables, que l'eau dissocie fortement en donnant de la caféine libre; celle-ci, étant peu soluble, se précipite. Cette instabilité des sels, s'ajoutant à l'insolubilité de la caféine dans l'eau, empêche l'emploi de ce principe en injections hypodermiques.

A la vérité, le commerce a fourni, depuis longtemps, des produits qu'il nommait *sels de caféine,* mais M. Tanret a montré que ces sels sont, pour la plupart, constitués par de la caféine libre ou par des mélanges d'acide et de caféine, coexistant à l'état libre; en particulier, les sels à acides organiques n'existent pas. Ces acides dissolvent la caféine, mais seulement quand on les emploie en quantité telle que leur poids est égal à plusieurs fois celui de la caféine. Les sels à acides minéraux, spécialement le chlorhydrate et le bromhydrate, sont cristallisés, mais l'eau les détruit en mettant de l'acide en liberté.

La caféine se trouvant dans le café à l'état de chlorogénate de potasse et de caféine, sel double assez soluble et dépourvu de réaction acide, M. Tanret s'est demandé s'il

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ne serait pas possible, en s'adressant à des acides analogues à l'acide chlorogénique, d'obtenir des sels doubles présentant les propriétés du sel double naturel et susceptibles, par suite, d'être employés en injections hypodermiques. Il a réussi, en effet, à préparer une combinaison de cinnamate de soude et de caféine, ainsi que le salicylate et le benzoate correspondants; ces sels sont neutres en solution et suffisamment solubles pour former des liqueurs contenant de 0 gr. 25 à 0 gr. 30 de caféine par centimètre cube. Le cinnamate et le salicylate de soude dissolvent ainsi la caféine à molécules égales; le benzoate n'en dissout qu'une demi-molécule; étant données les relations existant entre les poids moléculaires de ces différents composés, c'est le salicylate de soude qui permet d'obtenir les solutions les plus riches en caféine.

E. Cocaïne.

La découverte des propriétés anesthésiques spéciales de la cocaïne a donné beaucoup de développement à la production de cet alcaloïde. Aussi longtemps que la consommation s'est maintenue dans des limites étroites, la feuille de coca a été exportée en nature et travaillée dans les fabriques d'Europe. Il n'en est plus guère ainsi; actuellement, des usines installées dans l'Amérique du Sud extraient de la coca une cocaïne brute, que les industriels européens se bornent à purifier par cristallisation. Le produit américain nous est arrivé d'abord fort impur et coloré, mais il s'est amélioré rapidement; aujourd'hui il est incolore et contient seulement quelques centièmes de produits étrangers.

F. Alcaloïdes divers.

Parmi les exposants qui s'occupent de la production des alcaloïdes, il convient de citer MM. Duquesnel et Millot, qui montraient au Champ de Mars de fort beaux spécimens de leur fabrication courante. Les dérivés de l'ésérine, de l'atropine et de l'aconitine, ainsi que l'absinthine cristallisée, autrement dit toute une série de composés que M. Duquesnel a étudiés plus spécialement avec l'habileté qu'on lui connaît, se trouvaient brillamment représentés dans leur vitrine. On y remarquait, en outre, la colchicine cristallisée de M. Houdé et la vératrine de M. Meillière, ainsi que beaucoup d'autres produits dont l'ensemble justifiait bien la réputation dont jouit la marque de M. Duquesnel.

M. Petit, la Pharmacie centrale de France, M. Adrian et quelques autres fabricants français ont exposé, également, des produits du même ordre fort intéressants.

VI. MÉDICAMENTS CHIMIQUES NOUVEAUX.

1. L'introduction dans la thérapeutique de nombreux produits artificiels, susceptibles de rendre à l'art de guérir des services variés, est un fait dont on ne saurait

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

manquer d'être frappé, si l'on compare avec quelque attention les expositions de produits chimiques de 1878 et de 1889.

Ce fait, il est vrai, n'est pas absolument nouveau, et l'on ne peut oublier l'ancienneté relative des applications médicales de l'éther, du chloroforme, du chloral, etc. Toutefois, pendant longtemps et d'une manière à peu près exclusive, les découvertes des chimistes ont été utilisées par les médecins alors seulement qu'elles avaient consisté à extraire de quelque drogue, plus ou moins réputée, le principe immédiat auquel celle-ci doit son activité. Pendant longtemps, en effet, les trouvailles faites en dehors de cette voie sont restées des exceptions heureuses, les initiateurs de la thérapeutique expérimentale étant alors absorbés par l'étude des substances dont l'utilité était anciennement et universellement reconnue. Actuellement, le but à poursuivre apparaît plus dégagé et les méthodes d'expérimentation sont instituées; aussi de nombreux chercheurs s'emploient-ils à passer en revue les composés organiques, innombrables et singulièrement variés, que les chimistes ont obtenus depuis cinquante ans. Quelques succès brillants ont encouragé ces travaux, et le champ des matières connues, pourtant bien vaste et rempli de promesses, ne suffit plus à l'ardeur qu'ils ont provoquée. Il existe aujourd'hui des fabriques puissantes dont les chimistes attitrés recherchent des antithermiques, des antiseptiques ou même des spécifiques de toutes sortes, comme ils recherchaient naguère des matières colorantes bleues, rouges ou jaunes : on explore activement tel groupe de combinaisons que l'on considère comme particulièrement apte à fournir des substances antipyrétiques, par exemple, comme l'on a exploré autrefois la série des bases chromogènes dont l'aniline était le prototype.

Il y a certainement beaucoup à choisir entre les nombreux spécifiques qu'une semblable organisation fait naître sans cesse, tous doués, assure-t-on, de propriétés merveilleuses, tous soigneusement pourvus d'une désignation à étymologie grecque ou latine, bien appropriée au goût médical. La plupart n'a qu'une existence éphémère, l'éloge qu'on en a fait n'étant justifié en aucune manière par les résultats obtenus. Quelques-uns, possédant une action spéciale plus ou moins prononcée, mais non dénués d'inconvénients graves, entrent dans la pratique, s'y maintiennent un certain temps, puis disparaissent. D'autres enfin, très rares en réalité, constituent des acquisitions heureuses pour la thérapeutique et deviennent des médicaments usités.

2. *Antipyrine.* — Parmi ces derniers, le plus célèbre, celui qui semble mériter le mieux son heureuse fortune, est un composé assez complexe connu sous les noms d'*antipyrine* et d'*analségine*. Il a été découvert par M. Ludwig Knorr[1] qui, se fondant successivement sur deux hypothèses relatives à sa constitution, lui a donné d'abord le nom de *diméthyloxyquinizine*, puis celui de *phényldiméthylpyrazolone*. Sa production résulte des réactions suivantes :

[1] *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1883, p. 2597; 1884, p. 546. *Annalen der Chemie*, t. CCXXXVIII, pages 137 à 219.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'éther acétacétique possède une fonction acétonique et peut, dès lors, se combiner à la phénylhydrazine; dès la température ordinaire et par simple mélange, les deux corps s'unissent à molécules égales, avec séparation d'eau :

$$\underset{\text{phénylhydrazine.}}{C^6H^5-Az^2H^3} + \underset{\text{éther acétacétique.}}{C^2H^5-C^4H^5O^3} = \underset{\text{éther phénylhydrazinacétacétique.}}{C^6H^5-Az^2H=C^4H^5O^2-C^2H^5} + H^2O.$$

Ils produisent ainsi un composé huileux, l'*éther phénylhydrazinacétacétique;* celui-ci, chauffé à la température du bain-marie, perd de l'alcool et donne la méthyloxyquinizine ou phénylméthylpyrazolone :

$$\underset{\text{éther phénylhydrazinacétacétique.}}{C^6H^5-Az^2H=C^4H^5O^2-C^2H^5} = \underset{\text{phénylméthylpyrazolone.}}{C^{10}H^{10}Az^2O} + C^2H^6O.$$

On chauffe, pendant deux heures environ, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé se solidifie par refroidissement ou par dilution dans l'éther. La masse obtenue, encore fluide, est versée en agitant dans peu d'éther qui enlève une matière colorante dont elle est souillée; le précipité cristallin obtenu est lavé à l'éther et séché à 100 degrés.

Les mêmes réactions s'effectuent bien, et d'un seul coup, si l'on chauffe molécules égales de phénylhydrazine et d'éther acétacétique, en dissolution dans l'acide acétique cristallisable.

La phénylméthylpyrazolone, cristallisée dans l'eau par refroidissement ou dans l'alcool par évaporation, forme de beaux cristaux prismatiques, durs, brillants, fusibles à 127 degrés; elle distille dans le vide (H = 0 m. 285) à 287 degrés, mais non sans altération sous la pression normale. Elle est à la fois base et acide.

L'antipyrine ou phényldiméthylpyrazolone résulte de l'introduction d'un groupe méthylique dans la molécule, l'alcali passant ainsi à un ordre plus avancé. On l'obtient en chauffant en vase clos, entre 100 et 120 degrés, un mélange à parties égales de phénylméthylpyrazolone, d'éther méthyliodhydrique et d'alcool méthylique. On décolore le mélange par addition d'acide sulfureux et ébullition, puis on sépare l'alcool par distillation; enfin on ajoute de la soude qui précipite l'antipyrine brute sous forme huileuse. Celle-ci se purifie aisément au moyen du toluène bouillant, qui la dissout et l'abandonne incolore en se refroidissant; toutefois les dernières traces de ce dissolvant que retient le produit ne sont pas sans inconvénient, à cause de l'odeur qu'elles lui communiquent; pour les éliminer, on achève la purification par une cristallisation dans l'éther ou dans l'eau.

L'antipyrine fond à 113 degrés; elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool, la benzine, le chloroforme, peu dans l'éther ou le pétrole léger. Le perchlorure de fer donne avec elle une coloration rouge intense; l'acide azoteux développe dans sa solution diluée une coloration d'un bleu vert très caractéristique.

L'antipyrine est en réalité un dérivé de la méthylphénylhydrazine. On l'obtient encore, en effet, en chauffant au bain d'huile, entre 130 et 160 degrés, un mélange en

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

proportions équivalentes d'éther acétacétique et de méthylphénylhydrazine symétrique, ce qui détermine une séparation d'eau et d'alcool :

$$\underset{\text{méthylphénylhydrazine.}}{C^6H^5-Az(CH^3)-AzH^2} + \underset{\text{éther acétacétique.}}{C^2H^5-C^5H^5O^3} = \underset{\text{antipyrine.}}{C^{11}H^{12}Az^2O} + H^2O + C^2H^6O.$$

On épuise la masse obtenue par l'eau bouillante, et celle-ci évaporée donne l'antipyrine. Cette seconde méthode est peu avantageuse au point de vue du rendement.

Les propriétés antithermiques et analgésiques de l'antipyrine sont aujourd'hui bien établies. La consommation s'est accrue considérablement dans ces derniers temps; elle est devenue énorme pendant l'épidémie de grippe qui a sévi en Europe à partir du milieu de 1889.

La Compagnie parisienne de couleurs d'aniline a installé dans son usine du Tremblay (Oise) la première fabrication d'antipyrine; elle peut atteindre une production considérable. Elle a exposé au Champ de Mars de magnifiques échantillons d'antipyrine cristallisée dans l'eau et dans l'alcool.

Le même produit a été exposé en outre par M. A. Petit, qui l'obtient à Puteaux dans une usine de fondation beaucoup plus récente.

3. *Produits chimiques divers.* — Nous ne pouvons passer ici en revue les très nombreux produits artificiels utilisés récemment en thérapeutique. D'ailleurs, une liste dressée en 1889 serait devenue fort insuffisante en même temps qu'encombrée d'inutilités si elle était imprimée en 1890. La fabrication de ces substances ne constitue pas cependant l'une des parties les moins intéressantes de l'industrie chimique. Elle exige des connaissances théoriques étendues, une grande habileté pratique, et une attention toujours en éveil. Il est à remarquer en outre que la tâche qu'elle impose n'est pas dépourvue d'ingratitude, beaucoup de produits, dont la fabrication n'a pu être installée sans une somme importante de travail et de dépenses, étant destinés à disparaître avant d'avoir récompensé les efforts qu'ils ont exigés. Leur production étant cependant indispensable à la pratique pharmaceutique actuelle, on doit savoir gré aux industriels qui s'occupent de la production des médicaments chimiques nouveaux. La Pharmacie centrale de France, M. Adrian, MM. Darrasse frères et Landrin, MM. Fournier et Cie méritent d'être cités à ce sujet.

Une mention spéciale doit être faite de la fabrication de M. Petit. Cet exposant a montré, en très bel état de pureté, la plupart des médicaments chimiques *à la mode* et aussi les plus nouveaux; s'il faut, conformément aux usages, donner à son usine, très récemment créée, le temps de faire ses preuves, il est du moins permis d'augurer très favorablement de son heureux début.

Les industriels qui s'occupent de la fabrication des matières colorantes se sont aussi intéressés aux médicaments chimiques lorsque la consommation de ceux-ci a paru prendre un certain développement. D'ailleurs, la production de certains corps, qui se rattachent

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

étroitement par leur origine à ceux dont s'occupent d'ordinaire ces fabricants, était bien propre à appeler leur attention. Sans aller aussi loin dans cette voie que leurs concurrents allemands, sans provoquer systématiquement la recherche de spécifiques nouveaux, les fabricants français de matières colorantes ont entrepris la préparation de quelques substances pharmaceutiques. Il y a plus, MM. Brigonnet et Naville ont été les initiateurs et les propagateurs de l'*exalgine* ou *méthylacétanilide*. Toutefois nos compatriotes semblent ne s'engager qu'avec réserve dans cette voie et il est même permis de s'étonner quelque peu de les voir se désintéresser à peu près de la fabrication d'un produit aussi employé que la phényldiméthylpyrazolone.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PRÉPARATIONS PHARMACEUTIQUES

RAPPORT

PAR

M. AMÉDÉE VÉE

IMPRIMERIE NATIONALE

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PRÉPARATIONS PHARMACEUTIQUES.

Dès que la réalisation de l'Exposition de 1889 est devenue certaine, les fabricants de produits pharmaceutiques ont répondu avec empressement à l'appel qui leur était adressé. On sait que leur industrie (en dehors des pharmaciens proprement dits qui, lorsqu'ils limitent leur ambition à la satisfaction de leur clientèle directe, n'ont aucun intérêt à prendre part aux expositions) comprend deux catégories :

1° Les fabricants de produits pharmaceutiques, préparant en grand les médicaments officinaux;

2° Les spécialistes, propriétaires d'un petit nombre de produits vendus sous le nom et la marque de leurs auteurs et s'adressant au grand public par l'intermédiaire des pharmaciens.

Les fabricants de produits pharmaceutiques avaient tous, à bien peu d'exceptions près, leur place marquée à l'exposition. L'importance de la plupart de leurs maisons, la nature souvent scientifique des procédés qu'ils mettent en œuvre leur donnaient un véritable droit à l'admission.

L'extension prise par cette branche de l'industrie si complexe des produits chimiques, et surtout ses caractères particuliers sont peu connus. Devant les préjugés, non seulement de la masse du public, mais aussi d'un grand nombre de personnes instruites chez lesquels l'épithète *pharmaceutique* éveille l'idée d'une modeste officine consacrée à l'exécution de quelques formules fixées par la tradition, le formulaire légal ou la science du médecin, on nous excusera d'insister sur les difficultés spéciales contre lesquelles les fabricants de produits pharmaceutiques ont à lutter.

Dans la plupart des fabriques de produits chimiques industriels, même les plus importantes, le nombre des produits est bien restreint si on le compare à l'extrême variété des préparations médicinales. Dans ces fabriques, on peut le plus souvent consacrer à chaque produit un laboratoire séparé, le faire suivre par des chimistes ou des contremaîtres qui se spécialisent et arrivent à la perfection par la pratique. L'attention de la direction est libre de se concentrer sur un petit nombre d'innovations. Rien de semblable dans les fabriques de produits pharmaceutiques; chaque atelier y est consacré non à un produit, mais à une catégorie de produits divers qui exigent chacun des matières, des dosages, des précautions différentes. Le nombre des formules à suivre se chiffre par plusieurs centaines.

Pour chacune, il faut étudier la substitution des moyens mécaniques et des procédés industriels aux pratiques traditionnelles. Le préparateur doit passer de l'une à l'autre sans incertitude et sans erreur. Puis viennent les précautions à prendre dans

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

le conditionnement, les livraisons. Les détails à surveiller sont infinis, et cependant, depuis la rénovation de la fabrication des produits pharmaceutiques par les Ménier, il est, croyons-nous, sans exemple qu'une erreur dangereuse se soit produite dans ces établissements, qui comptent annuellement par millions la valeur des préparations livrées à la consommation française et au commerce d'exportation.

Les spécialistes admis sont, pour la plupart, ou représentent les créateurs de formes pharmaceutiques qui ont réussi à assurer l'effet de beaucoup de médicaments et à en faire disparaître les désagréments, quelles que soient leur saveur et leur odeur[1], souvent même les auteurs d'agents thérapeutiques nouveaux dont l'emploi s'est généralisé[2].

La réputation de leurs maisons, motivée par la perfection de tout ce qui en sort, en a accru l'importance dans une proportion extrêmement considérable. Les visiteurs de l'Exposition ont pu constater chez la plupart d'entre eux la louable préoccupation de faire, soit par eux-mêmes (lorsque, comme on pourrait en citer plusieurs exemples, ils réunissent les qualités de l'industriel à un savoir étendu), soit par l'intervention de collaborateurs distingués, une étude scientifique de leur fabrication qui leur a permis de montrer un grand nombre de produits accessoires des plus intéressants (MM. Fournier et Cie, Chassaing et Cie, Rigault et Chapoteaut, Fumouze, etc.).

L'appréciation de ces mérites à des degrés divers a dû être faite par le jury d'admission, tâche bien délicate parce que la gradation est insensible, et qu'il se trouve un point, dans cette série continue, où il est bien difficile de juger si la spécialité présentée constitue une innovation utile, ou si elle n'est que la simple adaptation des procédés connus à la création d'un article de vente facile.

Ne fallait-il pas protéger la classe 45 contre l'envahissement des spécialités banales (sans parler de celles dont le caractère les rendait inadmissibles)? Le succès, facile en apparence, de préparations évidemment dénuées de tout mérite particulier a persuadé beaucoup de pharmaciens qu'il suffit d'employer en publicité une certaine somme d'argent pour se créer une spécialité. Ils ne voient pas, à côté de succès éclatants, quelques-uns scandaleux, les ruines, bien plus nombreuses qu'on ne croit, accumulées par l'espérance de la fortune facilement acquise.

Un grand nombre de produits spéciaux, pour lesquels l'Exposition n'était évidemment qu'une occasion exceptionnelle de publicité, ont été présentés et écartés, le comité d'admission ayant pensé que la section des produits pharmaceutiques devait être mieux qu'une exhibition de prospectus et de marques de fabrique. Il n'a fait d'ailleurs en cela que se conformer aux judicieuses instructions qui lui avaient été données et

[1] La capsulation (M. Mothes et les inventeurs du procédé par compression), les ingénieux procédés et appareils du regretté Limousin, les papiers sinapismes (Rigollot), les émulsions de Le Beuf, etc.

[2] La pepsine (Boudault), le fer réduit (Quevenne), le traitement de l'asthme par les papiers et cigarettes, l'apiol (Joret et Homolle), etc., pour ne citer dans ces deux catégories que les inventions représentées à l'Exposition.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'après lesquelles l'admission devait être une première constatation de la valeur des produits et du mérite du préparateur.

Avant d'entreprendre l'examen des produits exposés, nous avons le devoir de jeter un coup d'œil en arrière et de nous demander quelle a été la marche de l'industrie spéciale qui nous occupe depuis le dernier grand concours international français. Nous avons, dans le rapport remarquable de M. Ferrand sur l'Exposition de 1878, les termes de comparaisons les meilleurs que nous puissions désirer. M. Ferrand a décrit en détail les procédés de l'industrie pharmaceutique tels qu'ils existaient à cette époque. En relisant son travail, ce qui nous frappe au premier abord, c'est que ses descriptions des procédés principaux s'appliquent presque exactement à l'époque actuelle. Aussi nous croyons-nous dispensé de refaire son œuvre. Il nous suffira de signaler un certain nombre de perfectionnements.

Faut-il en conclure que notre industrie est restée stationnaire? Ce serait une erreur et une injustice. Elle a reçu son principal accroissement dans les années qui ont précédé la dernière Exposition, et M. Ferrand a saisi le moment où le tableau en devenait complet; mais si les procédés fondamentaux sont restés les mêmes en principe, ils ne s'en sont pas moins améliorés plutôt par le travail ininterrompu des fabricants, préoccupés sans cesse de perfectionner les détails de leur production, que par l'introduction d'innovations radicales. La fabrication est infiniment plus soignée et comme forme et comme fond. Elle s'est développée, des maisons nouvelles se sont fondées, l'importance des maisons anciennes s'est accrue et l'impression produite par l'ensemble est celle d'un progrès évident.

A l'étranger, des éléments importants ont fait défaut à l'Exposition par suite de l'abstention officielle de plusieurs grands États, que n'ont pas pu suppléer complètement l'empressement et l'extrême bonne volonté déployée par l'initiative privée; mais si la vieille Europe[1] n'a été représentée que par un nombre de maisons relativement petit, les envois du nouveau monde[2] ont dépassé les prévisions comme nombre d'exposants et comme manifestation de l'activité professionnelle dans ces pays qui doivent, pour la plupart, leur éducation pharmaceutique à la science française.

C'est un résultat dont nous devons nous féliciter malgré que, au point de vue purement commercial, il ne laisse pas que de susciter des appréhensions.

Évidemment, les élèves tendent à se passer du maître. Ce sont des colonies qui, ayant dépassé les années de tutelle, s'émancipent de la métropole.

L'influence française est très apparente dans tous les produits présentés par les pharmaciens américains (en exceptant, bien entendu, ceux des États-Unis), les procédés, la nomenclature sont les mêmes : les matières premières diffèrent souvent beau-

[1] Belgique, Danemark, Espagne, Grande-Bretagne, Grèce, Norvège, Portugal, Roumanie, Russie, Suisse.

[2] Bolivie, Brésil, Chili, États-Unis, Mexique, Paraguay, République Argentine, Salvador, Uruguay, Vénézuela.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

coup. Chaque pays a sa médecine traditionnelle. Les médicaments qu'elle emploie ont revêtu les formes de la pharmacopée française, aussi leur examen était-il instructif, surtout au point de vue de la matière médicale dont l'étude ne rentre pas dans nos attributions.

Nous avons des félicitations et des remerciements à adresser à tous les pharmaciens de l'ancien et du nouveau monde qui suivent nos méthodes, et nous sommes loin de vouloir les atténuer si peu que ce soit, mais nous sommes obligé de signaler, chez de rares exposants étrangers, l'imitation des formes françaises poussée jusqu'à la copie servile des étiquettes, des marques et même des cachets de garantie apposés par nos fabriques les plus estimées.

On a peine à s'expliquer autrement que par une véritable inconscience du caractère délictueux de ces contrefaçons leur exposition sous les yeux du public et des fabricants français. Elle montre à quel point nos exportateurs de produits pharmaceutiques ont besoin d'être protégés sous ce rapport. Si nos contrefacteurs ne craignent pas de venir s'afficher en pleine Exposition française, on se figure aisément les facilités qu'ils trouvent pour exploiter dans leur propre pays cette branche d'industrie illicite et quel tort il font à nos nationaux.

Après avoir essayé de donner une vue d'ensemble de l'exposition des produits pharmaceutiques, nous aborderons l'étude détaillée des produits exposés en les groupant par analogie; mais cette classification n'aura aucune prétention scientifique, l'intelligence des descriptions exigeant que nous prenions surtout pour point de repère la similitude des procédés et la forme des produits obtenus. Tout en cherchant à rendre justice à chaque producteur, nous ne croyons pas qu'il nous soit possible d'établir un ordre de mérite; les listes de récompenses, qui ont reçu la plus large publicité, simplifient notre tâche sous ce rapport. Un certain nombre de maisons ne fabriquent qu'un genre de produits; leur nom viendra naturellement au chapitre de leur spécialité; mais d'autres, et ce sont les plus considérables, celles dont l'exposition a été le plus justement remarquée, les préparent à peu près tous, et comme elles ont le souci de ne se laisser dépasser par aucun concurrent, elles devraient être constamment citées au premier rang et leur nom reviendrait à chaque paragraphe.

Pour éviter ces répétitions, rappelons dès à présent, et une fois pour toutes, que, parmi elles, MM. Genevoix, Buchet et Cie (Pharmacie centrale de France), Adrian et Cie, Darrasse frères et Landrin tiennent la tête de la liste des récompenses parmi les fabricants français. Une observation analogue doit être faite pour plusieurs maisons étrangères dont la fabrication, comprenant les produits pharmaceutiques en général et suivant les procédés français, a été trouvée en grand progrès : MM. Voussakis, en Grèce; Konya frères, en Roumanie; Ibanez y Lamarque, au Mexique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

POUDRES.

Cette fabrication, dont les procédés ne varient guère, était représentée comme d'habitude par les spécimens les plus soignés dans plusieurs vitrines; ils remplissaient exclusivement celle de MM. Poulain et Cie, qui s'en occupent spécialement. A côté des poudres viennent naturellement se ranger les farines médicinales; elles ont beaucoup perdu de leur importance commerciale depuis l'invention des papiers sinapismes, et l'interdiction presque absolue jetée par la chirurgie moderne sur les cataplasmes.

Signalons cependant une ingénieuse innovation apportée par MM. Boggio-Aulagne dans la préparation de ces derniers. Se basant sur ce que la matière mucilagineuse se trouve principalement dans l'enveloppe de la graine de lin, tandis que l'amande fournit surtout de l'huile dont l'utilité est problématique, si le rôle du cataplasme se borne à entretenir une chaleur humide, ces fabricants séparent l'enveloppe par des blutages soignés, la déshuilent par le sulfure de carbone, et obtiennent ainsi de légères pellicules qui donnent avec l'eau un mucilage volumineux et épais, et ne sont pas exposées à rancir.

HUILES SIMPLES MÉDICINALES.

Aucune huile végétale n'a été soumise au jury de la classe 45; elles figuraient dans une autre partie de l'Exposition. L'huile de foie de morue représentait les huiles animales.

Plusieurs producteurs français, continentaux ou coloniaux, font des efforts méritoires pour résister à la concurrence de l'étranger : M. Soetenay, armateur à Dunkerque; M. Riche, à Saint-Pierre et Miquelon. Parmi les spécimens d'huile blanche les mieux réussis, le jury a distingué l'envoi de la sœur Césarine, aussi de Saint-Pierre et Miquelon.

Nous retrouvons de l'huile blanche supérieure, dans la section anglaise, exposée par M. Hogg, producteur français estimé depuis longtemps, mais dont l'huile a dû être exposée à l'étranger pour donner satisfaction à la classification officielle, qui est basée sur la nationalité du produit, non sur celle de son auteur.

L'huile de foie de morue se retrouve encore en Portugal, de la fabrication de MM. Arriega et Lane; mais la Norvège prime tous ses compétiteurs par l'abondance de sa production, et les égale au moins par les soins donnés aux produits. Son grand marché est l'Angleterre, où les huiles blanches préparées de manière à ne pas se troubler par le froid sont seules estimées.

Aussi les Norvégiens ont-ils soin de les exposer, avant l'expédition, aux températures les plus basses qu'il est facile d'obtenir dans leur pays, pour déterminer le dépôt de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

toute la partie cristallisable, et les échantillons soumis au jury étaient conservés dans la glace où leur limpidité restait absolue.

Les huiles ambrées, blonde, et brune médicinale, qui intéressent davantage les pharmaciens français, n'étaient pas moins soignées. Une médaille d'or (à la Commission norvégienne, exposition collective), plusieurs médailles d'argent, des médailles de bronze et des mentions ont été méritées par les exposants norvégiens.

Le défaut d'espace nous oblige à ne mentionner que brièvement les tentatives faites pour extraire de l'huile de foie de morue un ou plusieurs principes représentant plus ou moins bien ses propriétés. La plus rationnelle paraît être celle de M. Chapoteaut, dont le morrhuol est exposé.

M. Déjardin émulsionne l'huile de foie de morue à l'aide du malt.

En Angleterre, Keepler (maison Burrough Welcome et C^ie^) utilise, pour faciliter son ingestion, la singulière propriété que possède la solution maltée de donner avec l'huile un mélange dans lequel elle est si bien dissimulée, que le liquide, même sous le microscope, a l'apparence d'une dissolution.

EXTRAITS.

Malgré l'extension donnée à l'emploi thérapeutique des principes actifs définis, les extraits de plantes médicinales resteront encore longtemps au nombre des médicaments les plus utiles. Il n'existe pas, parmi les produits pharmaceutiques, de préparations plus importantes.

Le procédé de concentration par l'évaporation dans le vide s'est généralisé, qu'il s'agisse d'obtenir des extraits mous, secs ou fluides. Les maisons qui, en 1878, avaient conservé le bain-marie ont transformé leur outillage, et chaque fabricant s'est ingénié à introduire toutes les améliorations de détail que son expérience lui suggérait; la plus utile est la substitution, dans le double fond de l'appareil, de l'eau chaude à la vapeur, même détendue. On évite ainsi la surchauffe de la masse extractive lorsque, en se desséchant plus ou moins complètement, elle est soustraite à l'agitation produite par la formation des bulles de vapeur.

Des échantillons aussi parfaits que possible, sous le rapport de la conservation des propriétés organoleptiques de la matière, premier indice de leur activité physiologique, figuraient dans les vitrines de tous les fabricants, soit de ceux dont la fabrication embrasse tous les produits pharmaceutiques, et que nous avons cités en commençant, soit des fabricants spéciaux, parmi lesquels le premier rang revient à MM. Duboe, Daussé et C^ie^, disputé cependant par M. Grandval, dont le père a inauguré la préparation en grand des extraits obtenus dans le vide. Les extraits secs de ce fabricant conservent toutes les qualités qui ont fait leur réputation. MM. Rondel et Genestout avaient pris soin d'indiquer sur chaque extrait le titre en principe actif de la matière première employée.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

EXTRAITS FLUIDES.

Malgré de vives controverses sur la légitimité de leur emploi par les pharmaciens, dans lesquelles nous n'avons pas à entrer, les extraits fluides donnent lieu à une fabrication de plus en plus étendue et très améliorée.

Les premiers extraits fluides qui ont été proposés pour la préparation des sirops n'étaient guère qu'une dissolution de l'extrait mou de la matière première; souvent même leur volume était tellement réduit, qu'il était matériellement impossible que toute la quantité de substances prescrites entrât dans leur composition.

Les préparateurs ont augmenté le volume de l'extrait par rapport à celui du sirop à obtenir. Ils se sont attachés à recueillir les principes aromatiques volatils et à les faire entrer dans le produit. Tous les fabricants d'extraits exposent des extraits fluides. M. Mouysset les prépare tout spécialement dans les conditions que nous venons d'indiquer.

L'introduction en France de plusieurs médicaments venant de l'Amérique du Nord a donné de l'extension à la préparation des extraits fluides dits *américains,* ou extraits *poids pour poids;* on les obtient en épuisant par l'alcool la matière première; les liqueurs concentrées qui s'écoulent de l'appareil au début de l'opération sont mises à part; le reste de la colature est évaporé avec les ménagements convenables au degré nécessaire pour compléter, par sa réunion aux premiers produits, un poids égal à celui du médicament, base de la préparation.

Ces extraits sont, pour le médecin, un moyen commode et sûr de faire entrer dans les potions une dose exactement connue de la plante dont ils désirent utiliser l'effet. On peut leur rattacher l'extrait fluide de quinquina du savant professeur de Vrij, dont l'usage se répand de plus en plus dans les officines françaises.

EXTRAITS CONCENTRÉS PAR CONGÉLATION.

Quelle que soit la perfection des résultats obtenus par l'emploi des appareils à vide, deux fabricants de produits pharmaceutiques ont cherché à faire mieux encore. Le vide ne dispense pas complètement de l'application de la chaleur, et favorise la disparition de quelques matières très volatiles; ces inconvénients sont complètement évités lorsqu'on concentre les liquides aqueux en les soumettant à une congélation partielle plusieurs fois répétée. Le principe de cette méthode avait été depuis longtemps non seulement imaginé, mais appliqué, sans succès durable.

MM. Adrian et C^ie^, Vée et C^ie^ ont pensé que le moment était venu de faire une tentative sérieuse pour la faire entrer dans la pratique. Leurs procédés ont été publiés par chacun d'eux d'une manière assez complète pour nous dispenser de les décrire à nouveau. Indiquons seulement que, tandis que M. Adrian obtient par la congélation

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

des blocs de glace qu'il divise au moyen d'une râpe spéciale avant de les turbiner, MM. Vée préfèrent s'opposer par l'agitation à l'agglomération des menus cristaux de glace. Puis, lorsque le moment arrive où le maximum de concentration qu'on peut obtenir par la congélation est atteint, M. Adrian a recours, pour achever la mise en consistance de l'extrait, à l'évaporation par le vide dans un appareil soigneusement étudié et combiné, pour que l'action nuisible d'une élévation de température, d'ailleurs très faible, soit réduite à son minimum comme durée. MM. Vée utilisent aussi l'action du vide, mais à froid, en présence de substances hygrométriques. Toutes les personnes compétentes qui ont examiné les extraits obtenus par la congélation ont reconnu leur supériorité sur ceux qui ont été faits jusqu'à ce jour. On comprendra cependant que nous nous abstenions de nous prononcer sur l'avenir qui leur est réservé.

TABLETTES MÉDICINALES.

Les procédés de fabrication des tablettes médicinales, plus encore que ceux des extraits, sont fixés depuis longtemps.

La clientèle française reste attachée aux tablettes sucrées, découpées à l'emporte-pièce et timbrées. C'est une fabrication assez facile dans laquelle on réussit sûrement, à condition de soigner les détails et de ne pas chercher à forcer le rendement des appareils. MM. Chassevant et C^ie^, successeurs de Collas, sont restés fidèles à ces principes et leur doivent le maintien d'une légitime réputation.

MM. Duboé, Dausse et C^ie^, Duperron, Rondel et Genestout exposent également des spécimens très réussis, des formes et compositions les plus variées.

Tablettes comprimées. — Quelques tentatives de fabrication de tablettes comprimées, composées de poudres agglomérées par une forte pression, sans emploi de mucilage, ont été faites en France, mais, par les motifs donnés par M. Ferrand dans son rapport, ce procédé ne paraît pas devoir se naturaliser parmi nous. Peut-être faut-il faire exception pour les tablettes de chlorate de potasse, parce que ce qui est un défaut chez d'autres est un mérite chez elles, la lenteur de leur désaggrégation maintenant plus longtemps le chlorate au contact de la muqueuse. Notons aussi qu'une préparation très répandue, les pastilles de charbon de Belloc, sont obtenues par compression depuis de longues années (maison Fournier et C^ie^).

Le procédé de compression a été appliqué par M. Gustave Chanteaut à la préparation de lentilles solubles contenant un principe actif, exactement dosé, pour injections hypodermiques.

Ce procédé est très prospère à l'étranger, où les tablettes comprimées ont reçu la dénomination de *tabloïdes*. MM. Haussmann, en Suisse, Burrough Welcome and C^ie^, en Angleterre, Warner, aux États-Unis, en ont de larges assortiments, de fabrication très soignée et comprenant l'application aux injections hypodermiques.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

GRANULES, PILULES, DRAGÉES, POUDRES COMPRIMÉES.

Les perfectionnements apportés aux pilules, notamment aux piluliers rotatifs, ont déterminé chez tous les préparateurs exposants l'abandon de la bassine qui ne pouvait donner des pilules ou granules acceptables, comme régularité et comme dosage, qu'aux conditions réunies d'une grande habileté chez l'ouvrier, d'une surveillance assidue par le chef de maison. L'extension donnée à l'emploi des granules comme moyen d'ingestion et de dosage des alcaloïdes et glucosides les plus actifs a suscité la création de maisons nouvelles. Concurremment avec M. Lecouppey, récompensé aux expositions antérieures, MM. Duboë-Dausse et C^ie^ montrent des granules, pilules et dragées récemment adjoints à leur fabrication d'extraits, et objet des mêmes soins; MM. Fournier et C^ie^ ont encore augmenté leur assortiment de pilules et granules portant, imprimé, le nom du médicament qu'ils renferment, précaution utilement ajoutée à toutes celles qu'on peut tirer de tous les détails du conditionnement. Ils ont été suivis dans cette voie par MM. Rigaud et Chapoteaut qui ont, de plus, appliqué le procédé de compression aux granules et même aux poudres granulées. MM. Maillard et Radane, en plus d'une série très complète de produits usuels, exposent des pilules enrobées à la kératine. Aux États-Unis, la fabrique de granules et médicaments de forme analogue de Warner a une importance considérable et expose un assortiment proportionné à sa fabrication.

CAPSULES MÉDICINALES.

Nous ne pouvons dans cette classe de médicaments signaler aucune innovation aux procédés. Plusieurs fabricants ont joint aux capsules ovoïdes anciennes et aux capsules sphériques (perles, etc.) les grosses capsules souples importées pour la première fois de Russie, par Taetz.

Nous retrouvons dans cette spécialité MM. Fournier et C^ie^, préparateurs des perles de Clertan, Lecouppey, Thévenot, Pingeon, M. Chat, successeur de Viel, de Tours. M. Capgrand-Mothes a compris, dans son exposition, un petit matériel combiné pour faciliter la fabrication des capsules aux pharmaciens désireux d'écarter, autant que possible, de leur officine les produits qu'ils n'ont pas eux-mêmes préparés.

MM. Maillard et Radanne ont des perléines doubles contenant dans des cellules séparées des médicaments différents, destinés à réagir dans l'estomac, après la dissolution de l'enveloppe.

MM. Fumouze frères ont amené à un haut degré de perfection la fabrication des capsules à enveloppe de gluten, gluten préparé par eux-mêmes en quantité considérable et dont ils exposent des échantillons d'une grande pureté, à côté des copahivates des différentes bases usitées pour solidifier le baume de copahu.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TISSUS ET PAPIERS MÉDICINAUX, SINAPISMES EN FEUILLES, PANSEMENTS ANTISEPTIQUES.

Cette branche de l'industrie pharmaceutique reste la même, sous le rapport de la fabrication et sous le rapport du personnel, sauf l'extension considérable donnée à la préparation des articles nécessaires aux pansements antiseptiques. La rénovation de la chirurgie par l'application de cette méthode, dont les bienfaits sont inestimables, a créé des besoins qui, au début, n'étaient satisfaits que par l'importation de produits étrangers. M. Desnoix est le premier fabricant français qui, à notre connaissance, ait entrepris de créer l'arsenal des pansements antiseptiques. M. Beslier l'a suivi de près et en expose un assortiment nombreux. Ces deux préparateurs ont aujourd'hui des concurrents dont la production ne figurait pas à l'Exposition, du moins dans la classe 45.

Le pansement antiseptique comprend des matières spongieuses et des tissus, absorbants ou imperméables, des filaments divers pour ligatures (crin ordinaire ou crin de Florence, qui est l'intestin du ver à soie préparé, catgut, soie, fils métalliques); toutes ces matières peuvent être, ou simplement purifiées, c'est-à-dire rendues *aseptiques* par des traitements chimiques; ou imprégnées de médicaments antiseptiques divers (acide borique, chloral, iodoforme, acide phénique, sublimé corrosif, etc.), rigoureusement dosés, pour que l'action spéciale en soit assurée sans que l'absorption inévitable d'une partie de la substance par l'économie produise de véritables empoisonnements dont on a vu de malheureux exemples.

Aucune fabrication pharmaceutique n'exige plus d'attention, de sentiment de la responsabilité du préparateur, et cependant, comme elle touche aux industries du tissage, des ouates, des étoupes, elle tend à tomber entre les mains d'industriels, plus ou moins couverts par une association avec un pharmacien diplômé, dont les intentions ne doivent pas être suspectées, mais qui ne présentent certainement pas des garanties suffisantes sous le rapport de l'instruction professionnelle.

A côté des fabricants que nous venons de nommer à l'occasion des antiseptiques, MM. Grorichard, de Besançon, Jouisse d'Orléans, exposent des tissus réussis. Parmi les spécialistes, nous retrouvons l'utile papier moutarde de Rigollot, dont la marque conserve le premier rang, malgré que des concurrents, tels que M. Esménard, produisent des papiers dont on peut user sans craindre de déception.

MM. Fumouze frères ont accompagné leur toile vésicante de spécimens de leurs matières premières, et ont même mis sous les yeux des pharmaciens visiteurs de l'Exposition un superbe échantillon de cantharides... à demi épuisées par les dissolvants, pour montrer une fois de plus qu'une bonne apparence trompe souvent, et que le titrage du principe actif, lorsqu'il est praticable, permet seul de juger une matière première.

A l'étranger, nous trouvons des pansements antiseptiques chez MM. Burrough Wel-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

come et Cie, G. Haynes, en Angleterre, des tissus pharmaceutiques et des papiers sinapismes chez MM. Seabury et Johnson, aux États-Unis, toutes maisons des plus sérieuses et dont les produits sont de bonne apparence.

FERMENTS ET DÉRIVÉS.

Le rapport si complet de M. Ferrand, en 1878, classe les ferments physiologiques parmi les spécialités. Il ne cite, comme étant d'un usage général, que la pepsine. Au moment où il écrivait, la diastase et la pancréatine étaient encore des nouveautés. Aujourd'hui les expositions de ferments, de leurs dérivés (peptones) et de leurs annexes (poudres alimentaires) forment un des éléments les plus intéressants et les plus importants de la classe 45. Le chemin parcouru en dix ans est considérable. On sait quelles sont les difficultés contre lesquelles les préparateurs ont à lutter : l'extrême altérabilité de ces matières et leur défaut de résistance à une élévation, même modérée, de température. Toutes les opérations doivent être menées rapidement et protégées autant que possible contre le développement des ferments putrides par l'emploi méthodique de la glace, ou des mélanges réfrigérants (notamment pendant la dialyse). Pour les évaporations, le vide est d'une application difficile, parce qu'aucune des dispositions d'appareils aujourd'hui en usage ne défend la matière, lorsqu'elle arrive à l'état pâteux, contre une élévation de température supérieure de quelques degrés à celle qui tue les ferments. Des dispositions spéciales (bain-marie à température constante assurée par l'emploi d'avertisseurs électriques et exposés à un courant d'air) sont en usage chez MM. Chassaing, avec quelques modifications qui ne touchent pas au principe même de l'appareil, appliqué par Boudault sous une forme moins perfectionnée, dès l'origine de cette fabrication. On parvient ainsi à obtenir les ferments sous toutes les formes en usage (poudres, paillettes, état pâteux ou liquide) sans qu'aucun soupçon de putridité se mêle à l'odeur fade qu'ils possèdent naturellement, et à des titres que l'emploi de la dialyse permettrait d'élever presque indéfiniment, s'il existait un intérêt pratique à dépasser une certaine limite. La pepsine primitive de Boudault digérait dix fois son poids de viande; elle était, suivant le langage usité, au titre 10. MM. Chassevant et Cie, ses successeurs, ainsi que leurs principaux concurrents, présentent des pepsines à des titres qui vont jusqu'à 1,000 et au delà.

L'emploi de la pepsine a suggéré celui des peptones. Au lieu de s'en rapporter à l'estomac humain du soin d'utiliser le supplément de ferments dont il a besoin, il a semblé plus sûr d'opérer la digestion, en dehors de l'organisme, pour lui présenter, l'opération étant faite, des albuminoïdes immédiatement assimilables, et dans bien des cas la réussite a justifié cette prévision.

Nous n'avons pas à décrire le procédé général de préparation des peptones, qui est bien connu.

En ce qui les concerne, plus encore que pour les ferments, il est d'une extrême

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

importance que les propriétés organoleptiques de la solution ne puissent causer aux malades aucune répugnance, puis, alors même que cette condition est réalisée, il est indispensable, pour prévenir la fatigue que cause inévitablement l'usage prolongé d'un même aliment, de lui donner des formes et des saveurs variées. De ce besoin sont nées les préparations si diverses que nos fabricants excellent à imaginer.

Enfin, rapprochées des peptones, non par leur nature, mais par leur usage, des poudres alimentaires diverses (viandes, légumineux, etc.) sont mises à la disposition des malades et des convalescents.

MM. Chassevant et Cie limitent leur fabrication aux pepsines, aux peptones et à leurs préparations; leur peptone en poudre, blanche, légère, d'une saveur à peine sensible, est des plus remarquables. MM. Chassaing et Cie préparent tous les ferments physiologiques; ils ont augmenté l'attrait scientifique de leur exposition en joignant aux variétés usuelles (pepsine, pancréatine, diastase) des ferments animaux puisés dans tous les termes de la série zoologique et une collection de ferments végétaux (jéquiritine, émulsine, myrosine, pectase, etc.). Très méritante est aussi la fabrication de MM. Rigaud et Chapoteaut et de M. Catillon; les produits exposés par ces deux maisons comprennent les ferments usuels, et des préparations bien combinées.

Étranger. — L'industrie des ferments, spécialement l'extraction de la pepsine, n'est pas moins développée à l'étranger qu'en France, du moins comme importance, sinon comme perfection. Les grandes maisons anglaises en exposent des préparations qui se vendent beaucoup, mais nous ne sommes pas renseigné sur les procédés de préparation, ni sur les titres des ferments, n'en ayant rencontré aucun échantillon en nature.

Dans le nord de l'Europe existent des fabriques très importantes dont les produits cherchent à s'introduire en France depuis quelques années. Les essais que nous en avons faits n'ont pas donné de bons résultats, malgré l'annonce de titres extrêmement élevés. Il paraît évident que, dans ces pays, on ne distingue pas avec assez de soin la simple dissolution des albuminoïdes, résultat bien facile à obtenir, surtout en présence de l'acide chlorhydrique, de la peptonisation complète. Cependant en Danemark, MM. Jensen et Langenbeck Petersen ont exposé des pepsines de belle apparence et de titre normal. Il en est de même de MM. Coyetaux, en Suisse et Denaeyer, en Belgique. Le produit de M. Guttierez, au Chili, est évidemment un résultat de début. M. Borges de Castro, au Brésil, montre des peptones très bien réussies. M. Naumann, en Suisse, des poudres de viande. M. Tenngreen, en Norvège, des poudres alimentaires remarquables en ce qu'elles ont pour matière première la chair et les œufs de la morue. C'est un agent d'alimentation tout à fait spécial que le préparateur n'a pas réussi à rendre agréable, résultat assurément trop difficile à obtenir, mais qui mériterait d'être étudié dans ses effets.

Nous ne voudrions pas terminer ce rapport sans mentionner au moins l'exposition

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

collective scientifique organisée par M. Pontier. Si nous nous sommes abstenu de citer les produits pharmaceutiques, ou les documents concernant leur fabrication, qu'elle renferme, ce n'est pas que nous n'eussions pu y trouver un grand nombre de faits des plus intéressants, mais, étant rétrospective, elle restait en dehors de notre cadre. Nous espérons d'ailleurs que l'ouvrage promis par son organisateur fixera, mieux que les quelques lignes que nous aurions pu lui consacrer, le souvenir d'une des parties les plus intéressantes de l'exposition pharmaceutique de 1889.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

HUILE DE FOIE DE MORUE

RAPPORT

PAR

M. A. RICHE

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
RAPPORTEUR GÉNÉRAL DE LA CLASSE

IMPRIMERIE NATIONALE

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

HUILE DE FOIE DE MORUE.

Les récits de Cook établissent qu'en 1764 on recueillait déjà à Terre-Neuve l'huile qui est en si grande abondance dans les foies de morue; elle s'écoulait des foies accumulés, sous forme d'un liquide noir, nauséabond, qui servait exclusivement dans l'industrie des cuirs, où elle est, d'ailleurs, utilisée de notre temps.

Quelques médecins anglais ont recommandé, vers la fin du siècle dernier, l'huile de foie de morue pour le traitement des rhumatismes, mais ce n'est qu'à partir de 1840 que ce *médicament-aliment* a pris une certaine importance, qui est considérable aujourd'hui et qui ne fait que s'accroître, car certains médecins l'ordonnent à la dose journalière de 100, 200 grammes et même davantage.

Nos connaissances sur cette huile se sont accrues, dans ces temps derniers, par un travail très intéressant de MM. Arm. Gautier et Mourgues, qui considèrent, avec de Jongh et de nombreux spécialistes, l'huile de foie, blonde ou brune, obtenue après l'entassement des foies pendant quelques heures, ou quelques jours, comme supérieure à l'huile blanche préparée avec les foies absolument frais, par suite de la dissolution de divers principes biliaires; ils ont retiré des huiles brunes un acide nouveau, l'acide morrhuique, que de Jongh avait décrit, à l'état impur, sous le nom de *gaduine*, et, outre divers alcaloïdes connus qui sont la butylamine, l'amylamine et l'hexylamine, trois bases nouvelles, la déhydrotoluidine, l'aselline et la morrhuine.

Suivant ces auteurs, les huiles de foie de morue agissent par cet acide et par ces alcaloïdes, en excitant le système nerveux, en accélérant la dénutrition et, corrélativement, en augmentant l'appétit. Néanmoins ils s'empressent de reconnaître que l'efficacité de cet aliment tient aussi à deux autres groupes d'agents, l'iode et le brome, et surtout les corps gras; tout le monde est d'accord pour considérer ces matières grasses comme très assimilables, et douées de propriétés reconstituantes, par la présence du phosphore qui s'y trouve à l'état de phosphates, d'acide phosphoglycérique, de lécithine et de phosphore organique.

Chez les phtisiques, les rachitiques, les scrofuleux, la désassimilation en phosphates calcaires étant très active, on comprend toute l'efficacité de l'huile de foie de morue qui fournit à l'économie le phosphore sous les formes où il est dans le lait et dans l'œuf. Néanmoins il ne faut pas méconnaître, d'une part, que le phosphore est en très minime proportion dans les huiles et, d'autre part, que cette proportion est un peu supérieure dans les huiles blanches, de telle sorte qu'à ce point de vue celles-ci seraient préférables. Le débat entre les partisans des huiles blanches et ceux des huiles brunes

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

n'est donc pas clos; l'huile blanche est acceptée bien plus facilement par les enfants, qui sont les principaux consommateurs, et en général, elle est mieux supportée par l'estomac.

Enfin, il y a lieu de se demander si les alcaloïdes signalés par MM. Gautier et Mourgues ne prendraient pas naissance en proportion plus forte dans des huiles brunes, préparées après un séjour trop prolongé à l'air, et si, pour certaines personnes délicates, il n'y aurait pas inconvénient à consommer, à l'état d'huile brune, les doses massives administrées aujourd'hui.

M. Monrad Kröhn, notre collègue norvégien au jury de la classe 45, dont la compétence est parfaite en ces matières, a bien voulu m'envoyer sur ce sujet des notes qui sont résumées dans cet article.

Les pêcheries de morue en Norvège ont existé de temps immémorial et, par suite, la production de l'huile de morue; ce n'est qu'après 1830 qu'on l'a fabriquée comme produit médicamenteux, et Bergen a été, de tous temps, le grand marché et le centre d'expédition de cette matière pour le monde entier.

Pendant les vingt ou vingt-cinq premières années, on payait au même prix les huiles de toute sorte; aussi la fabricatien était-elle grossière et les produits très communs. Ce n'est qu'en 1855 que M. P. Moller, pharmacien à Christiania, s'attacha à montrer que l'huile médicinale doit être préparée avec des foies frais et qu'il faut éviter un contact prolongé dans l'air; ce fut lui qui appliqua, en Norvège, le procédé de chauffage à la vapeur employé par M. Hogg, depuis 1849, dans les pêcheries de Terre-Neuve.

A partir de ce moment, le travail fut divisé : il y eut le pêcheur, le vendeur de foie et le fabricant d'huile, et l'on distingua l'huile blanche à la vapeur, l'huile ambrée ou jaune naturelle, l'huile blanche-brune.

L'huile blanche se prépare avec les foies de morues n'ayant passé que la nuit dans les filets ou sur les hameçons; on enlève les foies en veillant à ce que la vésicule biliaire ne soit pas percée et, après les avoir nettoyés et lavés avec soin, on les porte dans des bassines à double fond, chauffées par la vapeur. L'huile extravasée et écumée est mise dans des barils en fer-blanc, exposés au froid, entièrement remplis et hermétiquement fermés; il se précipite des corps gras solides que l'on sépare en tirant l'huile au clair, ou en la filtrant rapidement pour qu'elle soit le moins possible exposée au contact de l'air; ce produit solide représente près du tiers de l'huile environ; on le nomme *stéarine*.

L'huile est jaune paille à peine, d'autant plus blanche et plus douce que les foies étaient frais. Lorsqu'elle a été préparée à basse température, comme on vient de le dire, ce qui est d'autant plus facile que la pêche a lieu pendant l'hiver, elle ne se fige pas à 4 degrés au-dessous de zéro; et l'on attache beaucoup d'importance à ce qu'il en soit ainsi, parce que les Anglais tiennent essentiellement à ce que l'huile reste limpide, sans dépôt dans les bouteilles pendant l'hiver.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Lorsque les foies sont vieux ou altérés, l'huile est colorée, de goût désagréable; si de la bile y a été mélangée, elle prend une saveur amère.

La fabrication d'huile à la vapeur est de plus en plus répandue; on l'a établie non seulement à terre, mais sur les bateaux à vapeur et les voiliers de pêche.

La saison de la pêche commence en janvier et se continue jusqu'en mai, et si le froid a cessé on embarque de la glace et de la neige.

Les falsifications avec des huiles d'arachides, de sésame ou d'autres huiles étrangères n'ont pas de raison d'exister, parce qu'elles sont plus chères que celle de la morue. Dans les années où la pêche de la morue manque, on peut être exposé à la voir mélanger avec l'huile de foie de «*sei, gadus virens, charbonnier*», poisson qui vient en bancs immenses dans le Finmark pendant l'été après le départ de la morue.

Quand il en est ainsi, la méthode du refroidissement pour la purification de l'huile a sa raison, parce que l'huile de ce poisson se fige plus facilement que celle de la morue.

On pourrait y mélanger aussi l'huile du «Haakjarring, *scymmus boralis*», qui se pêche en grande quantité dans le Finmark et dans la mer boréale; elle exhale une odeur désagréable.

L'huile de morue du Finmark se congèle plus aisément que l'huile de morue de Sandmör, de Nordmör, de Komsdalen et des îles Lofoden. On attribue ce fait à ce que ces morues se pêchent un peu plus tard et se sont gorgées d'un petit poisson, «Lodde, *Osmerus arcticus*, ou *Melotus grönlandicus*», dont la graisse n'a pas eu le temps d'être élaborée dans le corps des morues lorsqu'on les pêche.

La fabrication de l'huile ambrée ou jaune naturelle a fait peu de progrès, parce qu'elle est souvent effectuée par le pêcheur lui-même, sans soins, avec des instruments primitifs, en présence de l'air, à une température trop élevée.

Les foies plus ou moins altérés sont placés dans des bassines sans en avoir été nettoyés; il se déclare une fermentation, qu'on laisse continuer trois ou quatre semaines, après laquelle l'huile est écoulée et mise en barils.

Les résidus de ces foies, chauffés doucement, donnent une seconde huile médicinale; après quoi on les chauffe fortement à feu nu et on les exprime : il en résulte une dernière huile très brune qui est employée pour le graissage des cuirs et le corroyage.

La troisième sorte d'huile, dite *blanche-brune*, est obtenue par la fermentation des foies en barils fermés qu'on débouche de temps en temps, pour laisser échapper les gaz de la fermentation qui est prolongée jusqu'à pourriture pendant plusieurs mois; cette huile est alors écoulée; elle est claire et de teinte brune peu foncée.

On en fabrique une grande quantité depuis les travaux de M. de Jongh, qui la déclare supérieure aux autres par suite de la présence, en quantité notable, des produits biliaires, acides et autres.

En Norvège, les conditions sont extrêmement favorables pour la pêche et la pro-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

duction de l'huile de foie de morue, parce que les côtes sont extrêmement étendues et que la pêche a lieu sur ces côtes et non en haute mer, et parce que la température très basse se prête à l'obtention d'une bonne huile.

Enfin le Norvégien est un navigateur décidé, prêt à porter dans tous les pays du monde les produits de son industrie.

En 1889, comme en 1878, les expositions des fabricants de Norvège étaient nombreuses et renfermaient d'excellents produits.

PÊCHE DE LA MORUE EN NORVÈGE, EN 1889.

	Poissons.	Foies.
Sondmör	5,500,000	15,000 hectol.
Nordmör	2,000,000	5,000
Romsdalën	1,200,000	3,000

Cette pêche occupe 15,000 hommes et 140 bateaux couverts, 6 bateaux à vapeur et 1,070 bateaux ouverts.

Aux îles de Lofoden : 18 millions de poissons, 23,500 hectolitres de foies, 12,000 hectolitres d'huile par la vapeur;

7,100 bateaux, 30,000 hommes.

A l'extérieur des mêmes îles :

4 millions de poissons, 8,500 hectolitres de foies, 1,800 hectolitres d'huile par la vapeur.

A Finmark : 21 millions de poissons, 58,000 hectolitres de foies, 4,300 hectolitres d'huile par la vapeur.

Il y a 12,500 hommes et 3,000 bateaux.

Bergen a exporté en barils de 116 litres :

	1888.	1889.
Huile blanche supérieure	6,740	6,100
Huile ambrée médicinale	15,800	18,400
Huile jaune [1]	11,000	11,700
Huile blanche-brune	9,600	10,000
Huile brune pour corroirie	31,000	37,000

L'industrie norvégienne était largement représentée dans la classe 45 : en premier lieu, par une commission officielle à laquelle le jury a décerné une médaille d'or; puis par 15 exposants, y compris un d'eux qui était hors concours, M. Jervell, en qualité de membre d'un jury de classe.

Parmi ceux-ci, 10 ont obtenu des récompenses : 2 médailles d'argent, M. Dahl et M. Isdahl; 4 médailles de bronze et 4 mentions honorables.

[1] Elle est souvent employée pour l'usage médicinal chez les populations pauvres.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les autres pays, au contraire, ne comptaient qu'un petit nombre d'exposants d'huile de foie de morue.

La France s'est vu attribuer 2 médailles d'argent : une à sœur Césarine (de Miquelon), l'autre à M. Soctenaey, armateur, à Dunkerque. Une médaille de bronze a de plus été décernée à un exposant de Saint-Pierre, M. Riche.

Il n'y avait qu'un seul exposant anglais, M. Hogg; c'est ce pharmacien qui eut, le premier, l'idée, en 1849, d'utiliser la vapeur, dans l'extraction de l'huile de foies frais, pour éviter l'altération des foies et des huiles.

C'est surtout sur la côte anglaise de Terre-Neuve que se fabrique l'huile de foies frais. Un grand nombre de petits pêcheurs s'y adonnent exclusivement. Le bateau appelé *wary*, qu'ils montent à deux ou trois hommes, ne s'éloigne jamais des côtes et regagne la terre à la chute du jour.

Outre l'huile dont nous venons de parler, on fabrique à Terre-Neuve d'autres variétés qui se différencient par leur couleur : l'huile blanche, l'huile blonde ou jaune foncé, l'huile brune, l'huile noire.

A Saint-Pierre et Miquelon, la pêche de la morue commence en mars et dure jusqu'à la fin d'août.

L'objectif de nos marins est surtout la pêche de la morue, qui est aussitôt salée. La préparation de l'huile ne tient dans les préoccupations de l'armateur qu'une place très accessoire; néanmoins quelques beaux produits de Miquelon ont paru mériter les récompenses citées plus haut.

Voici comment se pratique la pêche à Saint-Pierre et Miquelon :

Le bâtiment prend la haute mer où il reste jusqu'à ce que son chargement soit complet, ce qui s'effectue en trois semaines environ. Il embarque à bord plusieurs petits canots plats « doris », que l'on met à flot lorsqu'on est arrivé sur un banc de poissons; chacun d'eux porte deux hommes munis de lignes, et le soir ils rejoignent le bâtiment où l'on sale la morue.

Les foies sont enlevés et mis à part dans des tonneaux; à la rentrée du navire dans le port, ces tonneaux sont déposés sur la grève où ils séjournent souvent plusieurs mois avant le traitement des foies.

Cette opération est faite par des industriels spéciaux « bouilleurs », qui en extraient par la chaleur une huile brune, de mauvaise qualité.

Nous sommes donc très en retard sur les Norvégiens et les Anglais, et, quand on considère ce qu'obtiennent ces derniers dans les mêmes parages, on regrette vivement de voir les Français perdre un produit de valeur dont la consommation s'accroît chaque jour.

Le tableau qui suit résume le travail de l'huile de foie de morue sur la cote anglaise [1].

[1] *Statistical tables of the United Kingdom*, London, 1888.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

EXPORTATIONS.

DÉSIGNATION.	1882.		1883.		1884.	
	TONNES.	VALEUR.	TONNES.	VALEUR.	TONNES.	VALEUR.
		francs.		francs.		francs.
Huile de morue { commerciale.....	3,883	11,260,700	2,937	9,604,000	3,687	11,800,000
Huile de morue { médicinale.....	328	1,576,800	404	1,933,850	235	1,189,775
TOTAUX.....	4,211	12,837,500	3,341	11,537,850	3,922	12,989,775

La plus grande partie de ces huiles est importée en Angleterre; puis viennent, par ordre d'importance, les États-Unis et le Canada. Les autres pays ne figurent que pour 2 à 4 tonnes dans le total.

Voici le triste tableau de la production d'huile de foie de morue à Saint-Pierre et Miquelon :

EXPORTATIONS DE L'HUILE DE MORUE EN 1887.

Tonnes.....	513
Valeur.....	203,223f

Et cependant la pêche de la morue représente un armement considérable :

PÉRIODE DÉCENNALE, 1876 à 1886.

Nombre de navires.....	532
Tonnage.....	59,142
Nombre d'hommes d'équipage.....	10,683

Les armements de Saint-Pierre et Miquelon ont occupé 9,777 hommes en 1888; 9,193 hommes en 1889. Sur ce nombre, il y en avait, en 1888, 3,697 pêcheurs des côtes de Bretagne et de Normandie, formant les équipages de 105 navires (2,438 hommes), avec salaison à bord, et de 46 navires (1,259 hommes), avec sécheries.

En 1889, il y avait 5,401 pêcheurs des côtes de France, formant les équipages de 209 navires, tant avec salaison à bord qu'avec sécheries.

En 1888, Saint-Pierre armait pour la grande pêche 216 bateaux avec 3,538 hommes d'équipage; en 1889, 229 bateaux avec 3,792 hommes d'équipage.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

Composition du jury 3

Introduction, par M. A. Riche, rapporteur général de la classe 45 5
Rapport de M. H. Suilliot, trésorier du Comité d'installation de la classe 45 33

Grande industrie chimique. — Rapport de M. E. Lequin 35

Première partie. — Industrie de la soude 39
Chapitre I. Acide sulfurique 41
Chapitre II. Décomposition du sel 65
Chapitre III. Industrie du chlore 76
Chapitre IV. Soude Leblanc 91
Chapitre V. Soude à l'ammoniaque 105
Chapitre VI. Procédés divers de la fabrication de la soude 114

Deuxième partie. — Industrie de la potasse 119
Chapitre I. Potasse 119
Chapitre II. Industrie du soufre 126
Chapitre III. Acide sulfureux 129
Chapitre IV. Sulfure de carbone et sulfo-carbonates 130
Chapitre V. Eau oxygénée 133
Chapitre VI. Industrie du phosphore 136
Chapitre VII. Alun et sulfate d'alumine 137
Chapitre VIII. Chromates et bichromates 145
Chapitre IX. Iode 148
Chapitre X. Antimoine 150
Chapitre XI. Borax 151
Chapitre XII. Prussiates 153
Chapitre XIII. Acide acétique et acétates. — Acide pyrogallique 156
Chapitre XIV. Acides tartrique et citrique 158
Chapitre XV. Éther et chloroforme 161

Savonnerie. — Rapport de M. J.-Ch. Roux 169
Considérations générales 171
Savonnerie marseillaise 174
Liste des récompenses 181
Exposants hors concours 190

Industrie stéarique. — Produits de la petite industrie chimique. — Utilisation des déchets. — Rapport de M. Ed. Michaud 193
Origine de l'industrie stéarique 195
Procédés de fabrication 197

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Bougies à trous 204
Emploi des acides gras 205
Situation économique de l'industrie stéarique 205
Récompenses 206
Glycérine 209
Glycérine brute 210
Glycérine brute de saponification 210
Glycérine brute de distillation 211
Glycérine brute extraite des lessives de savonnerie 211
Extraction de la glycérine des corps gras avant leur transformation en savon 212
Emploi du gris de zinc 213
Emploi de l'eau seule à haute pression 213
Usage de la glycérine brute 214
Raffinage de la glycérine brute 214
Glycérine chimiquement pure 215
Produits divers de la petite industrie chimique 216
Utilisation des déchets 216
Produits extraits de certains résidus 216
Lessives 218
Épuration des eaux industrielles 218
Huiles et graines de lubrification 218
Désincrustants 220

PÉTROLES, PARAFFINE, VASELINE. — Rapport de M. A. Rich[illegible] 221
Pétroles 223
Paraffine 258
Vaseline, pétréoline 267

MATIÈRES COLORANTES. — Rapport de M. P. SCHÜTZENBERGER 275
Matières colorantes organiques artificielles 277
Matières tinctoriales organiques naturelles. — Extraits colorants divers 323

ENCRES D'IMPRIMERIE, CIRAGES ET PRODUITS DIVERS. — Rapport de M. Ch. LORILLEUX 337
Encre d'imprimerie 339
Cirages et produits divers 346

INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC ET DE LA GUTTA-PERCHA. — Rapport de M. E. CHAPEL 351
Caoutchouc 353
Gutta-percha 366
Situation générale 368

PRODUITS À L'USAGE DES SCIENCES (ALCALOÏDES). — Rapport de M. E. JUNGFLEISCH 375
A. — Produits minéraux 377
I. Lithine 377
II. Sulfure d'argent 379
B. — Produits organiques 380
I. Produits chimiques employés comme parfum 380
II. Acide salicylique 388

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

III. Santonine 396
IV. Strophantine 398
V. Alcaloïdes 400
A. Sulfate de quinine 400
B. Ergotinine 406
C. Pelletiérines 408
D. Caféine 410
E. Cocaïne 411
F. Alcaloïdes divers 411
VI. Médicaments chimiques nouveaux 411

Préparations pharmaceutiques. — Rapport de M. Amédée Vée 417
Considérations générales 419
Poudres 423
Huiles simples médicinales 423
Extraits 424
Extraits fluides 425
Extraits concentrés par congélation 425
Tablettes médicinales 426
Granules, pilules, dragées, poudres comprimées 427
Capsules médicinales 427
Tissus et papiers médicaux, sinapismes en feuilles. Pansements antiseptiques 428
Ferments et dérivés 429

Huiles de foie de morue. — Rapport de M. A. Riche 433

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

CLASSE 46

Procédés chimiques de blanchiment, de teinture d'impression et d'apprêt

---

RAPPORT DU JURY INTERNATIONAL

PAR

M. JULES PERSOZ

DIRECTEUR DE LA CONDITION DES SOIES ET DES LAINES DE PARIS

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

COMPOSITION DU JURY.

MM. Cordier, *Président*, sénateur, ancien manufacturier	France.
Walque (François de), *Vice Président*, professeur à l'Université de Louvain	Belgique.
Persoz, *Secrétaire-Rapporteur*, directeur de la condition des soies et laines à la Chambre de commerce de Paris, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Decaux, ingénieur civil, directeur des teintures aux manufactures des tapisseries des Gobelins et de Beauvais, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Crafts (J. M.), *suppléant*	États-Unis.
Vallet, *suppléant*, ancien négociant en tissus de laine écrue, membre du jury à l'Exposition d'Anvers en 1885	France.
Permezel, *expert*	France.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PROCÉDÉS CHIMIQUES

DE BLANCHIMENT, DE TEINTURE, D'IMPRESSION

ET D'APPRÊT.

INTRODUCTION.

Avant d'aborder la description des progrès réalisés, depuis 1878, dans les industries variées comprises sous le titre précédent, le rapporteur se considère comme tenu de traiter une question qui intéresse d'une manière directe l'accomplissement de sa mission; en cela il n'est que l'organe des comités d'admission et d'installation, ainsi que du jury de la classe 46. Il s'estimerait heureux si, en remplissant le mandat qui lui a été donné par ses collègues, il réussissait à prévenir, une fois pour toutes, le retour d'une irrégularité qui se renouvelle à Paris à chaque Exposition universelle depuis 1867, au grand étonnement des manufacturiers intéressés et au préjudice de l'ordre méthodique qui devrait régner dans une organisation bien entendue.

Voici l'historique des faits que nous avons à présenter :

Dans une réunion qui a suivi celle de l'élection de son bureau, le comité d'admission de la classe 46 avait exprimé, à l'unanimité de ses membres, le vœu qu'une modification fût introduite dans le libellé du titre de cette classe, ainsi que dans l'appellation des produits qu'elle doit comprendre.

Un texte nouveau soumis à l'administration substituait aux mots *procédés chimiques*, du titre, ceux de *produits des industries* et supprimait le mot *spécimens* qui précède la désignation de tous les articles.

En même temps que ces modifications, le comité demandait le renvoi des *échantillons de préparations pour la teinture* à la classe 45 (produits chimiques et pharmaceutiques), celui des *toiles cirées* à la classe 21 (tapis et tissus d'ameublement), enfin il proposait une rédaction désignant bien et exclusivement tous les produits de la classe. Il ne cherchait donc pas à étendre les limites de ses attributions, mais à faire rendre à chacun ce qui lui appartenait.

Cette réclamation était d'autant plus nécessaire qu'antérieurement une autre classe avait invoqué ces termes de *procédés* et de *spécimens* pour enlever à la classe 46 un grand nombre d'exposants d'articles en coton, sous prétexte que celle-ci n'avait pas droit à des produits, mais tout au plus à de petits échantillons suffisants pour faire apprécier les procédés.

On avait prétendu même que les procédés dont nous avions à nous occuper pouvaient

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

être représentés par des descriptions. Nous soutenions, au contraire, qu'ils devaient l'être par des produits fabriqués. « Les produits, disions-nous, ne sont-ils point le résultat même des procédés et n'offrent-ils pas le meilleur moyen d'en apprécier la valeur? Que deviendrait la classe 45, si on lui enlevait ses produits chimiques pour ne lui laisser que la description des procédés? »

Au surplus, l'exposant communique rarement le détail de ses méthodes; il se borne d'ordinaire à présenter ses articles, laissant au jury le soin d'estimer le mérite de la fabrication d'après les difficultés vaincues.

En parcourant le règlement, on peut remarquer que la classe 46 a seule été mise au régime des *procédés* et des *spécimens*.

L'interprétation donnée à ces mots avait occasionné en 1878, comme déjà en 1867, des conflits fâcheux. Ajoutons que ces conflits ne s'étaient produits qu'avec la classe 30, comprenant les fils et tissus de coton, et jamais avec celles de la soie, de la laine ou du lin. Aucune d'elles ne nous avait réclamé des exposants, sous prétexte que les opérations de blanchiment, de teinture ou d'impression portaient sur l'un ou l'autre de ces textiles.

C'est pour éviter le renouvellement de semblables ennuis que nous avions cru devoir demander en temps utile un changement de titre; malheureusement, ce vœu ne reçut pas l'accueil désiré. Par une lettre adressée à notre président, M. Cordier, sénateur, l'honorable directeur général exprimait le regret de ne pouvoir nous accorder satisfaction, l'impression du règlement étant depuis longtemps et définitivement terminée.

Cependant il jugea à propos de réunir les présidents et secrétaires des différents comités ressortissant au groupe des produits textiles, afin de bien délimiter les attributions des deux classes en cause.

Selon nous, la classe 30 devait s'occuper uniquement des produits directs de la filature et du tissage des cotons, qu'il fût question d'écrus ou d'articles filés et tissés en couleur, tandis qu'à la classe 46 appartenaient les articles *blanchis, teints, imprimés* ou *apprêtés,* formés par tous les textiles (coton, laine, soie et autres), ces articles ayant acquis, par des traitements chimiques et quelquefois mécaniques particuliers, des caractères nouveaux, une façon complémentaire sans aucun rapport avec la filature ou le tissage. En définitive, nous réclamions comme nôtres tous les manufacturiers exposant à titre de blanchisseurs, de teinturiers ou d'imprimeurs des différents textiles.

La réunion indiquée plus haut demeura sans résultats. S'appuyant sur les précédents déjà signalés et précisément sur le texte que nous avions cherché à réformer, les représentants de la classe 30 ne cachèrent pas leurs nouvelles revendications. Les circulaires qu'ils adressèrent, peu après, aux comités départementaux et aux manufacturiers ne tendaient à rien moins qu'à absorber tous les exposants d'articles en coton, appartenant régulièrement à la classe 46. Malgré cette influence, la plupart des blanchisseurs, teinturiers et imprimeurs sur coton, guidés par le bon sens et la logique, vinrent d'eux-mêmes, avec ceux qui impriment ou teignent d'autres textiles, se ranger

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

dans notre section. La classe 30 voulut alors les réclamer comme siens. C'est contre cette prétention que la nôtre protesta à l'unanimité, invoquant les attributions respectives de chacune d'elles, soit dans les comités d'admission, soit dans les jurys.

Le différend, soumis au Comité supérieur de revision, fut tranché catégoriquement en notre faveur. Au mépris de la décision rendue, qui ne nous fut d'ailleurs pas communiquée, une lettre de la Direction nous avisait peu après que les indienneurs de Rouen seraient logés dans la classe 30. Ils devaient, il est vrai, être catalogués dans la classe 46 pour l'examen du jury; mais ils n'y figurèrent pas, quand le catalogue parut, et nous furent ainsi définitivement enlevés.

Quelles ont été les conséquences de ces arrangements arbitraires? C'est que dans la section française, les imprimeurs de Rouen et quelques teinturiers ou blanchisseurs se sont trouvés séparés de leurs confrères; que les teinturiers ou imprimeurs de l'étranger, par exemple de Suisse et de Belgique, ont été répartis au hasard entre la classe 46 et la classe 30; que les 17 indienneurs de Russie ont été attribués à celle-ci, malgré la résistance énergique tentée par le commissaire de leur section auprès de l'administration. En résumé, le jury de la classe 46 s'est trouvé dépossédé de la majeure partie des articles imprimés (une trentaine d'exposants).

En prévision de l'examen qu'elle voulait faire des indienneurs, la classe 30 estima prudent d'introduire dans son jury deux imprimeurs : l'un de France, l'autre de Belgique; de son côté, le comité russe, désirant parer à une situation anormale, fit nommer après coup, pour représenter la Russie dans la même classe, un ancien coloriste français, ayant fait sa carrière dans le pays. Ce jury renfermait donc quelques membres personnellement compétents pour juger les imprimeurs; néanmoins, aux termes du règlement, il n'était pas qualifié pour le faire.

Pénétrés de ce sentiment, les indienneurs de Rouen demandèrent à être examinés par la classe 46, comme les autres indienneurs français. A ce moment, la classe 30 offrit de constituer avec la précédente un jury mixte. En principe, cette proposition fut d'abord acceptée par le président de la classe 46, mais dut être écartée, lorsqu'il s'agit de passer du projet à l'exécution, le jury de la classe 30 ayant manifesté la prétention de juger à nouveau tous les exposants indienneurs de la classe 46.

Nous n'aurions pas insisté aussi longuement sur ce différend, s'il ne s'agissait en définitive des intérêts de l'industrie et des progrès de celle-ci que les expositions ont surtout pour but de mettre en évidence.

Au milieu de contestations qui ont duré plus de deux ans, puisqu'elles ont commencé avec les travaux des comités d'admission pour ne finir qu'avec ceux du jury, la tâche du rapporteur a été souvent fort pénible. Il se plaît à espérer que les considérations précédentes auront du moins pour résultat de faciliter la mission de ses successeurs, en faisant la lumière sur la question en litige.

Afin qu'il puisse être tenu compte, lors d'une prochaine exposition, de la promesse faite par la Direction générale au Comité d'admission de la classe 46, quant à la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

définition des produits de cette classe, le rapporteur rappelle le libellé proposé par ses collègues et lui pour le titre et les sous-titres qui la concernent :

Classe 46.

Produits des industries du blanchiment, de la teinture, de l'impression et des apprêts.

1° Matières textiles blanchies, teintes ou imprimées avant filature;
2° Fils de soie, de laine, de coton, de lin, etc., purs ou mélangés, blanchis, teints ou chinés;
3° Tissus de soie, de laine, de coton, etc., purs ou mélangés, blanchis, teints ou imprimés;
4° Apprêts des fils et tissus de tous genres;
5° Épaillage des laines avant filature ou à l'état de tissus.

C'est à un point de vue tout à fait général que nous essayerons de décrire les progrès accomplis depuis 1878 dans les diverses branches des industries en cause, citant à l'occasion seulement les manufacturiers qui s'y sont plus particulièrement distingués. La situation singulière faite à la classe 46, d'après ce qui a été dit plus haut, ne nous permet guère de nous occuper des étrangers, puisque la majeure partie d'entre eux nous avait été enlevée [1].

On peut le proclamer hautement, ces industries prennent chaque jour davantage un caractère scientifique; tout y est aujourd'hui analysé et traduit en méthodes raisonnées. Aussi doivent-elles être rangées parmi celles qui ont réalisé, depuis 1878, au moins dans plusieurs branches, les progrès les plus considérables.

En ce qui concerne l'impression, les applications de nouvelles matières colorantes, les inventions de procédés et de machines s'y succèdent avec une rapidité telle, qu'à moins de se tenir d'une manière très suivie au courant de ces innovations, on se trouve bientôt étranger à maintes questions capitales. Il arrive, en effet, que d'une année, presque d'un mois à l'autre, dès transformations profondes s'accomplissent, qui bouleversent les habitudes anciennes. Sous peine de déchoir de son rang, d'être débordé par ses concurrents, chaque imprimeur est donc contraint de rester sans cesse à l'affût des plus récents perfectionnements. On conçoit que, dans ces conditions, des usines de faible importance, insuffisamment armées pour la lutte, ne puissent se maintenir. En dehors de circonstances spéciales, elles se voient peu à peu obligées de

[1] A ce propos un fait s'est passé, durant le cours de nos travaux, qui mérite d'etre signalé. Quand le jury s'est présenté dans la section italienne pour examiner les produits de la maison D.-J. Angelli et C^ie^, de Milan, il n'a trouvé ni vitrine ni installation d'aucune sorte. En réponse à nos questions, le commissaire de la section alla chercher dans son bureau deux albums contenant des échantillons de tissus de coton teints et imprimés; ils constituaient la seule exposition de MM. Angelli et C^ie^. Le jury a été d'avis qu'il ne devait pas considérer ces manufacturiers comme exposants, attendu que s'il leur accordait une récompense sur l'examen de quelques échantillons, il établirait un précédent fâcheux, susceptible de nuire beaucoup aux expositions futures. C'est donc avec regret qu'il s'est abstenu d'apprécier les mérites de la fabrication d'une maison dont l'importance est connue.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

s'effacer devant des rivales plus puissantes. Cela explique pourquoi les maisons qui ont exposé dans la classe 46 sont presque toutes, sinon de premier ordre, du moins d'une très sérieuse valeur, et ce fait justifie le nombre relativement élevé des hautes récompenses qui leur ont été attribuées.

Remarquons aussi que de plus en plus se manifeste, dans l'industrie comme dans le commerce, un besoin d'association, de groupement; dans la section française notamment, on a pu constater plusieurs exemples de maisons qui ont mis en commun leurs établissements pour se prêter un mutuel appui. C'est d'associations de ce genre que sont nées, aux environs de Paris, la teinturerie Guillaumet et Maës; à Lyon, la teinturerie Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, qui résulte de la fusion de quatre grandes usines; enfin à Lyon également, la Société Gantillon et C^ie^, qui réunit les intérêts de quatorze apprêteurs différents.

A qui sont dus les progrès remarquables rappelés ci-dessus?

Tout d'abord et sans conteste à la pléiade des savants qui, attachés à différents établissements de produits chimiques en France, en Angleterre, en Suisse et particulièrement en Allemagne, consacrent tout leur temps, toutes leurs connaissances à la recherche de matières tinctoriales, aussitôt répandues parmi les fabricants. Chaque jour voit donc surgir des substances de création nouvelle. Beaucoup d'entre elles, en vertu de propriétés spéciales, deviennent des facteurs importants, des éléments de grand succès. On sait, par exemple, de quelles ressources précieuses sont les diverses alizarines, rouge, orange, jaune, bleue, verte, brune, noire, qui mettent à la disposition du teinturier et de l'imprimeur une gamme presque complète de nuances très résistantes. Les couleurs de la série diazoïque, bien qu'elles manquent en général d'une solidité suffisante, rendent également d'immenses services, en ce qu'elles teignent simultanément et sans mordants les fibres végétales et animales et peuvent attirer à leur tour quantité de principes colorants artificiels de nature basique. En étudiant lui-même, pour les faire connaître à ses clients, les moyens d'employer ses produits, le fabricant de matières colorantes facilite énormément le travail du teinturier.

Ces progrès sont dus aussi aux constructeurs de machines, qui s'attachent à perfectionner sans cesse le matériel et à créer des appareils nouveaux répondant mieux aux exigences des méthodes les plus récentes.

Ils sont dus enfin et surtout aux coloristes qui, forcés, aujourd'hui plus que jamais, de joindre à une sérieuse pratique de solides connaissances scientifiques, ne se bornent pas à profiter des recherches des constructeurs ou de celles des fabricants de matières colorantes, mais provoquent leurs découvertes, en font eux-mêmes journellement et, par la variété de leurs attributions, sont en quelque sorte l'âme des usines qu'ils dirigent.

Depuis plus de soixante ans, l'un d'eux, M. Camille Kœchlin, ne cesse d'enrichir l'industrie de l'impression des applications les plus utiles et les plus ingénieuses; elles ont illustré son nom. Le jury aurait désiré pouvoir, par un témoignage effectif, mani-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fester son admiration pour cet infatigable travailleur[1]. Les circonstances ne s'y sont pas prêtées, l'Alsace n'ayant point pris part à l'Exposition; mais le jury s'est félicité de se trouver en présence de M. Horace Kœchlin, digne émule de son père et l'un des hommes qui ont jeté, sur cette catégorie de chimistes, l'éclat le plus vif et le moins contesté. Nous ne froisserons certainement les susceptibilités de personne en disant que, depuis bien des années, M. H. Kœchlin occupe, parmi ses confrères français et étrangers, une situation hors de pair. Par l'importance de ses publications, la variété de ses découvertes, la fertilité de son esprit inventif, il a contribué pour une immense part, non seulement aux progrès de la maison qu'il dirige, mais à ceux des établissements d'impression de tous les pays.

Nous nous plaisons à rappeler des mérites aussi exceptionnels qui ont valu à M. H. Kœchlin une haute distinction honorifique. En les consacrant par un grand prix, le jury n'a pas seulement donné satisfaction à son propre sentiment, mais il a eu la certitude de répondre à un vœu unanime. Il a usé de ses prérogatives pour récompenser encore divers collaborateurs distingués.

Enfin le rapporteur croit devoir rendre un hommage sympathique à la mémoire d'un autre coloriste de grand talent, le regretté Georges Witz, de Rouen, dont les travaux comptent parmi les plus remarquables de la période que nous avons à passer en revue.

I

FIBRES TEXTILES.

Dans ces dernières années, les chimistes ont repris d'une manière plus approfondie l'examen des propriétés des fibres textiles. Cette étude a rendu d'immenses services, surtout dans le blanchiment, et conduit à des applications nouvelles très variées. L'action des alcalis et des sels alcalins, des acides et des sels acides, du chlore, des hypochlorites, etc., employés dans des conditions diverses, a permis d'obtenir des résultats souvent fort intéressants et parfois inattendus.

§ 1. On sait, d'après les observations faites autrefois par Persoz et utilisées industriellement par Mercer, que les fibres végétales se contractent presque instantanément sous l'action des lessives caustiques concentrées, de telle sorte que leur longueur primitive peut être réduite dans de très fortes proportions; on avait tiré parti quelquefois de cette propriété pour produire des dessins sur des tissus de coton légers, en imprimant ceux-ci avec une réserve à la gomme et les passant ensuite en soude caustique. Aujourd'hui on réalise ainsi de fort jolis effets sur tulle de coton, la maille du tissu gardant

[1] Ces lignes étaient depuis longtemps écrites, lorsque celui qu'elles concernent a été enlevé par une mort subite à l'affection de sa famille et de ses concitoyens. Un hommage éloquent a été rendu à son caractère et à ses travaux, par M. Albert Scheurer, au nom de la Société industrielle de Mulhouse, et par M. P. Schutzenberger, membre de l'Institut.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ses dimensions premières dans les parties réservées, tandis que celle du fond éprouve une réduction notable. Généralement cette contraction du fond donne lieu à un relief des parties réservées.

§ 2. Les alcalis caustiques concentrés ne contractent point de même les fibres animales, mais les attaquent et les dissolvent. Toutefois la dissolution ne se produit pas dans un temps très court, surtout si l'on opère à une basse température. MM. Depoully ont profité de cette différence d'action pour fabriquer un genre d'articles nouveaux, les *tissus bosselés*.

Dans ce but ils se servent d'étoffes qui sont, soit dans le sens de la chaîne, soit dans celui de la trame, soit même dans les deux sens, composées de fils de coton, alternant avec des fils de soie ou de laine. On fait passer ces étoffes dans un bain caustique concentré, tel que de la soude à 30 degrés.

Elles subissent alors un retrait qui peut s'élever à 40 p. 100. Toutes les parties constituées de coton sont contractées, tandis que la soie ou la laine, qui n'ont pas été influencées par le réactif, restent repliées sur elles-mêmes et forment à la surface des aspérités ou reliefs, c'est-à-dire le *bosselé*.

Selon les dispositions du tissage, les effets peuvent varier à l'infini et affecter parfois un caractère très original.

Le retrait obtenu dépend de la concentration de la solution caustique, qu'on utilise de 15 à 32 degrés Baumé.

La température à laquelle on opère est d'une grande importance; le bain doit être maintenu, selon les cas, entre 0 et 10 degrés centigrades, mais d'autant plus froid que la lessive est plus concentrée, autrement la soie et la laine seraient attaquées.

Aussitôt que la contraction est produite, on rince le tissu à l'eau, puis dans un acide faible et finalement encore à l'eau. MM. Garnier et Voland, de Lyon, qui exploitent ce procédé, ont présenté au jury des tissus bosselés soie et coton fort intéressants, imitant l'aspect de bouillonnés.

On peut graduer le *bosselage* de façon à réaliser depuis des reliefs bien saillants jusqu'à des ondulés mousseux très fins.

On prépare également, pour les soumettre à l'action de la soude, des fils formés par la réunion d'un fil de coton avec un fil de soie ou de laine. La réduction éprouvée par le fil végétal détermine une sorte de frisure des fibres animales qui se rassemblent sur elles-mêmes. Ces effets peuvent être obtenus avant ou après tissage.

MM. Depoully obtiennent enfin, sur tissus mélangés coton et laine, des contractions à l'aide de l'acide sulfurique. On comprend que ce traitement, combiné avec des impressions de réserves, puisse conduire à des résultats très variés.

§ 3. Le retrait produit par les alcalis caustiques sur les fibres végétales a trouvé une autre application utile dans l'industrie du gaufrage. Les tissus légers, tels que les gazes et tulles de coton, n'ont pas une résistance ou une élasticité suffisantes pour supporter le gaufrage à chaud; ils sont coupés par écrasement, surtout par les gravures

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

profondes à haut relief. Préalablement soumis à l'action des alcalis caustiques, ils subissent impunément cette opération.

§ 4. Différents chimistes étrangers ont cherché, il y a quelques années, à élucider la théorie de la teinture des fibres animales par les matières colorantes artificielles. Les auteurs sont arrivés à conclure que la molécule albuminoïde complexe de ces fibres contient, tout formés, les radicaux AzH^2 et CO^2H que l'on retrouve dans leurs produits de dédoublement. Ainsi la laine se comporte à l'égard de certains réactifs comme un acide amidé. Elle joue le rôle d'acide avec les matières colorantes basiques, le rôle de base avec les couleurs acides. Des travaux récents, présentés à l'Académie des sciences par M. Léo Vignon, ont confirmé cette théorie.

Ces recherches font suite, en quelque sorte, à celles qu'avaient entreprises autrefois, sur le mordançage de la laine, Chevreul et plus tard Paul Havrez.

§ 5. M. Breinl a essayé l'influence des acides et des alcalis sur la laine, au point de vue des taches que ces agents peuvent occasionner. Lorsque l'on trempe partiellement des échantillons de laine blanche dans un bain faible d'acide sulfurique (à 4 degrés Baumé, par exemple), puis qu'on les vaporise et les rince à fond, la partie traitée fournit en teinture des nuances sensiblement plus foncées.

Les réactifs alcalins produisent des effets beaucoup plus accentués. Pour le démontrer, il suffit d'imprégner partiellement un tissu de laine avec des lessives de soude caustique ou carbonatée, puis de sécher à chaud ou mieux encore de vaporiser et enfin de laver. Lors de la teinture, les endroits traités apparaissent plus foncés que le reste, même avec certaines matières colorantes acides. Si la soude caustique est un peu concentrée, elle attaque et ronge profondément le tissu, tout en mordançant les parties situées en dessous.

Dans des teintures sur mordants, les nuances se montrent également plus foncées aux places modifiées par les alcalis. Ces effets ont lieu notamment avec les mordants de fer, d'alumine et de cuivre, surtout après teinture au campêche.

Une action inégale de l'eau suffit même pour occasionner des accidents. Ainsi un tissu de laine humecté de ce liquide par places et vaporisé, puis mouillé uniformément et teint, présente des taches aux endroits humectés avant le vaporisage.

§ 6. Antérieurement à la publication de ces travaux, un exposant de la classe 46, M. Grison, de Lisieux, avait pris un brevet[1] pour l'application des alcalis et des sels alcalins au mordançage des tissus de laine et à la désagrégation du poil des draps, en vue de produire des effets de broché ou de ciselé.

Ce manufacturier a présenté au jury une collection fort intéressante de draps imprimés et teints par ses procédés, avec dessins en relief, en creux ou à plat, et en deux tons d'une même couleur ou même avec le fond d'une couleur et le dessin d'une autre.

[1] En août 1884.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Pour obtenir des effets multiples, M. Grison ajoute aux alcalis à imprimer des colorants ou des sels à bases métalliques solubles dans ces alcalis. Comme bains de teinture, il emploie, suivant les cas, des matières colorantes se fixant avec ou sans mordants, ou encore un mélange des deux sortes.

Souvent, au lieu d'imprimer de la soude, il foularde le tissu dans une solution alcaline, sèche avec précaution, et, avant de vaporiser, imprime un acide pour saturer l'alcali en totalité ou en partie.

On comprend toutes les combinaisons auxquelles se prêtent ces diverses méthodes.

§ 7. Depuis les travaux de M. Aimé Girard sur la production de l'*hydrocellulose*, d'autres observations ont été faites, qui ont apporté de nouveaux développements à la question si importante de l'influence des acides et sels acides sur les textiles végétaux.

Dans ces dernières années, M. César Corron, de Saint-Étienne, a eu l'idée de modifier par une immersion de quelques instants en acide sulfurique concentré, suivie d'un lavage à l'eau, la surface des bâtons destinés à soutenir les pantes de soie dans les barques de teinture. Il se forme ainsi sur le bois une couche mince d'hydrocellulose qui prend, en présence du liquide des bains, un toucher doux et onctueux très favorable au maniement de la fibre.

On peut modifier également par l'acide sulfurique les parois intérieures des barques de teinture en bois.

M. Blondel a étudié d'une façon spéciale l'action sur les tissus de coton de l'acide sulfurique à des degrés de concentration divers. Il a reconnu que le coton *parcheminé* par l'acide à 55 degrés a une grande affinité pour beaucoup de matières colorantes artificielles. Les teintures ainsi obtenues résistent à des lavages ménagés à froid, mais s'enlèvent entièrement par l'eau bouillante.

Le même tissu, exposé à un trempage plus ou moins prolongé dans un bain acide de 43 à 50 degrés, c'est-à-dire trop faible pour produire du parchemin végétal, prend également de l'affinité pour certaines matières colorantes, et cela en proportion de l'affaiblissement de la fibre.

Dans les conditions où il a expérimenté avec l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire par une immersion plus ou moins prolongée du tissu dans l'acide pur et concentré, M. Blondel n'a obtenu qu'un affaiblissement de la fibre, laquelle repousse, plutôt qu'elle ne les attire, les couleurs du type bleu méthylène.

§ 8. *Épaillage chimique.* — A l'action des acides sur les fibres végétales se rattache la question de l'épaillage chimique. Chaque jour ce genre de traitement prend une plus grande importance et trouve de nouvelles applications.

Parmi les exposants de la classe 46, MM. Monpin et Saint-Remy, Tassel et Blay, d'Elbeuf, et la Société de la Bêverie, près Verviers, en Belgique, avaient présenté des échantillons de laines en mèches fort bien épaillées. L'écueil de ce genre d'opération réside dans les risques que l'on court soit de jaunir les matières, soit plus encore de les durcir. A ces deux points de vue, on a fait de grands progrès.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

De tous les systèmes d'épaillage chimique employés aujourd'hui pour la laine en mèches, celui qui a le plus de succès et qui produit les meilleurs résultats est incontestablement le procédé par immersion.

On commence par plonger la matière à carboniser dans un bain d'acide sulfurique étendu à 5 degrés Baumé environ, que contient un réservoir doublé en plomb. La durée du trempage et le degré de l'acide varient selon la nature de la marchandise et la proportion des matières végétales qu'elle renferme.

Quelquefois la laine est introduite dans ce bain avant dessuintage, mais il vaut mieux ne l'épailler qu'une fois lavée. De même, si l'on a à traiter certains articles plus ou moins gras, par exemple des déchets de peignage, il est nécessaire de les épurer préalablement à l'immersion.

Au bout de deux ou trois heures, on retire les matières et on les laisse égoutter sur des tresses au-dessus du réservoir; puis, pour enlever l'excédent de liquide qu'elles contiennent encore, on les *essore*. Différents appareils peuvent convenir pour cet objet; toutefois il faut tenir compte de ce fait, établi par l'expérience, que, par l'essorage centrifuge, les fibres de la laine ont une tendance prononcée à se feutrer. En conséquence, à l'usine de la Bêverie, d'après les renseignements qui nous ont été fournis par son habile directeur, M. Hannotte, on se sert d'une machine spéciale composée : 1° d'une table de préparation ou toile sans fin, conduisant les matières entre deux rouleaux cannelés qui exercent une première extraction; 2° d'une nouvelle table plus courte, qui les amène entre deux grands rouleaux exprimeurs; celui de dessus est recouvert de gutta-percha, tandis que l'autre est en bronze. Pour empêcher les mèches d'adhérer à ces deux rouleaux, on a installé à la sortie, en regard de chacun d'eux, suivant son diamètre horizontal, un *dépouilleur*. On désigne ainsi un petit rouleau muni de quatre palettes longitudinales, qui tourne avec beaucoup de rapidité et presque tangentiellement au grand rouleau; il détache la laine, l'ouvre et, par la ventilation produite, lui communique un aspect tout à fait floconneux.

La laine passe ensuite dans des fours destinés à carboniser les parcelles végétales sous l'influence d'une forte chaleur. Cette opération est la plus difficile, car c'est à ce moment que l'on risque de jaunir la marchandise ou de lui faire perdre son élasticité, qu'il est impossible de lui rendre ensuite. Un appareil dont on se sert avec grand avantage consiste en une sorte de tunnel à plan incliné, dans lequel l'air chaud est introduit par le côté opposé à celui où entre la matière. La température y varie de 95 à 110 degrés.

Au sortir de cette étuve, la laine est introduite dans des battoirs-broyeurs qui pulvérisent les matières végétales carbonisées et facilitent leur séparation d'avec les fibres. Ici encore il y a de grandes précautions à prendre pour ne pas fatiguer la laine et ménager la longueur de ses brins.

On procède alors au désacidage, en faisant arriver de l'eau sur la matière contenue dans des cuves en bois munies d'ouvertures à la base.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On termine par un lavage à tiède au savon et aux cristaux de soude, et par un rinçage à l'eau.

La façon dont s'opère le séchage a sur la qualité finale du produit une influence plus grande qu'on ne serait porté à le croire. La Société de la Bêverie fait usage d'un système spécial qui fournit d'excellents résultats.

On étale la laine, déjà exprimée par une machine semblable à celle indiquée plus haut, sur les parois de longs coffres horizontaux, à section hexagonale et assez aplatie, percés de petits trous. Chacun de ces coffres est traversé dans toute son étendue par un tuyau muni lui-même d'ouvertures et amenant de l'air chauffé par une batterie de tubes à vapeur.

Plusieurs coffres semblables sont installés parallèlement dans une vaste caisse munie, à l'extrémité opposée à celle de l'arrivée de l'air, d'une ouverture d'aspiration. Il s'établit ainsi, de l'intérieur des coffres à l'extérieur, une ventilation énergique qui soulève la laine en la desséchant et lui conserve toute sa légèreté et sa douceur.

§ 9. On applique aussi l'épaillage chimique à l'épuration des matières premières destinées à la filature de la schappe, ainsi qu'au traitement des vieux chiffons de laine ou de mohair. Un exposant de la section suisse, M. Richard, a son industrie basée exclusivement sur ce dernier traitement.

§ 10. L'épaillage chimique des étoffes a pris depuis quelques années une très grande extension.

Lorsqu'il s'agit de tissus blancs ou teints en nuances très solides, telles que bleu pur indigo, on peut se servir d'acide sulfurique étendu à 5 degrés Baumé. La pièce est immergée dans le réactif, que contient un réservoir doublé de plomb, et y circule pendant environ une demi-heure, entraînée par une paire de cylindres recouverts de caoutchouc ou d'un feutre en laine qui en expriment successivement toutes les parties. On l'essore ensuite à la machine, puis on lui fait traverser une étuve, dite *carboniseuse,* où elle passe au large sur des roulettes placées alternativement en haut et en bas de l'appareil, de manière que l'air chaud pénètre régulièrement tout le tissu.

Il est d'usage de diviser l'étuve en trois compartiments chauffés à des températures croissantes, le premier à 45 degrés, le deuxième à 75 degrés, enfin le troisième à 110 degrés. La vitesse du passage varie, avec l'épaisseur du tissu, de 3 à 6 mètres par minute. Au sortir de l'appareil, qui contient environ 125 mètres d'étoffe, toutes les matières végétales ont pris une teinte noirâtre et sont carbonisées au point de tomber en poussière par un simple battage.

Pour débarrasser le tissu de l'acide qu'il renferme, on l'introduit dans une machine à dégorger contenant une solution faible de carbonate de soude. Au bout d'une heure, on fait écouler le liquide et on le remplace par un courant d'eau qui se renouvelle constamment pendant deux heures. Les étoffes épaisses exigent un temps plus long. Souvent on se dispense de saturer l'acide par du carbonate de soude, en procédant à un lavage méthodique à l'eau seule.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Tous les articles autres que les tissus blancs ou ceux teints en bleu par l'indigo, par exemple les draps nouveauté, généralement multicolores, et les draps lisses, ne s'épaillent que par le chlorhydrate d'alumine ou le chlorure de magnésium. La façon de procéder est semblable à celle que l'on suit dans le cas de l'acide sulfurique.

On imprègne l'étoffe d'une solution du sel à 6 ou 7 degrés de l'aréomètre et, après essorage, on passe à l'étuve à roulettes à une température atteignant cette fois 120 et même 140 degrés. Les matières végétales, au lieu de devenir noires comme par l'acide sulfurique en se carbonisant, prennent une teinte peau de cigare. Le dégorgeage s'effectue dans de l'eau pure ne renfermant que de la terre à foulon, mais point de carbonate de soude. L'épaillage au chlorhydrate d'alumine n'altère en rien les couleurs même les plus délicates; aussi ce procédé a-t-il pris depuis quelques années une très grande extension.

§ 11. On a fait récemment de l'épaillage des applications fort ingénieuses. Par exemple, on tisse des étoffes laine et coton, ou soie et coton, on les dégorge et les teint, sans tenir compte du coton, enfin on les épaille. Grâce à cette méthode, MM. Lepoutre-Pollet, de Roubaix, arrivent à produire des tissus de laine avec dessins à jour, qui n'auraient pu supporter autrement les traitements de dégorgeage et de teinture. MM. Guillaumet et Maës ont présenté au jury des articles de laine noirs très légers, obtenus dans les mêmes conditions.

§ 12. D'un autre côté, MM. Réquillard et Scrive, de Roubaix, ont eu l'idée d'imprimer un tissu de couleur laine et coton avec une réserve chimique convenablement choisie, puis de le plaquer en chlorure d'aluminium pour lui faire subir l'épaillage chimique. De cette façon, ils réalisent des dessins pleins sur fonds à jour, les parties imprimées ayant seules résisté complètement à l'action du réactif.

MM. Réquillard et Scrive pratiquent aussi l'opération inverse, c'est-à-dire qu'ils impriment sur le tissu mélangé du chlorure d'aluminium épaissi, et, après dessiccation, passent la pièce à l'étuve. Les parties imprimées sont alors seules épaillées et deviennent beaucoup plus transparentes que le fond. Les fabricants réussissent à varier à l'infini les effets de ce genre, en modifiant le tissage, souvent aussi en employant des fils mélangés laine et coton.

§ 13. Aujourd'hui on applique beaucoup l'épaillage chimique à des broderies en laine ou en soie réalisées au métier de Saint-Gall sur tissu de coton. Les sujets sont disposés de façon à être tous reliés entre eux et à pouvoir se soutenir après que le fond végétal a disparu. Par ce moyen on arrive à produire des articles à jour d'un fort bel effet.

Nous avons vu des spécimens du même genre tout à fait remarquables en coton.

Dans ce cas on avait effectué la broderie avec du fil de coton sur un tissu de laine, puis détruit le textile animal par une lessive bouillante de soude caustique.

§ 14. On fait subir encore l'épaillage chimique à des articles tissés avec des fils mélangés, par exemple à des tricots de bourre de soie, laine et coton, et destinés à la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

confection de gilets à porter sous les vêtements. Ces tricots, une fois épaillés, ont beaucoup plus de douceur et de souplesse qu'auparavant, les mailles se trouvant moins serrées. Ce genre de fabrication donne lieu actuellement à d'assez grandes transactions.

§ 15. Nous avions observé, en 1862 [1], que le chlorure de zinc neutre concentré dissout très rapidement à l'ébullition la soie du mûrier sans attaquer les autres fibres végétales ou animales, et nous en avons fait la base d'une méthode de dosage qui est journellement employée pour l'analyse des tissus mélangés.

Dans ces dernières années, nous avons reconnu que, tandis que le chlorure de zinc concentré à 60 degrés Baumé et au-dessus dissout dans un espace de temps très court toutes les soies, il ne dissout plus que celle du mûrier à un certain degré de dilution, à 45 degrés Baumé par exemple. De là encore un moyen de doser un mélange de soie du mûrier et de soie sauvage ou tussah.

Mais on a constaté que le chlorure de zinc pouvait produire sur la soie d'autres effets qu'une simple destruction. Dans un brevet pris au commencement de 1887, par M^lle^ Graissot, de Lyon, ce réactif est indiqué comme capable de rétrécir et de crêper les tissus de soie. Pour appliquer ce procédé, on immerge le tissu à traiter, d'une demi-heure à trois heures, dans un bain de chlorure de zinc à une concentration variant de 20 à 40 degrés Baumé. Ainsi chargée du réactif qu'elle a absorbé dans ses pores, la soie est essorée, puis suspendue dans une étuve chauffée à 25 ou 30 degrés, jusqu'à ce que l'effet voulu de rétrécissement ou de crêpage soit obtenu. On la laisse ensuite pendant un quart d'heure dans une solution froide de carbonate de potasse à 10 degrés Baumé, enfin on la lave et on la cuit au savon. On peut aussi cuire la soie au sortir de la chambre chaude, après un simple lavage et sans passer par le traitement au carbonate de potasse.

Selon la contexture du tissu, qui peut contenir de la laine ou du coton, on obtient des effets de crêpé, de bosselé et autres. On peut aussi gaufrer la soie après coup.

La vitrine de MM. Gillet et fils, de Lyon, contenait une bande de tulle de soie noire qu'on avait soumise dans une certaine longueur à une action progressivement plus énergique du chlorure de zinc. Il était intéressant de comparer les mailles primitives de ce tissu avec celles de plus en plus réduites des parties traitées par le réactif.

§ 16. *Travaux de Georges Witz.* — Vers 1882, l'étude d'un accident de fabrique a conduit Georges Witz, de Rouen, à examiner d'une manière plus minutieuse qu'on ne l'avait fait jusqu'alors l'action du chlorure de chaux et des autres agents oxydants sur la cellulose. Après avoir constaté que l'hypochlorite en poudre, mis en contact avec une étoffe de coton humide, détériore celle-ci au point d'y produire des trous au bout d'une heure, et qu'en solution, à des degrés de concentration divers, il l'altère d'une

[1] Voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1862, 2^e^ semestre, p. 810 et 848.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

manière plus ou moins profonde, surtout en présence de l'acide carbonique de l'air, il a découvert la formation d'une substance nouvelle incolore, qu'il a appelée *oxycellulose*, l'analyse y ayant fait reconnaître une proportion d'oxygène plus élevée que dans la cellulose. Cette matière diffère essentiellement de l'*hydrocellulose* de M. Aimé Girard.

L'oxycellulose a la faculté d'attirer à froid, à la façon d'un mordant, le violet de Paris, le bleu méthylène et en général toutes les matières colorantes artificielles de nature basique.

Ces teintures, qui peuvent acquérir une grande intensité, réalisées dans des bains un peu concentrés, ne résistent pas à des traitements à l'eau bouillante et s'enlèvent même progressivement par des lavages prolongés à l'eau froide.

Tandis que le coton oxydé attire les couleurs basiques, il repousse, au contraire, celles de nature acide, telles que la cochenille, l'alizarine, le ponceau de xylidine, l'éosine, etc., au point que ces couleurs n'y laissent aucune trace.

Une fois engendré sur le tissu, il y demeure en quelque sorte indélébile, résiste à tous les agents avec lesquels on essaye de l'enlever et conserve indéfiniment ses propriétés tinctoriales.

Sous l'influence du vaporisage, l'oxycellulose manifeste sa présence sur un tissu par l'apparition de taches d'une nuance fauve plus ou moins intense; ce sont ces taches que les fabricants remarquent parfois sur les fonds lors du développement des couleurs vapeur et dont on avait ignoré jusqu'alors la véritable cause.

La découverte de l'oxycellulose peut être considérée comme capitale. Non seulement elle a jeté la lumière sur bien des faits jusque-là inexpliqués, mais elle a conduit, surtout en ce qui concerne le blanchiment, à des conclusions pratiques importantes.

Par des expériences variées, G. Witz a montré que, si le chlorure de chaux a une action directe sur le coton quand la solution est concentrée et le contact prolongé, il devient infiniment plus actif sur les fibres en présence de l'acide carbonique.

Voici l'une de ces expériences : une bande de calicot est suspendue verticalement au-dessus d'une solution de chlorure de chaux à 4 degrés Baumé. L'extrémité inférieure du tissu plonge de quelques centimètres dans le liquide, tandis que les parties au-dessus se mouillent seulement par capillarité. Au bout d'un certain temps d'exposition, une heure par exemple, on retire le tissu, on le lave et on le purifie, en le traitant par différents bains acides et réducteurs et en le rinçant finalement à l'eau bouillante.

Si l'on plonge ensuite ce tissu dans un bain monté à raison de 1 gramme de bleu méthylène par litre d'eau pure à 15 ou 20 degrés et qu'on le retire au bout d'environ vingt minutes, enfin qu'on le lave plusieurs fois à grande eau à froid et qu'on l'exprime entre des linges secs avant de le sécher à l'air, on observe que la partie immergée s'est colorée d'une manière uniforme et relativement faible. Quant à la partie du calicot restée à l'air et qui a absorbé le chlorure par capillarité sur près de 0 m. 30 de hauteur, elle donne un beau fondu régulier dont le maximum d'intensité commence nette-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ment un peu au-dessus du niveau du liquide et se termine vers les deux tiers de la hauteur mouillée.

Des bandes de coton oxydé ainsi préparées présentent cette propriété remarquable de décomposer directement toutes les solutions salines métalliques, à condition que ces solutions ne soient pas trop acides, et de fixer, par exemple, dans le cas des sels neutres d'alumine ou de fer, leur base ou un sous-sel. Ces substances peuvent servir ensuite de mordant et donner par teinture en alizarine, en campêche, etc., des ombrés correspondant à ceux qu'on aurait obtenus par la teinture directe en une couleur artificielle basique.

La puissance d'absorption par l'oxycellulose des oxydes métalliques en dissolution même très étendue est si grande, d'après des expériences faites notamment avec un sel de vanadium dilué au trillionième, que G. Witz avait songé à rechercher par cette méthode les traces impondérables de certains métaux que contiennent les eaux minérales, ces éléments pouvant être absorbés et accumulés sur des tissus de coton oxydé au moyen d'une circulation continue.

Un autre résultat important au point de vue chimique est celui qu'on obtient en plongeant, pendant une seule minute, dans une solution de tartrate de cuivre fortement alcalinisée et bouillante, une de ces bandes de coton oxydé. On voit se déposer immédiatement, et sur les parties oxydées seules, du protoxyde jaune hydraté qui devient d'un rouge orangé et résiste à tous les lavages, tandis que le bain ne se trouble pas. Ce fait indique l'existence d'une matière cellulosique qui est voisine du glucose, mais complètement insoluble. G. Witz l'a nommée *cellulоglucose*.

Le même auteur a étudié, en ce qui concerne la génération de l'oxycellulose, l'action sur le coton des agents atmosphériques, des alcalis bouillants en présence de l'air, de la rouille et du bistre au manganèse fixés sur tissu, de l'eau oxygénée, enfin d'un grand nombre de réactifs oxydants. Le compte rendu de ces expériences intéressantes ne saurait trouver place ici. Elles ont conduit G. Witz à proposer différents moyens de préparation de l'oxycellulose. L'un des plus simples, qui permet d'obtenir du tissu mordancé pour les essais, consiste à imprégner du calicot avec une solution de bichromate de potasse à 10 p. 100, à l'exprimer fortement et à le sécher à l'abri de la lumière, puis à y imprimer des bandes d'un empois tiède contenant 15 p. 100 d'acide oxalique. Après séchage, on passe le tissu dans de l'eau à 80 degrés, on le bat et le purifie comme il a été dit plus haut.

Quant aux conclusions pratiques à tirer de cette étude, c'est que l'emploi du chlorure de chaux dans le blanchiment exige les plus grandes précautions; qu'il est l'origine de beaucoup d'accidents dont on avait jusqu'à présent ignoré la cause. C'est à son action mal dirigée que sont dus, non pas seulement les trous que l'on a constatés dans le temps sur des tissus blanchis sans soins, mais aussi les piqûres qui apparaissent parfois sur le fond des pièces teintes, parce que le coton, oxydé en ces points, a attiré avec plus d'énergie la matière colorante ou les mordants servant à la fixer. A la même ori-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

gine sont dues, nous l'avons déjà dit, les larges taches qui se manifestent sur les fonds blancs après vaporisage, avec une coloration dont l'intensité dépend du degré d'altération de la fibre.

G. Witz attribue ces taches à une action locale du chlorure de chaux, amenée par des bains trop forts ou trop prolongés, et surtout, en été, à l'influence simultanée de l'air atmosphérique et de la lumière, qui augmentent beaucoup l'énergie des hypochlorites sur les plis du tissu inégalement imprégné de ces solutions.

De là ressort l'utilité, dans les opérations du blanchiment, de n'employer que des solutions de chlorure de chaux parfaitement limpides, de diminuer autant que possible la force de ces liqueurs et le nombre des chlorages, quitte à donner plus de lessivages. D'une manière générale, il faut éviter le grand air, l'arrivée de la lumière vive du soleil, le contact irrégulier ou prolongé des bains d'hypochlorite avec le tissu.

G. Witz recommande de ne jamais employer sur coton des bains de chlorure de chaux dépassant le titre de 1/2 degré Baumé lorsqu'on opère, comme autrefois, par trempage en plein bain, et d'immerger le tissu à 0 m. 25 au-dessous de la surface du liquide.

Le lin, le chanvre, le jute sont modifiés de la même façon que le coton par l'acide hypochloreux. La ramie blanchie résiste beaucoup mieux aux actions oxydantes.

Certaines substances végétales organisées, telles que l'amidon de blé et mieux encore la fécule de pommes de terre, étant imprégnées d'hypochlorite de chaux et exposées à l'air, s'oxydent comme la cellulose. Une fois lavées, elles peuvent attirer à froid diverses matières colorantes, fuchsine, safranine, bleu méthylène, etc., et fournissent ainsi des poudres magnifiques.

A cette occasion, nous avons rappelé le moyen employé autrefois par nous-même pour teindre la fécule ou l'amidon en bleu de Prusse[1]. Ces substances étaient mordancées à l'aide d'un bain tiède contenant du chlorate de potasse et du sulfate ferreux en quantités équivalentes. Après lavage, on les teignait en prussiate jaune acidulé. La fixation du fer avait lieu à la faveur de l'oxydation de la matière organique par le chlorate ferreux.

§ 17. Depuis quelques années, l'usage s'est répandu de chlorer les tissus de laine destinés à l'impression, suivant une méthode introduite en Angleterre il y a plus d'un quart de siècle.

En 1866, Lightfoot recommandait, pour teindre ou imprimer les laines en noir d'aniline, de leur faire subir un traitement au chlorure de chaux additionné d'acide chlorhydrique.

Aujourd'hui, on chlore les tissus de laine pour les impressions en toutes couleurs, les nuances devenant par ce fait beaucoup plus unies et plus intenses.

Le chlorage s'effectue par différents procédés. Par exemple, on passe les pièces en chlorure de soude à 1 degré Baumé, on les laisse en tas pendant une demi-heure, puis

(1) Voir *Bulletin de la Société industrielle de Rouen* année 1882.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

on les foularde en acide sulfurique à 1°5. On les lave alors au trinquet, on les essore et les sèche à l'air.

Il est probable que les teinturiers adopteront à leur tour le chlorage des laines, au moins dans le cas où ils ont à traiter des matières de mauvaise qualité, ne prenant pas également la teinture.

§ 18. D'importantes études sur les textiles végétaux ont été faites par MM. Cross et Bevan en Angleterre; elles intéressent surtout le blanchiment de ces matières.

D'un autre côté, des tentatives sérieuses se poursuivent pour introduire la ramie dans la consommation européenne. Bien qu'on ait déjà surmonté à cet égard de nombreuses difficultés pratiques, la question n'a pas fait depuis 1878 les progrès qu'on eût pu attendre. Il n'appartient pas au rapporteur d'exposer ici son opinion personnelle, de très graves intérêts étant en jeu, mais il lui sera permis de dire qu'au point de vue de la teinture la ramie n'est pas un textile agréable.

§ 19. La même réserve lui est commandée au sujet d'un autre textile, la soie artificielle de M. le comte de Chardonnet. Cette invention a provoqué une admiration unanime à cause de son ingéniosité, et une récompense de l'ordre le plus élevé lui a été attribuée à l'Exposition dans une autre classe; mais l'avenir seul prouvera ce qu'elle vaut.

L'auteur commence par former, à l'aide du coton ou d'une pâte sulfureuse de bois tendre, une cellulose octonitrique pure, dont il dissout 6.5 parties dans un mélange de 38 parties d'éther et de 42 d'alcool. Ce collodion est introduit dans un réservoir en cuivre étamé, où une pompe à air entretient une pression de plusieurs atmosphères. Le réservoir se continue inférieurement par une rampe sur laquelle sont implantés des tubes de verre se terminant par une partie capillaire. D'autres tubes ouverts, enveloppant les premiers, sont maintenus à l'extrémité inférieure de ceux-ci par une garniture en caoutchouc et les dépassent d'une faible longueur. Ils reçoivent par une tubulure latérale un courant d'eau. Ce liquide, retenu dans le bas par le caoutchouc, déborde par le haut; il solidifie immédiatement à l'état de fil gélatineux le collodion qui arrive à son contact et l'entraîne au dehors. Une pince mue automatiquement prend ce fil et le porte sur des bobines ou des tavelles tournant au-dessus. Chaque bec est muni d'un obturateur destiné à régler la grosseur du brin. Les fils provenant de becs voisins peuvent être soudés ensemble pour constituer une sorte de grège, laquelle sert ensuite à fabriquer des ouvraisons, trames, organsins, etc. Ces produits rappellent la soie véritable par leur aspect et leur brillant. En teinture, ils se comportent comme elle, à condition qu'on ne les chauffe pas trop. Leur prix de revient est, dit-on, de 15 à 20 francs le kilogramme.

Pour enlever à ces matières leur caractère dangereux de combustibilité, M. de Chardonnet les soumet à une *dénitratation* particulière qui ne leur fait perdre ni leur brillant, ni leurs aptitudes tinctoriales. Reste à savoir si elles possèdent et peuvent conserver longtemps la ténacité et l'élasticité que réclament les opérations de la fabrique.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

§ 20. Avant de quitter la question des textiles, il nous reste à parler des travaux importants qui ont été publiés sur la composition des matières accompagnant la laine brute. Chevreul avait poursuivi pendant quarante à cinquante années l'étude du suint et avait retiré de ce mélange complexe environ 32 substances différentes. Ayant repris à leur tour ce sujet, en opérant sur des quantités d'eau de suint très considérables, MM. A. et P. Buisine ont éclairé la question d'un jour nouveau et obtenu des résultats tout à fait remarquables. Ils ont constaté, d'une manière générale, que le liquide sudorique du mouton renferme les principes que l'on rencontre normalement dans l'urine des herbivores, ou du moins leurs produits de décomposition, et, à l'état de sels de potasse, presque tous les acides de la série grasse, depuis les premiers, acides formique et acétique, jusqu'aux acides cireux.

L'acide *caprique* ne se rencontre, il est vrai, qu'en faibles traces dans l'eau de suint fraîche, mais on en trouve jusqu'à 5 p. 100 dans le mélange complexe d'acides gras et de principes gras qui se sépare, lorsqu'on ajoute un léger excès d'acide à de l'eau de suint vieillie, c'est-à-dire ayant subi la fermentation. Cet acide a été considéré jusqu'à présent comme très rare, en voilà une source abondante. Dans les conditions indiquées, il se développerait à la faveur d'un microbe.

MM. Buisine ont extrait de l'acide *malique*, dans la proportion de 5 grammes par litre, d'une eau de suint très concentrée fournissant 200 grammes de résidu sec. Cet acide serait un produit de sécrétion et non de décomposition. On obtient à peu près autant d'acide *succinique*.

II

BLANCHIMENT.

Depuis la dernière exposition de Paris, les méthodes de blanchiment ont fait de très grands progrès, au point de vue des machines et de l'emploi des agents. Certaines innovations très importantes ont même été introduites qui ne rappellent que de loin les procédés antérieurs.

§ 21. Dans ce genre de traitement, les machines à laver jouent un rôle considérable; il n'est donc pas déplacé d'en parler ici.

On a perfectionné beaucoup les clapots. L'un des nouveaux appareils de ce genre qui paraît très pratique est celui de Tulpin; il ménage absolument le tissu, ne lui donnant pas de tension, mais le laissant à plis libres de 10 à 12 mètres. Cette machine consomme beaucoup d'eau, mais lave à la perfection, sans exposer à des déchirures; elle permet de traiter 20 à 25 pièces par heure.

Une machine à laver au large qui commence à se répandre dans les fabriques est due à MM. Mather et Platt; elle sert surtout au savonnage des tissus imprimés et, comme telle, sera décrite plus loin.

Une autre machine à laver au large, d'un fonctionnement tout spécial, a été ima-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

ginée par M. Lalance, de Pfastadtt, près Mulhouse. Pour comprendre le principe de cet appareil, qu'on se représente le tissu bien tendu passant sur un cylindre horizontal creux, en bronze ou en laiton, à bases pleines et l'enveloppant presque complètement, de façon à n'en laisser à découvert qu'une bande longitudinale très étroite, résultat obtenu à l'aide de petits rouleaux voisins du cylindre et situés parallèlement à lui.

Dans la paroi extérieure de celui-ci sont ménagées, suivant un grand nombre de génératrices, de légères excavations allongées, indépendantes les unes des autres, et percées chacune, en son milieu, d'un petit trou la mettant en communication avec la capacité intérieure du cylindre. Supposons maintenant que ce cylindre, enveloppé comme il a été dit par le tissu à laver, tourne au milieu d'un bassin plein d'eau : il est évident que si, par un moyen quelconque, on fait le vide dans l'intérieur, le liquide du bain y pénétrera en traversant l'étoffe, grâce à la succion produite dans chacune des petites cavités, et nettoiera parfaitement les pores de la fibre.

En pratique, le tissu à laver passe successivement sur plusieurs cylindres semblables, placés en général dans des compartiments distincts.

On a la faculté, si l'on veut économiser l'eau, de disposer la machine de façon que le liquide qui a été aspiré d'un compartiment vienne alimenter le compartiment suivant, en sens inverse de la marche des pièces, le liquide nouveau rencontrant ainsi à son arrivée les parties du tissu les mieux nettoyées. Pour activer les effets de l'opération, on peut aussi se servir d'eau chaude.

Parmi les organes importants de l'appareil, il faut signaler des cadres ou châssis à roulettes, sur lesquels passe le tissu dans l'intervalle d'un cylindre à l'autre, et qui impriment à la pièce de nombreuses secousses au sein de l'eau. Ces secousses facilitent d'une manière remarquable le départ des matières insolubles qui ne font point corps avec l'étoffe, substances minérales, matières amylacées, mordants, laques, etc.

Nous avons vu également employer en Alsace, à une époque où l'on avait encore libre accès dans ce pays, une machine qui sert à laver les velours de coton à l'eau chaude et au large. Un injecteur Giffard, agissant d'une manière continue, projette l'eau sur les pièces qui avancent de front sur deux rangs. L'opération a lieu dans une caisse close, n'ayant d'autre ouverture qu'une fente étroite pour l'entrée et la sortie du tissu et un orifice pour l'écoulement de l'eau de rinçage. On dit ce système fort avantageux.

§ 22. En ce qui concerne le grillage des tissus, on est revenu, dans ces derniers temps, à l'appareil primitif, qu'on a d'ailleurs perfectionné. La plaque de bronze, en usage pendant si longtemps, a été remplacée par un cylindre creux en fonte qui est installé entre deux bâtis en maçonnerie perpendiculaires à son axe. Dans l'un de ces bâtis est établi un foyer chauffé à la houille, dont les flammes, attirées par une cheminée d'appel située dans l'autre bâti, traversent le cylindre suivant toute sa longueur.

Ce dernier, commandé par une roue d'engrenage, tourne sur lui-même pendant toute la durée du travail. D'un côté, il est maintenu entre trois galets en fonte; de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'autre, il repose sur deux seulement. Le tissu est dirigé sur un premier cadre en fer qui le met en contact en dessous avec le cylindre rougi, puis il passe sur un autre cadre qui l'amène à un deuxième contact, cette fois en dessus. Comme dans tous les appareils de ce genre, on peut régler l'étendue de la surface tangentielle.

Une hotte d'aspiration enlève les produits du grillage. En avant est disposée une boîte à vapeur destinée à éteindre les étincelles du tissu à son retour du cylindre.

Cet appareil fournit les résultats les plus satisfaisants. Il procure l'avantage de griller l'étoffe deux fois au lieu d'une dans le même espace de temps, de donner une température plus égale et une économie sérieuse de combustible, la surface métallique, en contact avec le tissu, se renouvelant sans cesse, et par conséquent n'étant pas sujette à se refroidir comme dans le cas d'une plaque fixe.

MM. Mather et Platt avaient présenté à l'exposition de Manchester un système nouveau de grillage. L'ancienne plaque de bronze y était remplacée par une lame mince et recourbée en platine, dont la température était portée au rouge vif par un courant électrique.

M. Dehaître, constructeur à Paris, a modifié ce système dans son organe principal. Cette fois, l'électricité chauffe non plus une plaque, mais un ou plusieurs tubes en platine d'un faible diamètre.

L'emploi de ces dernières méthodes fort intéressantes ne semble pas s'être encore beaucoup généralisé sur le continent.

§ 23. Quant aux machines à flamber, elles ont été, de la part de M. Descat-Leleux, l'objet d'un perfectionnement important. L'appareil inventé par ce manufacturier a pour organe principal une longue boîte métallique, à peu près en forme de prisme triangulaire, dans laquelle se rendent le gaz et l'air comprimé. Le mélange comburant s'échappe par une fente très fine pratiquée suivant l'une des arêtes du prisme qui constitue la rampe. Il n'y a donc plus ici qu'un seul bec qui occupe toute la largeur du tissu et rien que cette largeur, car des obturateurs à coulisse, placés vers les deux extrémités de la rampe, permettent de limiter l'ouverture de la fente à l'étendue strictement nécessaire. Le principe du fonctionnement est le même que dans la machine Blanche, en ce sens que la flamme forme également chalumeau sous l'action d'un courant d'air à une pression de 0 m. 50 d'eau environ. Cet appareil tend aujourd'hui à remplacer tous les précédents.

§ 24. En étudiant les causes d'un accident survenu durant le blanchiment d'un tissu de coton, dit *satinette*, de fabrication étrangère, une commission composée de chimistes et d'ingénieurs d'Alsace, s'est trouvée conduite à préciser la température à laquelle sont exposés les tissus, lors de leur passage dans les machines à flamber, et les altérations qu'éprouve le coton, sous l'influence de la chaleur et dans des circonstances diverses, de la part de différents sels introduits dans l'encollage de la chaîne.

Les expériences faites par M. Albert Scheurer avec des machines à flamber de différents systèmes, employées dans le blanchiment des tissus de coton, permettent d'affir-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

mer qu'aucune de ces machines ne porte la fibre à 170 degrés, température de beaucoup inférieure à celle que le coton peut supporter sans affaiblissement, lorsque la durée de l'action n'est pas prolongée.

La nature des sels restés à l'état libre dans l'encollage de la chaîne a une grande importance. Il peut arriver que, sans influence sur la fibre dans les conditions ordinaires, ils réagissent sur elle et l'altèrent plus ou moins profondément lors du flambage, de sorte qu'après le bain de chaux et à la fin du blanchiment, la chaîne ait diminué de résistance d'une façon considérable. D'après ses essais, M. A. Scheurer arrive à conclure que, par le passage du tissu à la flambeuse, le chlorure de zinc a une action éminemment corrosive sur le coton, que les sulfates et chlorures de zinc et de magnésium devraient être proscrits de toutes les formules de parement, car leur présence entraîne inévitablement, pendant le passage du tissu à travers la flamme, un affaiblissement qui, pour échapper à l'observation, lorsqu'il reste au-dessous d'une certaine limite, n'en existe pas moins et constitue une tare cachée que l'usage ne tarde pas à mettre en évidence.

Ces corps seraient remplacés avec avantage par du chlorure de calcium, qui donne à la fécule une consistance gommeuse des plus remarquables et qui est presque aussi déliquescent que le chlorure de zinc, dont il ne présente pas les inconvénients.

§ 25. Le matériel des machines employées pour le blanchiment des tissus de coton a été sensiblement modifié depuis quinze ans. On a renoncé presque partout, du moins sur le continent, aux appareils de Pendlebury et de Barlow, pour adopter des systèmes beaucoup plus simples, qui dérivent de l'appareil inventé par M. Oscar Scheurer vers 1867. Ce sont des cuves indépendantes pouvant être chauffées à volonté à basse ou à haute pression. La circulation de la lessive s'y produit généralement au moyen d'une pompe rotative extérieure.

La maison Schlumberger fils, de Mulhouse, opère depuis plusieurs années le lessivage des moleskines à l'aide d'une cuve spéciale fort ingénieuse où le tissu est traité en bobine.

§ 26. Si l'on fait abstraction de certains procédés nouveaux décrits plus loin, les réactifs utilisés pour le blanchiment n'ont généralement guère changé. C'est toujours à des lessivages en chaux, en carbonate de soude et savon de résine, à des traitements aux acides, à des chlorages qu'on a recours. Les manufacturiers bien avisés s'efforcent, en augmentant, s'il est nécessaire, le nombre ou la durée des lessivages, de réduire, autant que possible, le chlorage, de n'employer que des proportions de chlore infinitésimales, strictement indispensables pour détruire les faibles traces de matière colorante inhérentes au coton. Les traitements à l'hypochlorite sont, en effet, toujours plus ou moins dangereux pour cette fibre, non pas tant au point de vue de son affaiblissement, quand le réactif est très dilué, qu'en raison des propriétés nouvelles qu'il lui communique et qui peuvent nuire à beaucoup d'opérations de teinture ou d'impression, comme il ressort des travaux déjà cités de Georges Witz.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Autrefois, lorsqu'on voulait s'assurer qu'un blanchiment avait bien réussi, on prélevait sur la mise cinq ou six pièces qu'on introduisait dans des bains de garance ou d'alizarine, quelquefois encore de campêche. Le résultat était considéré comme satisfaisant quand, par cette épreuve, le tissu ne prenait qu'une teinte très faible et bien uniforme. Or on sait, aujourd'hui, que l'étoffe pourrait contenir de l'oxycellulose, puisque cette substance n'attire point les principes colorants de la garance ou du campêche.

Pour s'entourer de toutes garanties, on devra donc faire un essai complémentaire consistant, soit en une immersion en bleu méthylène, soit en un vaporisage qui, le cas échéant, mettraient en évidence la présence du coton oxydé.

§ 27. Un procédé de blanchiment fort ingénieux et très rapide a été introduit récemment dans l'industrie par M. Horace Kœchlin. Il a été appliqué sur une certaine échelle dans l'établissement de Lœrrach, puis abandonné pour une question de prix.

On traite d'abord le tissu par un bain bouillant très légèrement aiguisé d'acide sulfurique, afin d'enlever l'encollage de la chaîne. Après lavage, on foularde dans une lessive de soude caustique à 12 degrés Baumé, additionnée d'un seizième de son volume de bisulfite de soude, pour prévenir l'oxydation ultérieure de la cellulose, puis on vaporise pendant deux heures sous pression. Il se développe alors sur le coton une couleur brune qui disparaît par un simple lavage. On n'a plus qu'à chlorer et à passer en acide pour terminer entièrement le blanchiment qui s'effectue ainsi dans l'espace de quelques heures.

Le procédé est surtout utile pour les tissus légers, comme les jaconas, qu'il faut ménager en opérant au large.

De concert avec MM. Mather et Platt, l'auteur l'a modifié de façon à le rendre d'une application plus générale et plus pratique. D'après le nouveau système, on ne fait plus agir la lessive caustique dans une étuve à vaporiser ordinaire, mais dans un appareil spécial de l'invention des constructeurs anglais.

Le traitement est le suivant pour 250 pièces de calicot de 100 mètres de longueur et 0 m. 85 de largeur. On passe les pièces à froid en acide sulfurique à 2 degrés Baumé et on les laisse en tas jusqu'au lendemain. On les lave ensuite à fond, puis on les imprègne de la solution alcaline ci-après, chauffée à 70 degrés dans une cuve :

Eau	1,800 litres.
Soude caustique fondue	25 kilogr.
Bisulfite de soude à 40 degrés Baumé	5 litres.

A leur sortie, on les empile dans deux wagonnets dont le bas est percé de trous. Ces wagonnets sont introduits sur rails dans un grand cylindre horizontal en tôle, dit *kier,* reposant sur le sol et pouvant être hermétiquement clos, de façon à résister à une certaine pression. On ferme le kier et on y ajoute encore une solution formée de :

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Eau bouillante	2,000 litres.
Soude caustique sèche	30 kilogr.
Sel de soude	40
Colophane	20

On fait alors fonctionner une pompe qui puise le liquide à la partie inférieure de l'appareil et le déverse sans cesse sur les pièces contenues dans les wagonnets. La pression maintenue dans le cylindre est de deux tiers d'atmosphère seulement et n'exige que peu de vapeur. Au bout de six heures de marche (neuf heures pour les tissus d'ameublement), on remplit aux trois quarts le kier d'eau froide et on continue pendant une heure. On vide alors l'appareil, on le remplit encore aux trois quarts d'eau froide, on marche une heure, on vide à nouveau, on rajoute une troisième fois de l'eau froide, on marche une demi-heure, enfin on vide pour sortir les pièces auxquelles on donne un chlorage et, en dernier lieu, un passage au clapot dans de l'acide sulfurique à 1 degré Baumé et froid, avant de les rincer. On considère le système Mather et Platt comme constituant un progrès considérable, surtout sous le rapport mécanique.

Il est des manufacturiers qui combinent quelques-uns des traitements précédents avec les méthodes antérieures, et en obtiennent de très bons résultats.

L'économie de ce procédé a été discutée par M. Camille Kœchlin, dans une note importante où se trouvent examinés les effets du *vitriolage* et la résistance du parement aux opérations de blanchiment.

Il est à remarquer que l'emploi du vitriolage tend à se répandre beaucoup aujourd'hui. Dans la Grande blanchisserie de Thaon, qui était représentée brillamment dans la classe 46, on a réussi, pour certains blancs, à remplacer avec avantage le lessivage en chaux par un passage en acide sulfurique à 10 grammes par litre bouillant, et par un traitement à la soude caustique. Ces blancs sont plus économiques que ceux de l'ancien système, mais ne peuvent être utilisés d'une façon générale.

§ 28. Dans ces dernières années, M. Thompson, en Angleterre, a proposé un procédé de blanchiment dont les caractères principaux consistent dans un simple lessivage en bain de soude, dans l'absence de tout traitement par les acides sulfurique ou chlorhydrique, enfin dans le rôle important qu'y joue le chlorure de chaux, décomposé par l'acide carbonique. A ce dernier point de vue, la méthode est tout à fait contraire aux principes modernes énoncés par M. Kolb et aussi à la conclusion des travaux de Georges Witz, puisque, dans ce procédé, on fait un emploi exagéré du chlorure de chaux et qu'ensuite on ne blanchit point par l'oxygène contenu dans ce composé, mais par l'acide hypochloreux qu'on en fait dégager à l'aide de l'acide carbonique.

Le système Thompson semblerait donc convenir mieux aux pièces qui doivent être vendues en blanc qu'à celles destinées à être teintes ou imprimées. L'expérience prouvera ce qu'il vaut.

§ 29. MM. Leblois, Piceni et C^ie^, de Saint-Aubin-lès-Elbeuf, ont introduit dans l'industrie un procédé de blanchiment d'une grande simplicité qui a déjà donné, dans

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

plusieurs établissements importants, d'intéressants résultats. Jusqu'à présent, il a été particulièrement appliqué à des matières textiles en mèches, à des filés fins, qui supportent difficilement le lissage, et à des rubans laminés ou peignés qui se prêtent fort bien aux dernières opérations d'étirage et de filature.

En principe, le procédé se réduit à : 1° un lessivage très léger à froid ou même à un mouillage à l'eau pure; 2° à une décoloration par un hypochlorite de soude de préparation spéciale que les inventeurs ont fait breveter sous le nom de *chlorogène*.

Ce produit s'obtient en broyant et délayant soigneusement du chlorure de chaux avec une quantité équivalente de lessive de soude caustique. Il y a séparation de la majeure partie de la chaux. Le liquide livré à la consommation titre de 30 à 32 degrés chlorométriques; on le dilue pour l'emploi à 6 ou 8 dixièmes de degré.

Deux appareils de construction particulière sont consacrés aux traitements. Le premier sert à imbiber d'un liquide froid, eau ou lessive, les matières à blanchir, sans les feutrer ni les emmêler. Il se compose d'une cuve métallique à fermetures hermétiques, dans laquelle on introduit de longues caissettes en zinc perforé contenant les matières textiles. On fait le vide par le haut, de manière à faire monter, par un tuyau placé à la base, le liquide destiné à les mouiller. On renouvelle le vide à plusieurs reprises, et après chaque fois on laisse rentrer de l'air par le bas, pour déterminer un mouvement dans toute l'épaisseur du bain. Cette opération exige au plus dix minutes.

On retire alors de la cuve les caissettes pour les porter dans le second appareil où doit s'effectuer le blanchiment. C'est une grande roue avec des compartiments disposés pour les recevoir; elle repose sur un axe horizontal et pénètre jusqu'à une certaine profondeur dans une cuve hémicylindrique contenant la solution d'hypochlorite, indiquée plus haut, à la température ambiante, soit à 15 degrés environ. On fait tourner la roue pendant une heure et demie, puis on enlève les caissettes qu'on abandonne à l'air, sans les ouvrir, durant vingt-quatre heures, afin de laisser se compléter le blanchiment.

Ce qui caractérise le procédé, c'est l'absence de tout lessivage à chaud, de tout traitement acide et, sauf un léger lessivage à froid, encore facultatif, l'emploi, presque exclusif, d'un hypochlorite franchement alcalin.

Au dire des inventeurs, il est tout à fait inoffensif pour le coton, lui conserve toute la résistance de l'écru et ne lui fait perdre en poids que de 1/2 à 1 1/2 p. 100 au plus.

D'après des essais comparatifs effectués à la condition de Paris, des fils de coton très fins, titrant 160,000 mètres environ au demi-kilogramme, blanchis par cette méthode, présentent une résistance un peu plus grande que les mêmes filés écrus. Des tableaux contenant ces résultats, accompagnés des échantillons de fils soumis aux essais, ont figuré dans les vitrines de quelques exposants, notamment dans celles de MM. Lecomte et Chesnais (classe 30), Tassel et Blay (classe 46), qui appliquent avec succès le procédé. On ne saurait songer à l'employer tel quel pour le blanchiment des tissus, vu

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

les matières étrangères ajoutées aux fils pour le tissage. Des lessivages deviendraient donc ici nécessaires.

Ajoutons, pour n'y plus revenir, que MM. Leblois, Piceni et Cie utilisent aussi leur roue pour la teinture des diverses matières textiles, végétales ou animales, en mèches, en rubans peignés ou en fils, avec l'avantage de les ménager beaucoup mieux que par les méthodes jusqu'à présent usitées. Ainsi, les laines ne se feutrent nullement et les rubans ou les fils de coton les plus fins ne s'emmêlent ni ne se fatiguent. Le mélange, à la filature ou au retordage, de cotons teints par ce système avec des laines a donné lieu, récemment, à des applications nombreuses qui paraissent devoir prendre un grand développement.

§ 30. *Blanchiment à l'eau oxygénée.* — M. Horace Kœchlin a étudié le moyen de blanchir les tissus de coton par l'eau oxygénée, remplaçant les hypochlorites. Le procédé, très bon au point de vue du résultat obtenu, est trop dispendieux, quant à présent, eu égard au prix élevé du bioxyde de barium, pour entrer dans la pratique.

Néanmoins, on peut y recourir avec avantage lorsqu'on est pressé de blanchir quelques pièces ou des échantillons. Voici comment on opère :

On passe à froid les pièces en acide sulfurique à 2 degrés Baumé; on les laisse en tas jusqu'au lendemain, on les lave et on les manœuvre pendant six heures, en montant au bouillon, dans une cuve ordinaire, telle qu'une cuve à teindre, contenant pour cinq pièces de 100 mètres :

Eau	1,000 litres.
Soude caustique sèche à 72 p. 100	10 kilogr.
Savon	30
Eau oxygénée à 12 volumes	50 litres.
Magnésie calcinée	8 kilogr.

On lave, passe en acide, lave à nouveau et sèche. Le blanc est plus pur que le blanc ordinaire, et le tissu n'est pas attaqué. De beaux échantillons de tissus blanchis par ce procédé figuraient dans la vitrine de la maison Kœchlin-Baumgartner et Cie, de Luxeuil.

§ 31. *Blanchiment par l'électricité.* — Le principe de cette méthode, proposée en Angleterre, par M. Hermite, consiste à faire agir sur les fibres une solution de chlorure de magnésium qui est soumise à l'électrolyse dans un appareil spécial. Le liquide ainsi chargé d'hypochlorite de magnésie, après avoir produit son action sur la matière à blanchir, retourne à l'électrolyseur pour s'y régénérer, de sorte qu'il s'établit une circulation continue allant des électrodes à la fibre. Pour utiliser l'agent de blanchiment à l'état naissant, on a soin d'installer l'électrolyseur aussi près que possible de la cuve et d'assurer un mouvement du liquide extrêmement rapide. Cette disposition prévient aussi la formation du chlorate qui se produirait en pure perte.

Le procédé de M. Hermite donne des résultats très satisfaisants dans le blanchiment

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de la pâte à papier, et, depuis janvier 1887, est utilisé pour cet objet aux États-Unis. A notre connaissance, il n'a pas encore été appliqué aux tissus de coton, bien qu'on l'ait essayé avec succès sur différents textiles végétaux. MM. Cross et Bevan ont fait, notamment, à Belfast, des expériences comparatives intéressantes sur le blanchiment du lin par la méthode ancienne au chlorure de chaux et par le procédé à l'électricité. Leurs conclusions sont tout à l'avantage de ce dernier procédé, aussi bien pour l'économie que pour la rapidité du travail qui est trois fois plus grande. Il est donc à présumer qu'il entrera tôt ou tard dans la pratique.

Un appareil électrolyseur destiné à ce genre de traitement figurait à l'Exposition dans la galerie des machines, section française.

§ 32. L'industrie du blanchiment des fils et tissus de lin n'a pas éprouvé en général de grands changements. On a recours, aujourd'hui comme autrefois, à des traitements alternatifs souvent répétés consistant en lessivages, en crémages, en expositions sur pré. Cependant on a réussi à réduire le nombre de ces opérations, à se borner par exemple à deux lessives, de façon à terminer le blanchiment des fils en dix-huit ou vingt jours.

Différents exposants de la classe 46 représentaient d'une manière fort distinguée cette importante industrie. Nous citerons notamment, en Belgique, M. Ch. Vandewynckèle, et MM. Alsberge et Vanoost; en France, M. Turpault, MM. Vandewynckèle père et fils et M. Ouvrard.

Un exposant de la classe 44, dans la section belge, M. Julien Lefébure, de Bruxelles, a indiqué sommairement une méthode de travailler le lin, qui, selon lui, faciliterait beaucoup le blanchiment de ce textile. On dépouillerait la plante de sa chènevotte, immédiatement après la récolte, à l'état sec. La fibre serait ensuite débarrassée par des bains alcalins des matières gommeuses qui l'accompagnent, puis soumise à un teillage final, d'ailleurs non indispensable pour le peignage et la filature. Les éléments nous manquent pour émettre une opinion sur la valeur de ce procédé déjà ancien, qui aurait l'avantage de supprimer le rouissage, cause reconnue d'insalubrité.

§ 33. Des vues théoriques basées sur la nature chimique de la matière incrustante du jute, considérée comme appartenant à la série aromatique, ont conduit M. Cross, dans le Lancashire, à blanchir ce textile par un procédé nouveau. Ce chimiste supprime entièrement les traitements alcalins énergiques et leur substitue l'action de corps réducteurs. Pour prévenir les effets de chloruration, il remplace le chlorure de chaux par un chlorure de soude suffisamment alcalin pour empêcher la mise en liberté du chlore. Enfin, pour éviter que la fibre ne brunisse au vaporisage, il termine les opérations par une immersion en sulfite de soude.

Ce procédé est regardé comme réalisant un progrès important sur les anciennes méthodes. Le blanc qu'il donne est plus pur, la fibre plus brillante, le tissu moins affaibli.

Dans une étude intéressante, M. Albert Scheurer a mis en évidence quelles quan-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tités considérables de chlore la matière incrustante du jute est susceptible d'absorber. Suivant l'auteur, il est nécessaire de diminuer la force de l'hypochlorite à mesure que les opérations se succèdent et de maintenir un certain rapport entre la concentration de la liqueur oxydante et la quantité de matière incrustante qui reste à détruire.

§ 34. Jusque dans ces dernières années, on n'avait d'autre ressource pour blanchir les laines que de les soumettre à l'action prolongée ou plus ou moins répétée de l'acide sulfureux, employé généralement à l'état gazeux dans des *soufroirs*, quelquefois aussi en solution aqueuse et obtenu alors par décomposition du sulfite ou du bisulfite de soude à l'aide de l'acide chlorhydrique. Or ces méthodes ne donnent que des résultats tout à fait insuffisants. En effet, l'acide sulfureux ne blanchit la laine qu'à la condition de rester, pour ainsi dire, combiné avec sa matière colorante; de telle sorte que si la fibre subit ensuite un traitement quelconque un peu énergique, capable de lui enlever l'acide sulfureux, par exemple par l'eau bouillante, les alcalis, les acides forts, elle risque de perdre tout ou partie de sa blancheur et de revenir à sa teinte naturelle.

Le nouveau procédé de blanchiment ne donne pas lieu aux mêmes inconvénients. Les pièces, dégorgées par les moyens ordinaires et bien rincées, sont introduites dans un bain d'eau oxygénée à 12 volumes, étendue de vingt fois son volume d'eau et additionnée de 5 à 10 p. 100 de silicate de soude à 20 degrés Baumé. On peut les laisser immergées au sein du liquide le temps nécessaire, soit de douze à vingt-quatre heures, mais il est plus avantageux, suivant M. Horace Kœchlin, de les imprégner, non dégorgées, d'un bain plus concentré, monté avec :

Eau oxygénée à 12 volumes	1 litre.
Eau ordinaire	2 litres.
Silicate de soude à 20 degrés Baumé	200 grammes.

puis de les enrouler et de les laisser dans cet état pendant vingt-quatre heures. On lave ensuite et on sèche. De cette façon, on évite le double inconvénient d'employer beaucoup de réactif et de grandes barques.

Le même coloriste indique un autre moyen plus prompt, mais un peu plus coûteux, qui consiste à passer la laine, déjà dégorgée, dans un bain composé de :

Eau oxygénée à 12 volumes	1 litre.
Eau ordinaire	1 litre.
Silicate de soude à 20 degrés Baumé	50 grammes.

puis à la vaporiser pendant deux minutes.

Le blanchiment s'effectue quelquefois aussi par immersion de la laine dans l'eau oxygénée additionnée d'ammoniaque.

Le blanc obtenu par ces méthodes est supérieur au blanc sulfureux, non seulement par sa nuance, mais par sa stabilité, car il ne disparaît pas comme celui-ci sous de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

faibles influences. Tandis que par l'acide sulfureux la coloration jaune de la laine est simplement masquée, par l'eau oxygénée elle est détruite.

Ce procédé a procuré de sérieux avantages aux teinturiers en tissus de laine et aux imprimeurs, en leur permettant de réaliser les blancs qui formaient jusqu'alors la spécialité d'un très petit nombre de manufacturiers. Le mystère dont les initiés s'entouraient avec un soin jaloux n'a plus aujourd'hui de raison d'être et personne ne songera plus à leur envier leurs secrets. Il adviendra pour cette fabrication ce qui est arrivé pour celle du rouge turc : cette dernière, au lieu de rester le domaine exclusif de quelques-uns, a pénétré dans tous les établissements d'impression depuis la découverte des nouvelles méthodes.

III

IMPRESSION SUR COTON.

§ 35. *Machines.* — Le matériel des machines qui servent dans l'impression s'est accru sensiblement depuis 1878 et en général beaucoup perfectionné.

Celles qui sont destinées à la préparation des pièces et qui comprennent les batteuses, brosseuses, tondeuses, enrouleuses, ont été améliorées au point de vue de leur construction. Les systèmes de fonctionnement ont été souvent modifiés.

Quant aux machines à imprimer au rouleau, elles sont plus soignées que par le passé et se prêtent à un travail plus facile et d'une plus grande précision. Toutes sont munies d'un moteur à vapeur indépendant, ce qui permet à l'ouvrier de chercher avec une marche très lente la mise au rapport des différentes parties du dessin, et, une fois qu'il l'a trouvée, de continuer l'impression d'une manière très rapide.

Les racles habituelles en acier sont quelquefois remplacées par celles en bronze phosphoré; depuis quelque temps aussi, on fait entrer avec avantage le nickel dans la composition de ces lames.

§ 36. Un perfectionnement intéressant apporté à la machine à imprimer a été l'introduction du nickelage des rouleaux; ceux-ci acquièrent par ce traitement une surface plus unie et plus dure que celle du cuivre rouge ou du laiton et, par suite, résistent mieux à l'usure; ils résistent mieux aussi à l'action des acides.

Le nickelage s'effectue également bien sur les rouleaux qui ont déjà servi à l'impression et sur ceux qui sortent de l'atelier de gravure; mais, en tout cas, il faut leur faire subir un nettoyage parfait et éviter le contact des mains.

Le bain métalliseur, renfermé dans une auge en bois, est un sulfate double de nickel et d'ammoniaque additionné d'un peu de sel de cuisine, le tout maintenu très légèrement acide. On emploie comme anodes des plaques de nickel laminées suspendues parallèlement au rouleau à recouvrir et à égale distance de celui-ci.

Le courant est fourni par une machine dynamo disposée pour donner une faible tension. Pendant toute la durée de l'opération, le rouleau est mis en mouvement, tandis

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qu'une brosse frotte la surface pour la maintenir propre et enlever les petites bulles d'hydrogène qui sont restées sur le métal.

Dans l'établissement de Pfastatt, près Mulhouse, où nous avons vu appliquer ce système, il y a peu d'années, on estime de 8 à 10 francs les frais de nickelage d'un rouleau; ils sont largement compensés par la plus grande durée des gravures.

§ 37. Quelques maisons du continent, notamment celle de MM. Scheurer-Rott, à Thann, en Alsace, ont adopté une grande cuve à vaporiser, déjà usitée en Angleterre et dont l'invention est due à M. Walter-Crum, de Glasgow. Le tissu entre dans cette cuve d'une manière continue et en ressort de même, après y avoir séjourné un temps déterminé, variable à la volonté de l'opérateur. C'est un appareil nécessitant peu de main-d'œuvre pour un travail suivi et procurant une notable économie de combustible sur les autres systèmes; mais il occasionne de grands frais d'installation, une cinquantaine de mille francs environ, et, en raison du fort capital engagé, ne convient que pour une fabrication importante et ininterrompue. La cuve est en maçonnerie, d'environ 12 mètres de hauteur et 15 mètres de longueur; sa largeur intérieure varie de 1 m. 30 à 1 m. 40, selon les pièces à traiter. Les murs ont généralement une épaisseur de 0 m. 60 dans le bas et de 0 m. 40 dans le haut.

Deux chaînes sans fin, animées d'un mouvement lent, entraînent à des intervalles réguliers des roulettes portant le tissu en longs plis qui descendent jusqu'à 1 mètre environ du sol. Tout l'appareil se remplit peu à peu, et, tandis que de nouvelles roulettes y pénètrent, d'autres en sortent en nombre égal. La quantité de tissu qui se trouve à la fois dans l'appareil est de trente à quarante pièces de 100 mètres. Chaque partie de l'étoffe y séjourne d'une heure et demie à deux heures, de sorte que l'on peut vaporiser 300 à 400 pièces par jour, à supposer qu'on les fasse passer une seule fois; mais il arrive qu'on fait passer deux fois de suite certains articles dont les couleurs se vaporisent difficilement.

MM. Mather et Platt établissent aujourd'hui des appareils du même genre avec des dispositions légèrement différentes. Nous en avons vu fonctionner un à Rouen dans la maison F. Keittinger et fils.

§ 38. Les mêmes constructeurs ont imaginé une *petite cuve à vaporisage continu*, qui se trouve maintenant chez tous les indienneurs et rend d'inappréciables services. C'est une chambre en fer et en maçonnerie dont le plafond, à double enveloppe, est susceptible d'être chauffé à la vapeur. Ses dimensions sont d'environ 2 mètres de hauteur et autant de longueur. L'intérieur est garni de roulettes; à la base a lieu l'arrivée de vapeur par un tuyau percé de trous. La température est maintenue à 100 degrés environ. Les pièces entrent et sortent sans doublier par une fente unique ménagée à la partie antérieure de l'appareil; leur séjour est d'une demi-minute à deux minutes.

Cette cuve sert non seulement pour le développement et la fixation rapide de diverses couleurs, telles que les impressions de noir d'aniline au chromate de plomb, de bleu d'indigo au glucose, les enlevages blancs et colorés sur fond bistre, etc., mais elle est

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

extrêmement utile pour le traitement des tissus imprimés qui doivent subir le vaporisage ordinaire. Ce petit vaporisage préliminaire suffit, en effet, pour expulser la majeure partie de l'acide acétique contenu dans les couleurs. L'impression prend tout de suite une certaine stabilité, devient moins sujette à couler et à rappliquer et ne nécessite plus, lors de son passage dans la grande cuve à vaporiser, l'emploi des doubliers.

§ 39. *Épaississants.* — Les épaississants, qui jouent un rôle si important dans l'impression, ne sont pas restés en dehors des progrès accomplis depuis 1878. Un certain nombre de produits nouveaux trouvent aujourd'hui leur emploi.

L'un d'eux, très en vogue et qui se rapproche des dérivés de la fécule et de l'amidon (dextrine, leiogomme, amidon grillé, etc.), est le *british gum,* fabriqué en Angleterre et vendu à l'état de poudre impalpable, d'un brun plus ou moins clair. On le considère comme étant de l'amidon de maïs qui aurait été grillé à des températures variables dans des fours. Il est peu soluble dans l'eau et fournit un empois par la cuisson avec ce liquide. Il supporte mieux que l'amidon le contact prolongé des acides; par contre, il est d'un prix un peu plus élevé, d'un pouvoir épaississant moindre et son empois a le défaut de devenir très compact en se refroidissant. On l'associe souvent à l'amidon, particulièrement pour les couleurs alcalines.

§ 40. Les différents succédanés de la gomme, dextrine, gommeline, british gum, etc., ont l'inconvénient de donner des solutions peu stables, c'est-à-dire qu'au bout de quelque temps et assez rapidement en hiver, ils changent de consistance, perdent leur viscosité, s'épaississent et finalement se transforment en pâtes plus ou moins fermes, qui s'impriment d'une manière très imparfaite, surtout lorsqu'il s'agit de fonds. M. Jules Meyer, de Mulhouse, en assure la conservation pendant plusieurs semaines sans modifications sensibles, en faisant cuire ces gommes artificielles sous pression, en présence d'une certaine quantité de chaux caustique. Dans les conditions où il opère et avec les proportions qu'il indique, la solution se colore et brunit sensiblement, mais elle n'offre pas de réaction alcaline au papier de tournesol.

§ 41. Vers la fin de 1888, M. Schuhmann, manufacturier en Alsace, a fait connaître une série intéressante de nouveaux dérivés de l'amidon et de la fécule qui semblent, par suite de leurs qualités spéciales, devoir trouver dans l'épaississage des couleurs ou l'apprêt des tissus de nombreux emplois. Nous signalerons entre autres l'*amidon soluble* et la *gomme universelle.*

Le premier de ces produits s'obtient en traitant l'amidon ou la fécule par l'acide sulfureux sous pression et à une haute température. Il est, suivant le degré de sa transformation, plus ou moins soluble dans l'eau froide, mais complètement dans l'eau chaude, et fournit une liqueur limpide qui se colore en bleu par l'iode.

Un des produits appartenant à ce type, la *tragantine,* employée en solution à 15 ou 20 degrés Baumé, forme par la dessiccation un magnifique vernis, brillant et translucide. On l'utilise déjà beaucoup en Allemagne dans les fabriques de pastilles, de dragées et autres articles de confiserie.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Quant à la *gomme universelle*, qui est constituée de dextrine translucide, blanche ou blonde, elle offre tous les caractères physiques de la gomme arabique de première qualité et peut la remplacer dans la plupart de ses applications. On la prépare en faisant réagir un acide fixe sur de l'amidon. Après neutralisation, on soumet la matière, avec ou sans pression, à une température de 200 degrés environ, soit à l'état de bouillie, soit à l'état sec. Le produit obtenu, d'une solubilité parfaite, est repris par l'eau, amené à l'état limpide, puis évaporé à siccité et concassé.

Pour réaliser ces différents dérivés de l'amidon et de la fécule, il faut observer des conditions très précises de température et de durée, sous peine de faire varier sensiblement les résultats.

§ 42. Avant de quitter les matières amylacées, il nous reste à parler d'un produit destiné surtout à l'apprêt des étoffes, mais qui convient dans une certaine mesure à l'épaississage des couleurs. Cette matière, appelée *apparitine*, s'obtient en traitant à froid ou à tiède de l'amidon ou de la fécule par une solution de soude caustique. Sous l'influence du réactif, les cellules de la substance amylacée se gonflent, éclatent et donnent lieu à un mucilage ou à un empois plus ou moins épais et d'une transparence toute particulière.

L'opération terminée, on neutralise l'empois par un acide; cependant il se prête, même à l'état alcalin, à certaines applications. Le titulaire du brevet français, M. Gérard, recommandait la méthode suivante : dans 100 parties d'eau, on délaye 20 parties d'amidon ou de fécule et on y ajoute peu à peu, en remuant, 8 parties de soude caustique à 25 degrés Baumé, puis on brasse énergiquement.

L'*apparitine* commence aujourd'hui à être fort employée comme apprêt; elle communique en effet aux tissus une très grande raideur qui diminue peu par le lavage.

§ 43. Le commerce offre depuis quelques années à la consommation des gommes de l'Inde qui étaient restées pendant longtemps sans emploi et ne servaient guère, en raison de leur bas prix, qu'à falsifier par mélange les bonnes gommes. Elles proviennent de Calcutta, de Bombay ou de Sidney et sont de diverses sortes, se présentant en morceaux transparents, de grosseur variable, généralement peu colorés. Leur défaut très grave est de se gonfler dans l'eau sans se dissoudre, même après un contact de plusieurs jours, et de produire un mucilage gélatineux dépourvu de viscosité, comme notre gomme du pays ou gomme de cerisier.

M. Jules Meyer a réussi à dissoudre parfaitement ces gommes et à les utiliser comme épaississants, en les chauffant avec de l'eau pendant une demi-heure, sous la pression de une atmosphère, dans un appareil autoclave. Leur rendement comme épaississants est supérieur à celui de la gomme ordinaire du Sénégal, et près du double de celui de la gomme de Gésireh. Toutefois la solution préparée comme il a été dit, étant évaporée dans une étuve chauffée à 45 ou 50 degrés, reprend ses propriétés primitives.

§ 44. Sous les noms de *colle du Japon, haï-thao, gélose, ly-cho*, etc., l'industrie des

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

apprêts utilise, en assez grande quantité, diverses matières qui avaient déjà été signalées dans le rapport de 1878; elles conviennent surtout pour les tissus de soie.

Il semble ressortir de toutes les expériences faites que ces produits, sans être appelés à détrôner les anciennes gommes pour l'épaississage des couleurs, trouveraient cependant leur application à l'impression dans quelques cas spéciaux. Employé à raison de 80 grammes par litre, le ly-cho peut, ainsi que l'a reconnu M. Vaucher, remplacer la gomme adragante dans l'impression des couleurs d'aniline.

A l'Exposition internationale des inventions, à Londres, en 1885, figurait, sous le nom d'*algine*, un produit nouveau extrait des algues rouges ou laminaires que le flot jette sur nos côtes de l'Océan. On soumet ces algues à l'ébullition dans une solution faible de carbonate de soude qui laisse la cellulose seule comme résidu. La liqueur est filtrée et additionnée d'acide sulfurique. Il se forme un précipité gélatineux, de nature azotée, qui constitue l'*algine*. On la recueille, l'exprime et la laisse sécher à l'air. Quant à la liqueur, on la traite de façon à en retirer l'iode qu'elle contient en proportion très notable. Cette industrie a pris en Angleterre une assez grande extension.

Suivant un rapport fait en ce pays, l'*algine* a quatorze fois la viscosité de l'amidon et trente-sept fois celle de la gomme arabique; elle forme des sels alcalins solubles, qui donnent lieu à des doubles décompositions avec la plupart des sels métalliques. La solution ne se coagule point par la chaleur comme l'albumine; elle ne se prend point en gelée par le refroidissement comme la gélose.

L'algine communique aux tissus un toucher épais, moelleux et élastique et un apprêt transparent.

Les alginates alcalins peuvent servir comme *sels à bouser*, c'est-à-dire à fixer les mordants d'alumine et de fer sur tissus de coton; ils se prêtent aussi au rôle de tartrifuges, en précipitant rapidement la matière calcaire dans l'eau des chaudières.

§ 45. *Tamisage.* — Après qu'une couleur a été épaissie, il est important de la débarrasser des grumeaux qu'elle contient inévitablement. A cet effet, on la soumet au tamisage. Cette opération se pratiquait autrefois à la main par des méthodes diverses. Aujourd'hui, les imprimeurs ont recours à des moyens mécaniques. D'après l'un des systèmes, la couleur est versée dans une trémie avec tamis métallique, ajustée sur un réservoir dans lequel on fait le vide. Le tamisage a donc lieu par aspiration. L'appareil imaginé primitivement pour cet objet par M. Rosenstiehl, en 1873, a été perfectionné successivement, surtout en ce qui concerne la manière de faire le vide, d'abord par MM. Georges Witz et Glanzmann, puis par M. Tulpin, de Rouen. On provoque l'aspiration, non plus par l'intermédiaire du condenseur de la machine à vapeur, ni par un réservoir spécial à condensation, mais par un simple tube de Giffard. Le fonctionnement instantané et continu de cet organe, au gré de l'opérateur, supprime le défaut d'intermittence que présentaient les appareils antérieurs.

Cette méthode rend d'immenses services en fabrique, car elle permet d'opérer, en moins de cinq minutes et avec une dépense minime de vapeur la filtration parfaite

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'une cinquantaine de litres de couleurs épaissies avec l'amidon, l'amidon grillé, la fécule, la gomme adragante, la caséine.

§ 46. Un autre système, tout à fait différent du précédent et qui est fort en usage aussi dans les ateliers d'impression, consiste à effectuer à la machine le même travail que les ouvriers réalisaient autrefois à la main.

La couleur est placée sur un tamis en toile métallique, avec cuvette en cuivre, qui reçoit un mouvement de rotation lent et continu par l'intermédiaire d'engrenages; sur le fond repose un pinceau animé d'un mouvement circulaire en sens opposé de celui de la bassine, de sorte que tous les points de la surface du tamis se trouvent successivement en contact avec le pinceau; celui-ci est articulé à l'extrémité d'un levier à contrepoids mobile qui permet de faire varier à volonté la pression exercée.

Au-dessous de la bassine, on place un large tronc de cône en cuivre servant d'entonnoir; il assure l'introduction dans le récipient de la couleur qui a passé. L'appareil complet, tel qu'il est construit par M. Charles Matter, à Mulhouse, porte deux tamis symétriquement placés et pouvant fonctionner d'une façon isolée. Au dire des praticiens, trois de ces appareils font le travail de dix hommes. La couleur finit par passer entièrement à travers la toile métallique, à la faveur du pinceau qui divise peu à peu tous les grumeaux. Il y a là un avantage sérieux, puisque les proportions des matières composant la couleur sont ainsi parfaitement conservées.

L'exposition de M. Schultz, de Mulhouse, dans le palais des Machines, comprenait des appareils de ce genre fort bien établis. MM. Bourcart frères, de la même ville, en construisent portant cinq tamis avec brosses. Le fonctionnement est d'ailleurs toujours le même.

§ 47. *Mordants.* — Depuis 1878, le nombre des mordants s'est considérablement accru par suite des études nouvelles faites par les coloristes.

En ce qui concerne les mordants d'alumine, une préparation aujourd'hui fort en usage et que Persoz avait recommandée autrefois est l'acétate, obtenu par la dissolution directe de l'hydrate d'alumine dans l'acide acétique; il est surtout avantageux pour les couleurs vapeur qui jouent maintenant un rôle si important. On trouve dans le commerce de l'alumine qui convient fort bien pour cette préparation.

Un autre mordant d'alumine, connu de longue date et très employé maintenant, est l'alun saturé par du carbonate de soude; il abandonne facilement sur la fibre un sulfate tribasique, très favorable à la fixation de certaines classes de couleurs.

Le mélange d'acétate et de chlorure d'aluminium donne d'excellents résultats pour l'obtention du rouge d'alizarine vapeur.

On a utilisé beaucoup aussi pour réaliser cette impression le *sulfocyanate d'aluminium*, indiqué par MM. Storck et Lauber. Ce sel, qui peut être employé à l'état neutre, n'a pas comme les mordants acides, et notamment comme ceux à l'acide acétique, l'inconvénient d'attaquer les racles des rouleaux et, en faisant entrer de légères quantités de fer en dissolution, d'altérer la nuance du rouge.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les sulfocyanates, s'opposant au développement du noir d'aniline, peuvent servir comme réserves sous cette couleur; mais, tandis que du sulfocyanate de potassium ne produirait qu'une réserve blanche, le sulfocyanate d'aluminium, fixant de l'alumine sur le tissu par vaporisage, permet d'obtenir, par une teinture ultérieure en alizarine, du rouge réserve sous fond noir d'aniline.

Depuis quelques années, on emploie particulièrement, pour réaliser l'article *rouge enlevage sur bleu cuvé*, le *chlorate d'alumine*.

On a perfectionné notablement la préparation des mordants alcalins, dits *à l'aluminate*, en dissolvant directement l'hydrate d'alumine pur dans les alcalis.

Une condition dont on devra toujours tenir compte, c'est que, pour que l'alumine, et en général un sesquioxyde quelconque, attire et fixe les matières colorantes en teinture, il faut que cette base soit hydratée. D'après des expériences de M. Albert Scheurer, un tissu mordancé en alumine, étant chauffé à 120 degrés centigrades, même en présence de l'eau sous pression ou de la vapeur, se déshydrate d'une manière définitive et perd la faculté d'attirer les couleurs.

§ 48. Parmi les nouveaux mordants de fer les plus intéressants, il faut citer particulièrement les préparations alcalines proposées par M. Horace Kœchlin et par M. Balanche. L'emploi de ces solutions doit être considéré comme le moyen le plus pratique que l'on connaisse pour fixer uniformément le peroxyde de fer sur tissu, et cela par simple contact.

Le ferricyanure de potassium est souvent utilisé aujourd'hui comme mordant pour fixer des couleurs vapeur.

Une amélioration intéressante a été apportée à la préparation des mordants mixtes d'alumine et de fer, dont il est difficile d'assurer toujours la fixation d'une manière régulière, sans recourir à l'acide arsénieux ou aux arséniates. Or l'usage de ces substances éminemment toxiques est prohibé dans différents pays. M. Oscar Scheurer a résolu la difficulté en ajoutant au mélange une faible proportion d'acide phosphoreux et de sel de cuivre.

§ 49. La grande baisse de prix qu'a éprouvée récemment le nickel a permis d'essayer comme mordants les sels formés par ce métal. On a reconnu que quelques-uns d'entre eux peuvent être utilisés avec avantage, soit pour la teinture, soit pour l'impression. MM. Stamm et Eugène Dollfus avaient déjà fixé par ce moyen l'orange et le bleu d'alizarine.

MM. Liechti et Ulrich ont fait de cette question une étude plus complète. Suivant eux, le meilleur résultat en teinture s'obtient par un mordançage au chlorure double de nickel et d'ammonium. Les nuances obtenues ainsi à l'aide de l'*orange* et du *bleu d'alizarine*, de la *céruléine*, de la *gallocyanine* et de la *galléine*, sont fort belles et remarquablement solides.

Pour l'impression des couleurs vapeur, les sels de nickel qui conviennent le mieux sont l'acétate, le sulfoacétate et le nitroacétate.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il est intéressant de remarquer que tandis que le protoxyde de nickel (NiO) forme des laques avec un grand nombre de matières colorantes, on ne réussit pas à en produire avec le sesquioxyde (Ni^2O^3). Dans ces derniers temps on a commencé à se servir, pour l'impression, des sels de cobalt.

§ 50. Les mordants de chrome ont pris depuis quelques années une très grande importance. Le plus employé aujourd'hui sur coton est l'*acétate*, que l'on obtient soit par double décomposition, soit en saturant de l'acide acétique par de l'oxyde de chrome précipité.

La solution, d'un vert pur, se trouble facilement par la chaleur en abandonnant de l'acide acétique; elle convient bien pour l'impression des couleurs vapeur (alizarine, campêche, etc.) et surtout de celles où entrent des principes colorants rendus solubles par le bisulfite de soude, tels que l'alizarine bleue et la céruléine.

M. Blondel a utilisé l'action réductrice du bisulfite de soude pour amener à l'état d'oxyde de chrome le bichromate de potasse imprimé sur la fibre en mélange avec une matière colorante, telle que l'alizarine bleue, et obtenir ainsi par vaporisage la fixation de la couleur.

De son côté, M. Albert Scheurer a montré qu'on pouvait introduire dans la fibre l'oxyde de chrome à l'état naissant, en partant d'un chromate alcalin additionné d'hyposulfite de soude. Lorsque à 50 parties de chromate neutre de potasse on ajoute 95 parties d'hyposulfite de soude et 755 parties d'épaississant, enfin la couleur à appliquer (alizarine, bleu d'anthracène, extrait de graine de Perse, etc.) et qu'on vaporise, la couleur se fixe complètement.

La maison Kœpp et C^ie^ a introduit dans l'industrie un nouveau mordant, le *fluorure de chrome*, qui peut remplacer l'acétate de chrome dans la composition des couleurs vapeur.

Enfin M. Horace Kœchlin a fait connaître des préparations de chrome alcalines analogues à celles de fer, qui fixent de l'oxyde sur le coton par une simple immersion et un contact de courte durée. On foularde le tissu dans :

Eau	3 litres.
Acétate de chrome à 16 degrés	1 kilogr.
Soude caustique à 38 degrés	2
Glycérine	1/16 de lit.

Cette méthode rend de grands services dans le mordançage des unis. On obtient facilement des enlevages blancs sur des fonds de ce genre, en imprimant du ferricyanure de potassium et passant en soude caustique. Dans ces conditions, l'oxyde de chrome se transforme en un chromate alcalin qui entre en dissolution.

§ 51. Les mordants d'étain sont toujours en usage. On en emploie quelques-uns de nouveaux, notamment l'*oxalate* et le *sulfocyanate*, qui servent surtout à faire virer à une nuance jaunâtre les rouges d'alizarine vapeur.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

§ 52. M. Horace Kœchlin a indiqué l'application que l'on peut faire des *mordants métalliques composés* à la fixation par la vapeur d'un grand nombre de matières colorantes artificielles. Les mordants doubles de chaux et de sesquioxydes ne possèdent pas seulement plus de solidité, mais ils fournissent des nuances différentes de celles qu'on obtient par les sesquioxydes employés seuls.

Ce même chimiste a reconnu que les mordants, suivant leur nature, peuvent se combiner, se fixer les uns aux autres. Ainsi l'opération du stannatage peut servir à mordancer un tissu en alumine ou en un autre sesquioxyde. A son tour, ce mordant complexe pourra se charger d'un protoxyde.

Les mordants composés possèdent une résistance beaucoup plus considérable vis-à-vis des acides et des alcalis et conviennent aux matières colorantes qui exercent l'une ou l'autre de ces fonctions. Dans la pratique on utilise donc avantageusement les mordants doubles ou même triples.

§ 53. Depuis quelques années, les sels d'antimoine, et en particulier l'*émétique*, sont journellement employés pour fixer diverses matières colorantes artificielles, concurremment avec le tanin, le contact des trois éléments donnant lieu à une combinaison insoluble ou laque.

Suivant la méthode proposée par M. Th. Brookes, on se sert d'une dissolution d'émétique dans laquelle on passe les tissus, soit imprégnés de tanin seul, s'ils sont destinés à être teints ensuite, soit au contraire déjà imprimés en matière colorante et tanin et vaporisés. Pour cet usage, il est essentiel que l'émétique soit neutralisé; on le sature par du carbonate de soude.

Ces traitements ont pris une immense extension, soit dans la teinture des unis, soit dans l'impression.

Par mesure d'économie, on remplace quelquefois l'émétique par un oxalate double d'antimoine et de potassium. Plus récemment, on a proposé diverses autres préparations d'antimoine, notamment le *trichlorure*, le *fluorure double d'antimoine et de sodium*, etc. Ces succédanés de l'émétique ne valent certainement pas ce dernier sel.

Enfin on emploie aussi avec succès pour fixer les couleurs au tanin l'*acétate de zinc*.

§ 54. *Couleurs métalliques formées sur le tissu.* — Le nombre de ces couleurs est fort restreint; en général, elles s'obtiennent par les méthodes anciennes, sauf en ce qui concerne certains fonds unis.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut en parlant des mordants, M. Horace Kœchlin a fait connaître un moyen intéressant de fixer l'oxyde de fer sur tissu de coton, par macération dans une liqueur alcaline.

Profitant de la propriété que possède la glycérine de masquer certains oxydes, il prépare la dissolution suivante :

Nitrate ferrique à 40 degrés	2 kilogr.
Glycérine à 28 degrés	1
Soude caustique à 38 degrés	2

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le tissu est foulardé dans ce liquide et laissé enroulé. Au bout de quelques heures il est chargé d'une quantité abondante d'oxyde de fer.

M. Balanche a indiqué une préparation analogue, dans laquelle la soude est remplacée par de l'ammoniaque. Avec ce dernier système, les pièces imprégnées du liquide sont soumises à l'aérage.

§ 55. M. Endler a proposé de modifier le procédé habituellement en usage pour la production du bistre sur tissu. Après que l'étoffe a été imprégnée de chlorure de manganèse et séchée, il la fait passer dans un bain composé de :

Ammoniaque	7 litres.
Eau	25 litres.
Bichromate de potasse	500 grammes.

Elle en ressort d'un brun foncé, l'oxyde de manganèse se trouvant porté à un degré supérieur d'oxydation au moment même de son déplacement. La nuance est bien unie et fort belle. On termine par un passage en hypochlorite de chaux.

A une époque encore assez récente, le genre enlevage sur fond bistre a joui d'une grande vogue. On a reconnu en effet qu'il suffisait d'imprimer, en mélange avec du sel d'étain, diverses matières colorantes, surtout celles dérivées de l'aniline, pour les fixer sur l'étoffe en même temps qu'on détruisait le bistre; on a pu réaliser ainsi une infinité de couleurs enlevage, se prêtant aux combinaisons les plus variées.

On a modifié encore cette fabrication d'une façon extrêmement élégante, en transformant après coup le fond bistre lui-même, d'après le procédé de M. Lauth, soit en noir d'aniline, soit en puce de naphtylamine, par un simple passage du tissu dans des sels de l'une ou de l'autre de ces bases organiques.

§ 56. *Teinture sur mordants métalliques.* — La fabrication de ce genre a beaucoup diminué depuis quelques années, en ce qui concerne les articles imprimés, par suite de l'extension énorme donnée aux couleurs vapeur; mais elle a conservé une très grande importance pour l'obtention des fonds couverts et surtout des unis.

Dans les articles imprimés, elle est ordinairement limitée aujourd'hui à la fixation de l'alizarine pour rouge ou pour violet, de la garancine pour certains fonds puce, du campêche pour articles deuil, enfin de quelques matières colorantes spéciales, telles que le *vert de résorcine* ou *chlorine*, l'*azarine*, etc.

La teinture à l'aide de l'alizarine rouge s'effectue, en général, suivant les indications données par M. Rosenstiehl, c'est-à-dire en corrigeant l'eau du bain par un peu d'acide acétique et y ajoutant une certaine proportion d'acétate de chaux, cette base formant partie constituante, avec l'alumine ou l'oxyde de fer, de la laque colorée, ainsi qu'on le savait déjà depuis longtemps. Une ancienne pratique avait démontré la nécessité d'ajouter aux bains de teinture en garance une certaine quantité de craie, surtout lorsque les eaux n'étaient point naturellement calcaires.

Dans une note récente, M. Saget, chimiste de la maison de Thaon, a fait connaître

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

les effets de la substitution de différentes bases (baryte, strontiane, magnésie, etc.) à la chaux dans la laque rouge d'alizarine. Il ressort de ces observations que la chaux seule donne le rouge-rouge.

Le traitement des couleurs par teinture à l'alizarine artificielle n'est pas du tout le même que du temps de la garance. On n'a plus à purifier péniblement la laque, à y introduire, à l'aide de passages alternatifs en bain d'acides et de savon, le principe gras qui doit la compléter, ni enfin à lui donner sa solidité et son éclat par un avivage à la chaudière close. On ajoute dans le bain de teinture lui-même une certaine proportion d'acides sulfoléique ou sulforicinique, dits *huile pour rouge*. Après lavage, on sèche les pièces, on les imprègne au large d'huile pour rouge en solution ammoniacale et on les vaporise.

Avant l'huilage on n'avait qu'un rouge terne et brun; la couleur apparaît très vive après cette opération et il suffit de deux bains de savon pour la purifier complètement et nettoyer le fond blanc du tissu. Il est à remarquer que par ce traitement on n'obtient plus que des rouges et roses grand teint, c'est-à-dire parfaitement solides.

§ 57. On comprend l'intérêt que présente dans cette fabrication l'emploi d'un savon de bonne qualité.

Le savon d'oléine du commerce, qui a l'avantage d'être très économique, donne souvent des résultats défectueux, la combinaison de la soude et de l'acide oléique s'y trouvant mal accomplie.

M. Oscar Scheurer a rendu un grand service aux indienneurs en leur indiquant le moyen de préparer eux-mêmes ce savon; il faut chauffer ensemble les éléments dans un vase autoclave, à enveloppe de vapeur, muni d'un agitateur. Les proportions recommandées sont les suivantes :

Oléine du commerce	100 parties.
Soude caustique	46
Eau	200

Cuire pendant deux heures à 1 atmosphère 1/2 de pression.

§ 58. Il existe dans le commerce une grande variété d'alizarines, et le fabricant a la faculté de produire à son gré tous les tons rouges, depuis les rouges violacés jusqu'à ceux qui se rapprochent de l'orange.

On peut poser en principe que plus une alizarine commerciale donne des teintes bleuâtres, plus elle renferme d'alizarine proprement dite, et qu'au contraire plus la teinte obtenue tire sur l'orange, plus le produit renferme d'anthrapurpurine et de flavopurpurine[1].

Pour la teinture des violets, il faut avoir recours à l'alizarine pure, dite *pour violets et roses*, type bleu, qui seule fournit des violets francs.

[1] Il est fait ici abstraction, bien entendu, des teintures que fourniraient l'alizarine orange (nitroalizarine), l'alizarine jaune, etc.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

De nos jours, la teinture des nuances *puce* se fait quelquefois encore à l'aide de la garancine mélangée avec du quercitron, du lima, etc.; toutefois la garancine est de plus en plus délaissée et remplacée par l'alizarine.

Les teintures noires au campêche pour articles de deuil continuent à être l'objet d'une fabrication importante.

§ 59. La teinture en rouge turc ou rouge d'Andrinople a fait encore de très grands progrès depuis 1878. Par les procédés anciens, qui ont été longtemps seuls en usage, il fallait pour réaliser ce rouge six semaines au moins d'un travail compliqué; l'opération s'effectue aujourd'hui en quelques heures à peine. Cette fabrication constituait autrefois une spécialité; elle est maintenant à la portée de tous les manufacturiers.

La méthode rapide a pris naissance vers 1867, c'est-à-dire à une époque où la garance s'employait encore, dans l'établissement de M. A. Cordier, sénateur, alors manufacturier à Déville, près Rouen. Après la découverte de l'alizarine artificielle, le procédé pouvait se résumer ainsi :

1° Foulardage en mordant d'alumine avec fixation et nettoyage à la manière ordinaire;

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

3° Foulardage en acide sulfoléique et séchage;

4° Vaporisage;

5° Savonnage avec sel d'étain.

On ne tarda pas à apporter à ce système des modifications diverses, soit en intervertissant l'ordre de certaines opérations, soit en pratiquant celles-ci d'une manière particulière, en sorte que l'on compte aujourd'hui au moins six procédés distincts pour la teinture en rouge turc à l'alizarine, et il est très intéressant de voir comment, par des moyens variés, on arrive à réaliser les mêmes effets. Ce n'est pas dans un rapport d'exposition qu'on peut aborder l'examen détaillé de ces méthodes.

Trois exposants de la classe 46, MM. Ch. Steiner, Koechlin-Baumgartner et C^ie^, la maison de Thaon, opèrent, à notre connaissance, cette teinture par des procédés tout à fait différents, justifiant ainsi ce qui vient d'être dit.

Les corps gras qu'on applique sur les tissus sont d'origines diverses. On se sert à volonté soit des produits résultant de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les huiles d'olive, de ricin, de coco, etc., soit même de certains savons rendus acides.

Ces diverses préparations ont été de la part des chimistes l'objet d'études considérables et la question de la nature du corps gras, restée si obscure pendant près d'un siècle, alors qu'on employait l'huile d'olive elle-même, est aujourd'hui serrée de près et sera probablement élucidée bientôt d'une façon complète. Les travaux de MM. Benedikt et Ulster semblent autoriser à conclure que les huiles pour rouge turc dérivant des huiles d'olive ou de ricin sont des acides oxy et dioxystéariques [1].

[1] Depuis la rédaction de ce rapport, un savant mémoire de M. Juillard et un autre plus récent de M. Scheurer-Kestner, sénateur, sont venus jeter un nouveau jour sur la question.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le corps gras peut être introduit au commencement, au milieu ou vers la fin des opérations. Il en est de même pour l'oxyde d'étain, qui contribue à communiquer à la laque la nuance *feu* requise.

Le vaporisage joue dans cette fabrication un rôle particulièrement important. Par l'effet de ce traitement, qui dure une heure ou une heure et demie à une pression variable, mais que l'on peut élever avec avantage à 3 et 4 atmosphères, correspondant à une température de 130 à 140 degrés centigrades, le rouge, qui était d'une nuance brunâtre au sortir de la teinture, se transforme complètement. Il acquiert beaucoup d'éclat et en même temps de fixité.

Pour satisfaire aux exigences de la consommation, on ne se borne plus aujourd'hui à fabriquer un seul rouge, mais on en produit de différents tons qui varient depuis le rouge vif éclatant jusqu'au rouge grenat. Ces modifications s'obtiennent soit par l'addition d'alizarines marron ou grenat, soit par des traces de mordants métalliques autres que ceux d'alumine.

M. Ch. Steiner est seul à continuer en France, à Belfort, la fabrication des magnifiques articles imprimés sur fonds rouges d'Andrinople qui ont fait la réputation de sa maison de Ribeauvillé, en Alsace.

§ 60. *Teintures sur mordants au tanin.* — L'application des astringents en teinture remonte à une époque très éloignée. Non seulement ils ont servi comme matières colorantes, soit avec leurs nuances propres, soit en combinaison avec les mordants de fer pour former des noirs et des gris, mais aussi comme agents pouvant donner plus de stabilité aux mordants métalliques sur coton.

De nos jours, les astringents, et plus particulièrement l'acide gallotannique, ont trouvé une application très importante dans la fixation d'un grand nombre de matières colorantes artificielles, vis-à-vis desquelles ils se comportent comme de véritables mordants. Toutefois il est d'usage, au lieu d'employer le tanin seul, de le faire entrer dans une combinaison métallique. Amené ainsi à l'état insoluble sur le tissu, il ne peut altérer les bains de teinture et conserve cependant ses propriétés attractives. Le coton préparé au tanin est introduit dans la solution d'un sel facilement décomposable et ne pouvant nuire à la pureté des couleurs à fixer plus tard, tel que de l'alun neutralisé, de l'acétate de zinc et des sels d'antimoine, particulièrement l'émétique, additionné d'un peu de carbonate de soude. Après un léger lavage, on peut procéder à la teinture. Cette méthode rend d'immenses services, car elle permet de faire bien adhérer au coton des matières colorantes qui n'ont pour cette fibre aucune affinité.

La fixation des matières colorantes artificielles à l'aide du tanin a donné lieu, par sa combinaison avec la teinture aux anciennes couleurs sur mordants métalliques, à une fabrication spéciale que plusieurs maisons ont exploitée avec succès. A cet effet, on commence par appliquer sur le tissu un mordant d'alumine ou de fer, de force variable, on fixe à l'étendage, on dégomme, puis on teint dans un bain additionné d'astringent et contenant des matières telles que le campêche, le quercitron, la garancine,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'alizarine, etc. Après lavage, on remonte ou vire la nuance avec une couleur d'aniline convenablement choisie. On obtient facilement par cette méthode des nuances très nourries, olive, gros vert, bleu paon, bleu méthylène, bordeaux, prune, etc.

§ 61. *Couleurs vapeur.* — Dans ces dernières années, les coloristes se sont attachés à donner un développement considérable aux couleurs vapeur, pour remplacer autant que possible celles par teinture. On comprendra l'importance de cette transformation, si l'on songe que par la première de ces méthodes on peut imprimer et fixer simultanément toutes les couleurs d'un sujet, ce qui simplifie la fabrication et procure une énorme économie de temps et de main-d'œuvre.

Cette transformation présente encore d'autres avantages. Autrefois le dessinateur était limité dans ses compositions par des considérations multiples; il devait éviter la juxtaposition de certaines couleurs d'un voisinage incompatible, à cause de leur action réciproque, proscrire telle nuance qui ne pouvait supporter les traitements nécessités par telle autre. Aujourd'hui, sans préoccupations de ce genre, il peut donner libre essor à son imagination, au grand profit du résultat artistique. D'ailleurs le coloriste dispose de ressources si variées, qu'il n'existe plus pour lui de sujet inexécutable.

Les dessinateurs français ont droit comme toujours aux éloges les plus mérités. Les noms de MM. Arthur Martin, Libert, Tétrel, Gattiker, Sins, Kreuscher et Engel, Mouton, etc., sont connus de tous les imprimeurs ou fabricants de tissus façonnés.

L'un des derniers venus, M. Sins, a réussi, grâce à son talent et à son activité, à conquérir en peu d'années, parmi ses confrères, une des premières places, à occuper l'atelier le plus nombreux de Paris et à fournir, en dehors des indienneurs de France et de l'étranger, plusieurs des fabricants lyonnais qui ont obtenu à l'Exposition les plus hautes récompenses. Cette circonstance témoigne suffisamment du goût apporté à ses compositions. Si le rapporteur a cru devoir insister sur ce point, c'est pour corriger l'effet fâcheux produit dans le public par la récompense infime attribuée à M. Sins dans une autre classe.

§ 62. Dans ces dernières années on est arrivé à réaliser quelques nouvelles couleurs vapeur de nature minérale, le jaune de cadmium, le jaune de chrome, le brun au bismuth, le bistre au manganèse.

Le nombre s'est beaucoup accru des couleurs vapeur formées par des principes colorants organiques fixés à l'aide de mordants métalliques. Dans cette catégorie, à laquelle appartenaient tous les extraits anciens de bois rouge, de bois jaune, de campêche, de graine de Perse, de cochenille, etc., sont venues se ranger quantité de matières colorantes artificielles, en général très solides, alizarines rouge, orange, jaune, bleue, verte, brune, noire, azarine, céruléine, galléine, gallocyanine, galloflavine, phosphine, xanthaurine, jaune oriol, chlorine, etc. Pour la fixation de ces produits, on n'utilise qu'un petit nombre de mordants, mais surtout l'acétate d'alumine et celui de chrome.

Afin d'augmenter la solidité des couleurs vapeur et leur donner plus d'éclat, on prépare fréquemment le tissu à l'avance à l'aide de l'huile pour rouge turc.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

De toutes les couleurs vapeur, les plus nombreuses sont encore celles fixées au tanin, qui comprennent la plupart des matières colorantes dites *d'aniline*. Elles sont imprimées en mélange avec du tanin et une certaine proportion d'un acide organique, quelquefois aussi de bisulfite de soude. Après vaporisage, le tissu est passé en bain d'émétique, ce qui leur fait acquérir une grande stabilité et leur permet de résister au savon. Malheureusement elles n'en sont pas moins, selon leur nature, altérables à la lumière solaire.

Par cette méthode toute moderne se fixent quantité de substances, roses, rouges, violettes, bleues, vertes, jaunes, qu'il est inutile d'énumérer ici. Un bleu très singulier est celui qu'on obtient par un mélange de vert et de violet d'aniline.

Certaines couleurs nouvelles peuvent adhérer au coton sans le secours d'aucun mordant métallique, ni organique. A cette classe appartiennent la chrysamine, le rouge Congo, la benzopurpurine, la benzoazurine, etc. On les emploie d'ailleurs fort peu en impression.

Des couleurs vapeur très intéressantes sont celles que l'on fixe par oxydation sur le tissu; elles sont peu nombreuses, mais très solides, puisqu'elles comptent le cachou, l'indigo, l'indophénol, le noir d'aniline, etc.

§ 63. On utilise aujourd'hui avec avantage, pour savonner au large les tissus imprimés et vaporisés, une cuve construite par MM. Mather et Platt et que nous avons vue fonctionner dans la maison Besselièvre, de Rouen.

Cette cuve à roulettes, longue de 12 mètres, est divisée en quatre compartiments successifs : le premier contient les bains servant ordinairement au dégommage des tissus de ce genre; le deuxième est rempli d'eau destinée au rinçage de la pièce dégommée; le troisième, qui occupe la plus grande longueur de l'appareil, soit environ les deux tiers, renferme le bain de savon à la concentration et à la température exigées pour l'avivage des couleurs en traitement; enfin le quatrième compartiment, établi comme le second, effectue un premier rinçage de la pièce savonnée. Des tuyaux percés de trous et disposés en haut des compartiments, parallèlement à la largeur de la pièce, injectent de l'eau sur le tissu durant son passage. Une disposition pareille existe dans le compartiment à savon, mais cette fois le bain est aspiré dans le fond par une pompe rotative et refoulé par elle dans les tuyaux injecteurs.

Des batteurs, disposés dans chaque compartiment et marchant en sens inverse de la pièce, favorisent l'action du savonnage et du lavage. A la sortie du premier rinçage, la pièce passe dans une cuve où elle subit un rinçage parfait, grâce à une disposition spéciale. Le système est continu, les pièces, cousues bout à bout, passant sans interruption.

§ 64. *Couleurs à l'albumine.* — Ces couleurs sont beaucoup moins employées aujourd'hui qu'autrefois; elles ne servent plus guère que pour des enlevages colorés sur fonds bleu de cuve.

Des travaux scientifiques et industriels très importants ont été entrepris sur l'albu-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

mine dans ces dernières années. On a réussi à décolorer le sérum du sang d'une manière assez parfaite pour pouvoir l'utiliser en place de l'albumine d'œufs dans la préparation de presque toutes les couleurs.

D'autre part, M. Jean Wagner a découvert un procédé pratique pour régénérer l'albumine devenue insoluble par l'ancienneté et la ramener à l'état soluble. Sa méthode consiste en une véritable digestion artificielle de la matière, au contact de la membrane interne de l'estomac du veau. L'opération dure de vingt-quatre à trente-six heures à la température de 37°,5, au sein d'une eau légèrement aiguisée d'acide. G. Witz a proposé d'appliquer ce système au nettoyage des pièces manquées imprimées en couleurs à l'albumine, par exemple en vert Guignet. Ces découvertes, venues un peu tardivement, ne présentent pas aujourd'hui, au point de vue industriel, l'intérêt pratique qu'elles auraient eu à une autre époque.

Les impressions à la caséine, au gluten, sont aussi passées de mode et ne s'appliquent plus que dans des cas exceptionnels.

§ 65. *Indigo.* — Il continue à être employé en grande quantité dans la teinture et dans l'impression.

On aurait pu supposer que, une fois l'indigotine artificielle découverte, l'indigo perdrait beaucoup de son importance ou ne serait même plus exploité, comme il est arrivé pour la garance, qu'a supplantée complètement l'alizarine artificielle. Mais ici, rien de semblable ne s'est produit, pour le moment du moins; cela tient à ce qu'on n'a réussi jusqu'à présent à préparer l'indigotine artificielle qu'à un prix relativement très élevé.

Cette dernière matière n'a donc trouvé que des applications fort restreintes et encore seulement dans l'impression des dessins déliés. On la forme sur le tissu même par une méthode synthétique des plus intéressantes découverte par M. Bayer, en partant de l'acide *orthonitrophénylpropiolique*, nommé par abréviation dans le commerce *acide propiolique*. L'indigotine artificielle en dérive par élimination d'oxygène et d'acide carbonique d'après l'équation ci-après :

$$\underset{\text{acide propiolique.}}{2[C^9H^5(NO^2)O^2]} = \underset{\text{indigo.}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + O^2 + C^2O^4.$$

Pour réaliser cet effet, il faut recourir à un réducteur alcalin; le xanthate de soude sert le plus généralement.

Lorsqu'on imprime un tissu avec un mélange convenablement épaissi d'acide propiolique, de xanthate de soude et d'un autre sel alcalin tel que du borax, puis qu'on l'expose à l'étendage, on voit le bleu se développer progressivement et atteindre au bout de deux jours environ à froid, mais rapidement à chaud, toute son intensité.

§ 66. On a apporté dans ces dernières années aux moyens d'appliquer l'indigo de très grands perfectionnements.

Le système de montage des cuves à l'aide du zinc en poudre et de la chaux s'est

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

beaucoup vulgarisé. L'avantage principal de cette méthode est qu'on peut teindre en cuve trouble sans produire de taches sur les pièces.

Jusqu'à présent, la cuve à l'hydrosulfite de soude de MM. Schutzenberger et de Lalande ne servait que dans la teinture des laines. On l'utilise assez souvent aujourd'hui, sur les indications de MM. Durand, Huguenin et C^ie^, dans la teinture du coton, en y ajoutant une certaine proportion d'indophénol, matière colorante très solide découverte par M. Horace Kœchlin.

L'indophénol se réduit comme l'indigo et se réoxyde à l'air dans les mêmes conditions. La cuve ainsi montée, dite *cuve mixte*, donne, d'après les auteurs, des bleus plus solides que ceux à l'indigo seul et en tous cas d'un aspect plus flatteur.

§ 67. On ne pratique plus guère le genre réserve sous bleu de cuve; par contre, le genre enlevage a pris une très grande extension, et les méthodes opératoires se sont beaucoup simplifiées.

Disons, à ce propos, que M. Albert Scheurer a fait une étude intéressante relative aux effets du chlore gazeux agissant sur un tissu bleu d'indigo imprimé en soude caustique. La destruction de la couleur est immédiate sur les parties imprimées, et l'action si énergique que le tissu lui-même se trouve d'ordinaire altéré. Néanmoins M. Scheurer est arrivé à régulariser suffisamment cette action pour la rendre utilisable industriellement. Le procédé comporte des applications variées, car, ainsi que l'avait reconnu Persoz, dans son *Traité de l'impression*, t. II, p. 59, il permet de détruire toutes les matières colorantes organiques.

Quant aux enlevages en couleurs diverses sur fond bleu d'indigo, on dispose aujourd'hui d'une méthode fort ingénieuse, due à M. Camille Kœchlin. Le principe en est basé sur la réalisation simultanée de deux réactions antérieurement connues : 1° la destruction de l'indigo par les chromates sous l'influence de certains acides énergiques; 2° la coagulation de l'albumine et sa fixation par l'effet des mêmes acides.

L'économie du procédé est très simple. On imprime sur le tissu bleu une eau albumineuse, tenant en dissolution une certaine quantité de chromate neutre ou légèrement alcalin et en suspension une poudre ou laque colorée susceptible de résister aux acides. On sèche, puis on passe l'étoffe dans un bain contenant un mélange d'acides sulfurique et oxalique. Sans être très nombreuses, les poudres et laques colorées pouvant être appliquées par ce procédé présentent encore une certaine variété. Les plus usitées sont le vermillon, le bleu de Prusse, le vert Guignet, le jaune de chrome, la laque ponceau de crocéine, etc. La méthode se prête à la réalisation des dessins les plus délicats et fournit des résultats charmants.

On a perfectionné le genre enlevage rouge d'alizarine sur bleu cuvé, par l'emploi du chlorate d'alumine. Le tissu est imprimé avec ce mordant, vaporisé pendant une minute et demie, dégommé en craie, lavé, puis teint en alizarine.

§ 68. Les méthodes d'emploi de l'indigo en impression ont fait d'immenses progrès. M. Jeanmaire avait indiqué un nouveau procédé basé sur la propriété que pos-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

sède l'acide tartrique d'empêcher la précipitation des différents oxydes métalliques, notamment du fer et de l'étain par les alcalis. Il mettait en présence de l'indigo un mélange alcalin de sels réducteurs à base de fer et d'étain, qui amenait la matière à l'état de réduction et de dissolution nécessaires. La couleur imprimée était jaune et devenait verte par la dessiccation. Pour fixer le bleu, il suffisait de passer les pièces pendant quelques minutes dans de l'acide sulfurique faible.

Différentes tentatives furent faites pour utiliser l'indigo comme couleur vapeur. Les essais entrepris dans ce sens par plusieurs expérimentateurs, MM. E. Schlumberger, Charles Zurcher, etc., avaient conduit à des résultats intéressants, mais peu pratiques. Modifiant les conditions du problème tel qu'on se l'était posé jusqu'alors, MM. Schlieper et Baum, d'Elberfeld, eurent l'heureuse idée, au lieu de réunir dans la couleur d'impression tous les éléments nécessaires à la fixation de l'indigo, d'en appliquer un à l'avance sur le tissu. Leur procédé est considéré comme l'un des plus grands perfectionnements modernes apportés à l'impression, mais il est d'une application délicate, et il semble, au dire de certains coloristes, qu'on soit obligé de le modifier suivant le matériel et en général suivant les conditions du travail de chaque usine. De là vient que divers manufacturiers, qui avaient suivi à la lettre les indications fournies par les inventeurs, ont pu éprouver d'abord des échecs.

Ce procédé est basé sur les données suivantes : le tissu est préparé d'abord uniformément avec de la glucose et séché; on y imprime un mélange d'indigo et de soude caustique et, après dessiccation, on le soumet à l'action de la vapeur à 100 degrés. Sous cette influence, la glucose réduit l'indigo comme dans certaines cuves de teinture, et l'indigo blanc, entrant en dissolution à la faveur de l'excès d'alcali, se fixe sur la fibre végétale qui l'absorbe dans cet état avec une affinité particulière. Il ne reste plus qu'à enlever par un lavage les produits qui ont servi à la réaction ou ceux qui en résultent. On obtient ainsi les bleus les plus foncés comme les plus tendres, tandis que les anciens *bleus d'application solides* ne donnaient, quoi qu'on fît, que des couleurs claires.

Ce genre d'impression permet de réaliser un grand nombre de fabrications des plus intéressantes, d'associer notamment le bleu d'indigo avec le rouge d'alizarine ou même de produire des enlevages bleus sur rouge turc.

§ 69. *Noir d'aniline.* — Cette remarquable matière colorante est aussi connue en France par les services qu'elle rend aux fabricants que par les procès retentissants auxquels elle a donné lieu dans ces quinze dernières années, procès dont le plus grand nombre sont encore pendants aujourd'hui.

Le jury de 1889, comme d'ailleurs toutes les personnes qui ont suivi, dès l'origine, les progrès accomplis dans la production industrielle du noir d'aniline, ne reconnaît absolument pas comme légitimes les prétentions sur lesquelles on s'est appuyé pour persécuter depuis si longtemps nos manufacturiers.

Différents perfectionnements ont été apportés aux méthodes d'impression en noir d'aniline; ils reposent surtout sur l'adoption du vaporisage.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

En 1867, nous avions proposé, pour teindre le coton en cette couleur, de charger la fibre de chromate de plomb, puis de la passer en sel d'aniline acidulé. Modifiant un peu cette méthode, M. Schmidling l'a appliquée très utilement à l'impression.

On compose la couleur d'un mélange de chromate de plomb, de chlorhydrate d'aniline neutre, de chlorate de soude et de sel ammoniac. La pièce étant imprimée et séchée, on la vaporise pendant une minute environ dans le petit appareil de MM. Mather et Platt.

Le noir se forme instantanément. Ce procédé, très répandu, rend de grands services pour l'impression des dessins légers. Voici la composition d'une couleur de ce genre :

Empois d'amidon à 0 kilogr. 200 par litre d'eau	40 litres.
Sel ammoniac cristallisé	6 kilogr.
Chromate de plomb broyé à 50 p. 100	6 kilogr.
Chlorate de soude	1k 500

Au moment de l'emploi, on ajoute :

Chlorhydrate d'aniline	6 kilogr.

§ 70. Une fabrication fort élégante, imaginée par M. Prudhomme et qui a donné de charmants résultats, est la réalisation de l'article *fond noir d'aniline avec réserves colorées*. On commence par fouler le tissu en un noir vapeur au ferricyanure, on sèche légèrement, puis on imprime des couleurs diverses, soit à l'albumine, soit d'une autre nature, mais toujours additionnées d'un acétate alcalin et on ne vaporise qu'ensuite. L'acétate prévenant partout le développement du noir, les couleurs apparaissent sur le fond dans toute leur pureté.

De son côté, M. Schmid a indiqué le moyen de produire le bleu propiolique (indigo artificiel) comme couleur réserve sous noir d'aniline.

§ 71. Quant à la teinture en ce noir, elle a fait peu de progrès; encore les quelques améliorations introduites sont-elles restées des secrets de fabrication.

Les noirs unis sur tissus s'obtiennent d'ordinaire par le mattage d'une couleur au chlorate préparée comme pour l'impression et légèrement épaissie. Le développement a lieu à l'étendage.

Souvent aussi on réalise le noir par teinture en bain plein, à l'aide des chromates, comme sur écheveaux de fils. M. Descroix, manufacturier à Villefranche (Rhône), a utilisé pendant une année avec succès une méthode indiquée par Jules Persoz et consistant à fouler le tissu dans l'un des deux éléments de la couleur (sel d'aniline ou bichromate de potasse additionné d'acide), puis à appliquer l'autre élément aussitôt après par pulvérisation. Le noir se développe presque instantanément.

Dans l'intérêt de la santé des ouvriers, incommodés par la dissémination des particules de sel d'aniline ou de bichromate dans l'atmosphère des ateliers, on a modifié le

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

procédé en faisant passer simplement le tissu dans une petite rigole où se rendent les deux solutions qui se mélangent au moment de leur entrée.

§ 72. A titre de curiosité, nous rappellerons une expérience due à M. le docteur Goppelsrœder, qui permet d'obtenir le noir d'aniline par l'électrolyse sur tissu ou sur papier. On imprègne l'échantillon ou la feuille à traiter avec la solution aqueuse d'un sel d'aniline et on l'étend sur une plaque métallique non attaquable, en contact avec l'un des pôles d'une batterie galvanique ou d'une petite machine dynamo. On place par-dessus une seconde planche métallique qui porte en relief le dessin à réaliser et qui est en relation avec l'autre pôle. En exerçant la pression nécessaire et faisant agir le courant, on obtient en noir tous les détails du dessin.

Au lieu de recouvrir le tissu avec la seconde plaque, on peut y former des traits à l'aide d'un crayon en métal non attaquable communiquant avec le deuxième pôle du courant, et écrire ou dessiner avec presque autant de rapidité que dans les conditions ordinaires. Il y a développement du noir d'aniline partout où passe le crayon légèrement pressé.

Nous n'avons rien à dire du puce de naphtylamine qui semble à peu près abandonné.

§ 73. *Canarine.* — Une couleur d'oxydation découverte depuis la dernière Exposition est le jaune de *persulfocyanogène*, connu sous le nom de *canarine*. On la produit en introduisant à froid dans une solution moyennement étendue d'acides sulfurique et chlorhydrique, et sans laisser la température monter au delà de 60 degrés, un mélange intime de sulfocyanate et de chlorate de potassium.

La canarine, obtenue à l'état de précipité, se dissout dans les alcalis caustiques et peut teindre ainsi le coton sans mordant.

On peut la former directement sur le tissu de diverses manières, par exemple, en imprimant, comme l'a indiqué M. Schmid, un mélange de sulfocyanate et de chlorate d'aluminium avec des traces de chlorure de vanadium. On expose le tissu à la chambre d'oxydation pendant un jour, ou on le soumet au petit appareil à vaporiser de MM. Mather et Platt. On dégomme en craie, lave et savonne.

§ 74. *Couleurs diazoïques.* — Une fabrication très intéressante imaginée dans ces derniers temps est la production directe sur les tissus de coton des matières colorantes dites *diazoïques*. Le peu de solidité à la lumière des nuances obtenues ne permet malheureusement pas d'espérer que ce procédé soit appelé à un grand avenir. Abstraction faite de cet inconvénient très grave, les résultats qu'il fournit sont des plus séduisants.

Le principe de la méthode est le suivant : on matte le tissu avec une solution d'α ou de β naphtol dans la soude caustique et, après dessiccation, on imprime des chlorhydrates de différentes bases de la série aromatique, additionnés de nitrite de soude. L'impression terminée, on abandonne le tissu à l'air libre pendant quelque temps, puis on lave, passe en soude faible et savonne.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

On peut également matter le tissu en nitrite de soude, imprimer le sel acide de la base organique et passer en solution alcaline d'α ou de β naphtol.

Les différents genres d'impression sur coton étaient brillamment représentés dans les vitrines de quelques exposants français de la classe 46, notamment dans celles de MM. Boeringer, Zurcher et Cie, d'Épinal, et Charles Steiner, de Belfort.

IV

IMPRESSION SUR LAINE ET SUR SOIE.

§ 75. Ce genre de fabrication a profité dans une très large mesure des matières colorantes nouvellement découvertes. Les procédés d'application ont d'ailleurs peu varié; on a presque toujours recours à des couleurs vapeur.

L'usage s'est répandu, ainsi qu'il a été dit plus haut, de chlorer les tissus de laine. Cette pratique a pour but de faire perdre à la fibre ses propriétés réductrices qui nuisent en maintes circonstances au développement ou à la fixation des couleurs. L'aptitude de la laine à absorber les matières colorantes s'en trouve considérablement exaltée. Non seulement les impressions obtenues sont beaucoup plus unies et exemptes de ces petits filaments blancs qui donnent une apparence défectueuse à la marchandise, mais les nuances sont bien plus nourries et intenses, comme on en peut juger sur des livres de fabrique.

Le chlorage des laines est considéré aujourd'hui par certains coloristes comme une pratique, sinon indispensable, du moins extrêmement utile. Toutefois c'est une opération délicate et qui réclame beaucoup de prudence, car le chlore risque de jaunir la fibre et de la durcir; elle jaunirait inévitablement plus tard au vaporisage, si l'on ne prenait soin de la traiter par l'acide sulfureux, afin de combattre les effets de l'excédent de chlore.

§ 76. M. Ottakar Breuer a proposé de remplacer la terre de pipe par l'amidon cru dans les couleurs sur laine et sur soie. Il suffit, suivant l'auteur, de délayer de l'amidon blanc de première qualité avec un peu d'eau, et d'ajouter cette pâte à froid soit aux couleurs toutes faites, soit à l'épaississant déjà cuit qui sert à les couper.

Appliquées à la planche, ces couleurs permettent de réaliser des camaïeux bien tranchés; employées au rouleau, elles ne détériorent pas les racles, ne rongent pas les cylindres, enfin donnent une impression nette et sans coulage, même dans les fonds foncés.

§ 77. Le même chimiste a proposé également d'alcaliniser légèrement par l'ammoniaque les couleurs d'aniline vapeur sur laine et sur soie. Cette pratique offre différents avantages, notamment celui d'éviter les barres qui se produisent au raccord des planches dans l'impression à la main. M. Jules Meyer y avait eu recours antérieurement, mais sans la faire connaître.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

§ 78. Parfois il arrive qu'après le vaporisage des tissus de laine imprimés, des taches brunâtres apparaissent sur les fonds blancs ou de nuance claire. Cet accident est dû à la présence de faibles traces de cuivre, provenant d'ordinaire du frottement de l'étoffe contre certains organes métalliques pendant les opérations du blanchiment ou de la teinture, par exemple lors d'un passage à l'essoreuse ou à la machine à cylindrer. Il est impossible à l'imprimeur à façon qui reçoit des tissus déjà blanchis ou teints de prévoir ni de prévenir ces taches; elles ne se manifestent qu'au vaporisage par suite de l'action du cuivre sur le soufre de la laine et ont fait pendant longtemps le désespoir des fabricants.

Aujourd'hui, sur les indications de M. Camille Kœchlin, on les enlève parfaitement au pinceau, à l'aide de l'eau oxygénée étendue de deux ou trois fois son volume d'eau, sans que les couleurs en soient altérées. Le sulfure de cuivre se transforme en sulfate qui n'est pas apparent sur l'étoffe.

V

TEINTURE DES TISSUS DE COTON.

§ 79. Il nous reste relativement peu de choses à dire de ce genre d'industrie, la plupart des fabrications importantes qu'elle comprend, par exemple les teintures en rouge d'alizarine et rouge turc, en indigo, etc., ayant déjà été examinées plus haut.

On continue à se servir beaucoup des mordants d'alumine, de fer et de chrome pour la fixation d'un grand nombre de couleurs.

Les *roses d'alizarine* grand teint se font généralement aujourd'hui à l'aluminate de soude. On ajoute à la solution de ce mordant de l'alizarine et de l'huile pour rouge, puis un peu de soude caustique pour dissoudre la matière colorante. C'est dans cette liqueur que l'on plaque les pièces. On les sèche ensuite. Pendant la dessiccation, la soude caustique se carbonate et laisse l'alumine en liberté. On vaporise alors, lave et savonne s'il le faut. Ce procédé extrêmement expéditif est bien plus avantageux que l'ancien.

Quelques autres couleurs artificielles fournissent encore des nuances solides sur mordants d'alumine, par exemple : l'alizarine bleue, l'alizarine verte, la céruléine, qui donnent respectivement un bleu rougeâtre, un réséda bleuâtre, un vert bouteille. La matière nommée *bleu d'indigo d'alizarine,* qui résulte de l'action prolongée de l'acide sulfurique concentré sur l'alizarine bleue, teint l'alumine en une nuance se rapprochant de celle de l'indigo.

Parmi les matières colorantes nouvelles, en dehors des diverses alizarines, on fixe quelquefois par teinture l'*azarine;* elle fournit avec les mordants d'alumine additionnés d'hydrate d'étain un rouge tirant sur le cramoisi et un rose bleuté très vif.

La *chlorine* ou *vert de résorcine* produit avec le fer des verts que l'on peut pousser jusqu'au noir. Le pyrolignite de fer à 2 degrés Baume conduit à un vert myrte et,

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

concentré entre 6 et 7 degrés Baumé, à un noir verdâtre produisant de très jolis reflets.

La teinture en chlorine se fait dans des cuves à garancer, avec une petite addition d'acide acétique; le mordant ne se teint pas à froid, mais commence seulement à absorber la couleur vers 40 degrés. A partir de ce moment, il faut chauffer tout doucement jusqu'à 70 degrés, sans dépasser cette température, sous peine de perdre du colorant par altération et de produire des taches sur le tissu.

Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et au savon, et supportent un vaporisage sans pression.

On combine quelquefois la teinture en chlorine avec celle en campêche sur mordant de fer, pour obtenir des noirs n'ayant pas la nuance roussâtre que donnerait cette dernière matière colorante seule. Du pyrolignite de fer à 5 degrés Baumé et un mélange de 10 p. 100 de campêche et 5 p. 100 de chlorine en pâte conduisent à un bon résultat. On n'ajoute pas cette fois d'acide acétique dans le bain de teinture.

§ 80. Le pyrolignite de fer s'emploie beaucoup pour précipiter sur le tissu les matières colorantes dont celui-ci a été imprégné à l'avance. Ces matières sont principalement des astringents, tels que l'extrait de châtaignier, le cachou, le sumac, etc. On arrive, en les mélangeant entre elles et avec des bois, à une grande variété de nuances *modes*.

§ 81. Dans ces dernières années, ce sont les couleurs teintes sur mordant de chrome qui ont rendu les services les plus sérieux, en raison de leur grande solidité.

Différents moyens sont suivis pour mordancer le tissu en chrome, particulièrement celui qui lui a été indiqué dans un chapitre précédent. Sur ce mordant, on fixe à volonté les alizarines rouge, jaune, verte, bleue, noire, la galléine, la céruléine, la gallo-flavine, etc.

Voici un exemple de teinture de ce genre en violet solide, d'après un renseignement dû à M. Édouard Kopp. Le tissu est manœuvré à froid pendant dix minutes dans le bain suivant :

Acétate de chrome à 17 degrés	0 l. 25
Eau	1 litre.
Soude caustique à 36 degrés	0 l. 25

ensuite exposé à l'air pendant trois heures, puis lavé et teint dans un bain contenant par pièce de 100 mètres (10 à 12 kilogrammes) :

Violet solide BS	1k 500
Extrait de quercitron à 20 degrés Baumé	1 500
Tanin	100
Bleu méthylène	10

On monte en une heure à 60 degrés et on reste une heure entre 60 et 70 degrés.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

§ 82. Les couleurs au tanin dont il a déjà été parlé s'appliquent sur une grande échelle dans la teinture des unis.

On se sert généralement du tanin à l'alcool, surtout lorsqu'il s'agit d'obtenir des nuances claires et pures; dans le cas des nuances foncées, on emploie par économie des extraits de châtaignier ou de sumac. Toutefois le châtaignier donne des nuances plus ternes, et le sumac des nuances plus jaunâtres.

On commence par fouler le tissu dans une solution de tanin dont la concentration varie de 10 à 40 grammes par litre, suivant l'intensité du ton à obtenir. A cet effet, on se sert d'une petite auge de 5 à 6 litres, qu'on alimente continuellement avec du bain frais pendant le travail. De cette manière, on évite l'épuisement du bain qui produirait des inégalités. Au sortir du foulard, les pièces sont séchées à la hot-flue, puis le tanin est fixé en émétique (de 5 à 15 grammes d'émétique par litre) dans une cuve à roulettes chauffée à 75 degrés centigrades. On lave et sèche à l'étendage.

Les pièces ainsi mordancées sont teintes dans une cuve ordinaire avec la matière colorante voulue; on entre à froid, monte en une heure à 65 degrés et reste encore une demi-heure à cette température.

Toutes les matières colorantes basiques, telles que la fuchsine, la safranine, le violet de Paris, le bleu méthylène, le vert d'aniline, le brun Bismarck, etc., teignent le tannate d'antimoine. Les nuances obtenues résistent à l'eau et plus ou moins au savon ou à la lumière, suivant la nature des matières.

Quelquefois on opère d'une autre façon, en plaquant sur le tissu la solution de tanin et de matière colorante légèrement aiguisée d'acide acétique, puis passant en solution d'émétique.

Les deux procédés peuvent être utilisés indifféremment pour des nuances claires et moyennes, mais, dans le cas des nuances foncées, la matière colorante n'est quelquefois pas assez soluble pour se prêter à l'application du second.

Diverses préparations antimoniées sont employées comme substituts de l'émétique, à savoir l'oxalate d'antimoine et de potasse, le fluorure d'antimoine liquide, le fluorure double d'antimoine et de sodium, enfin une combinaison de sulfate d'ammoniaque et de fluorure d'antimoine vendue sous le nom de *sel d'antimoine*.

Un grand nombre de sels métalliques peuvent d'ailleurs servir à la fixation du tanin. C'est ainsi que M. Schmid s'est servi de l'acétate de zinc. Le bain est monté à raison de 8 à 10 grammes environ de sulfate de zinc et de 4 à 5 grammes d'acétate de soude par litre d'eau. L'acétate de zinc fixe le tanin dans les mêmes conditions que le bain d'émétique, et fournit même, suivant l'auteur, des nuances plus nourries.

Les sels d'alumine et de fer sont employés également, ces derniers lorsqu'il s'agit de nuances foncées dont on n'a pas à craindre d'altérer la pureté. Souvent on commence par préparer le tissu au sulforicinate d'ammoniaque, le corps gras donnant plus de brillant et de solidité à la couleur.

Dans cet ordre d'idées, MM. Lamy et E. Kopp ont indiqué un procédé pratique

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pour la teinture des tissus de coton en bleu méthylène clair et vif, à l'aide de l'alun, et un bleu méthylène très foncé et cuivré, à l'aide de l'acétonitrate de fer [1].

§ 83. On a reconnu, avons-nous dit, que les tannates d'alumine et de fer, après qu'ils avaient servi à fixer des matières colorantes acides, telles que les alizarines, les principes tinctoriaux du campêche, des bois rouges, du bois jaune, etc., pouvaient attirer encore les couleurs d'aniline basiques.

De là le moyen de remonter ou de faire virer après coup certaines nuances par des teintures subséquentes à l'aide de produits tels que la fuchsine, le violet de Paris, le bleu méthylène, le vert d'aniline, etc., et d'obtenir une variété infinie de tons, parfois d'un nourri et d'une richesse incomparables. Ces couleurs par virage, très faciles à réaliser, sont une ressource précieuse pour le teinturier en pièces.

§ 84. On se sert beaucoup à présent, pour la teinture des tissus et des fils de coton, d'une classe très nombreuse de matières colorantes, de découverte récente, dites *couleurs diazoïques,* ou encore *couleurs substantives,* qui ont pour type le *rouge Congo,* et dont les principales sont, après lui, la *benzopurpurine,* la *benzoazurine,* l'*azobleu,* la *chrysamine,* le *jaune de Hesse,* etc.

Ces matières manquent en général de solidité à la lumière, mais possèdent pour le teinturier un caractère précieux, celui de teindre également, sans mordants, toutes les fibres végétales et animales et, une fois fixées, de servir elles-mêmes de mordants à l'égard d'un grand nombre de couleurs d'aniline.

On a vu plus haut qu'elles pouvaient être formées d'ensemble sur tissus. Préparées isolément, elles se prêtent à une purification parfaite et fournissent des nuances plus brillantes, très variées, comprenant le jaune, l'orangé, le rouge, le violet, le bleu, l'olive, le brun; elles offrent à l'emploi de telles facilités que les praticiens se laissent aisément entraîner à en faire un usage immodéré.

La teinture à l'aide de ces matières s'opère toujours en présence d'alcalis, de savon, de sels alcalins ou au moins de sels à base alcaline. Voici, à titre d'exemple, comment on peut obtenir un rouge uni sur une pièce de 200 mètres de long sur 1 m. 20 de large.

Le tissu préalablement mouillé est teint sur jiggers dans le bain suivant :

Eau bouillante	150 litres.
Soude caustique à 36 degrés Baumé	300 grammes.
Solution de sulforicinate de soude moyennement concentrée	1 litre.
Silicate de soude à 45 degrés Baumé	1l,5
Savon fondu (à 100 grammes par litre d'eau)	400 grammes.
Rouge Congo (dissous dans 5 litres d'eau)	300

On donne quatre tours à l'ébullition, deux tours au foulard pour rincer, et on sèche à la course.

[1] *Soc. ind. de Rouen,* 1880, p. 382.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Comme on le voit, rien n'est plus simple. Quelques manufacturiers se dispensent même de lessiver et blanchir les pièces à l'avance; ils passent le tissu écru au large dans un bain d'acide sulfurique à 1°5 Baumé, chauffé à 40 degrés, le laissant en tas pendant trois ou quatre heures, et le rincent pour procéder à la teinture comme ci-dessus.

De toutes les couleurs appartenant à cette classe, la *chrysamine* est une des plus solides; elle sert moins pour teindre des unis que pour colorer les fonds des articles imprimés, meubles et robes. Pour arriver à une nuance chamois, on passe les pièces terminées pendant deux à trois minutes dans une cuve à roulettes contenant le bain ci-après chauffé à 60 degrés centigrades :

Eau ordinaire	100 litres.
Cristaux de soude	200 grammes.
Savon de Marseille	200
Chrysamine en pâte	100

Plusieurs de ces couleurs diazoïques, ainsi qu'il a été dit, peuvent être formées sur le tissu lui-même. Nous en donnerons comme exemple la production en uni d'un *rouge vif,* d'après une formule récente qu'a bien voulu nous communiquer M. Horace Kœchlin.

On plaque les pièces avec la solution ci-après :

β naphtol	25 grammes.
Soude caustique à 38 degrés Baumé	25
Eau	1 litre.

Le tissu est séché à la hot-flue à 40 degrés au plus, puis passé pendant une minute environ dans un bain préparé comme suit :

β naphtylamine	1 kilogramme.
Acide chlorhydrique	2l,5
Eau	60 litres.
Glace	10 kilogrammes.

auquel on a ajouté lentement :

Nitrite de soude	700 grammes.
Eau	10 litres.

puis :

Acétate de soude	10 kilogrammes.
Eau	20 litres.

La formation de la couleur est instantanée, et le rouge de toute beauté. Il aurait supplanté le rouge turc, s'il résistait à la lumière.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dans des conditions similaires, l'α naphtylamine, remplaçant la β naphtylamine, donne des nuances bordeaux, mais également fugaces.

Le tableau ci-après, dû à l'obligeance de M. Charles Zurcher, fait connaître les résultats fournis par quelques-uns de ces produits :

	α naphtol.	*β naphtol.*
Aniline	cachou	orange.
Paratoluidine	cachou	orange rouge.
Métanitraniline	orange brun	orange vif.
Paranitraniline	orange brun	rouge safran.
Nitroparatoluidine	beau cachou	orange.
α naphtylamine	puce	rouge bordeaux.
β naphtylamine	puce	rouge turc.
Amidoazobenzol	puce	rouge.
Orthoamidoazotoluol	puce	puce.

D'autres préparations conduisent à des nuances gros bleu, violet, bronze, etc. La résorcine, employée en remplacement du β naphtol, donne des teintes plus jaunes.

Un passage en sulfate de cuivre communique beaucoup plus de solidité à ces nuances, mais par contre un ton rabattu.

L'exposition de la maison Kœchlin-Baumgartner et Cie, de Luxeuil, contenait un assortiment remarquable de nuances unies obtenues d'après ces méthodes, par les soins de son chimiste, M. Horace Kœchlin.

§ 85. Parmi les couleurs d'oxydation récemment découvertes, on se sert quelquefois de la canarine. Au lieu de la former sur le tissu lui-même, on peut la préparer à l'avance et l'appliquer à l'état de dissolution dans un mélange de potasse caustique et de savon. La teinture a lieu à froid. Cette matière colorante peut servir de mordant à l'égard du vert malachite, du bleu méthylène, du violet de Paris, etc.

§ 86. Le vaste établissement de Thaon (Vosges), devenu si prospère sous l'habile direction de M. Lederlin, avait exposé, à côté de ses articles blancs et de ses impressions pour doublures, une grande variété de pièces de tissus de coton en nuances unies. A ce propos, on a remarqué avec intérêt, tapissant le fond de la vitrine, un immense éventail formé de nombreuses gammes de couleurs. Ces gammes, imaginées et réalisées par l'un des chimistes de l'établissement, M. Saget, offrent cette particularité qu'elles ont été établies d'après des principes empruntés à la théorie musicale.

Prenant comme point de départ des bains de teinture d'une intensité donnée, montés avec une quantité de matière colorante connue, puis multipliant cette quantité par les rapports inverses des vibrations des notes de la gamme :

do	*ré*	*mi*	*fa*	*sol*	*la*	*si*	*do*
1	$\frac{8}{9}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{8}{15}$	$\frac{1}{2}$

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

pour former les tons suivants, enfin teignant dans ces bains des surfaces égales d'un même tissu, l'auteur a obtenu ce qu'il a appelé une *gamme musicale de couleurs,* dont la dégradation était parfaite. Mais, comme les intervalles entre deux tons étaient trop rapprochés pour qu'il fût aisé de réaliser en grand une pareille gamme, il s'est contenté de teindre seulement les échantillons correspondant à l'accord musical parfait en *do* majeur :

do *mi* *sol* *do*

Les gammes de l'éventail ne sont donc autres que la succession des intervalles musicaux formant l'accord parfait d'une gamme majeure. L'auteur les a appelées *gammes d'accords.*

L'éventail se composait de 40 gammes de 30 tons, soit d'une étendue de 7 octaves et demie, réalisées avec des matières colorantes diverses, seules ou mélangées, grand teint ou faux teint.

M. Saget a voulu montrer que le principe des accords parfaits musicaux s'appliquait également bien aux gammes de couleurs, quels qu'en fussent le ton et la nuance.

Un article nouveau, dont le traitement a pris une grande extension dans l'usine de Thaon, est le *simili-cuir,* tissu de coton fabriqué et apprêté de façon à pouvoir remplacer avec une économie d'environ 70 p. 0/0 la peau qu'on emploie soit comme semelle intérieure des chaussures, soit pour d'autres destinations.

De son côté la Société de Saint-Julien, près Troyes, avait présenté des articles pour doublures, teints en uni et imprimés, d'une très bonne fabrication, et même des articles robes fort bien réussis.

Enfin la maison David et Cie, à Arcueil, près Paris, pratique avec succès, à côté de la teinture des écheveaux, le blanchiment, la teinture et l'apprêt des tissus de coton, nansouks, cretonnes, étoffes pour la chapellerie et l'équipement militaire, doublures, etc. Par des perfectionnements apportés aux machines à tirer à poil, elle a donné un grand développement aux articles de coton imitant la laine.

VI

TEINTURE DES FILS DE COTON.

§ 87. Le matériel des machines utilisées dans ce genre d'industrie a reçu de nombreux perfectionnements. Parmi les appareils à laver les plus employés, nous en citerons un composé d'une série d'asples ou de bobines à claire-voie, larges d'environ 0 m. 30 et d'un diamètre de 0 m. 12 à 0 m. 25; elles sont animées d'un mouvement de rotation qui change alternativement de sens. L'axe sur lequel tourne chacune des bobines est creux et percé de petits trous; il est en communication avec un réservoir placé à une certaine hauteur et fournissant de l'eau sous pression. Le liquide arrivant

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

avec force traverse les écheveaux qui garnissent les bobines et les dégorge à fond. Des tuyaux extérieurs amènent d'autres jets sur la surface externe des écheveaux.

Une autre bonne machine à laver due à Tulpin frères, et construite aujourd'hui par la maison Tierce, de Rouen, consiste en une bassine circulaire à fond plat, coupée en un point par une cloison verticale. Des bobines reliées à un moyeu central, comme par les rayons d'une roue, tournent au-dessus de ce bassin. Un ouvrier fait le chargement des écheveaux successivement sur toutes les bobines au moment où elles passent à côté de la cloison. Le coton poursuit sa marche jusqu'à l'autre côté où un deuxième ouvrier le retire. De l'eau fraîche arrive sans cesse à cette sortie et suit un courant contraire à la marche des écheveaux, de sorte que le coton, à mesure qu'il avance, rencontre une eau plus propre.

Tout le monde a pu voir fonctionner à l'Exposition, dans la galerie des machines, les appareils de M. César Corron pour effectuer d'une façon mécanique la teinture des écheveaux de toute nature. Ces appareils réalisent un immense progrès sur ceux qu'avait présentés le même auteur en 1878.

Placées sur des bâtons, de forme aplatie, que commande un système ingénieusement combiné de crémaillères et de roues dentées, les flottes reçoivent à la volonté de l'opérateur tous les mouvements de transport, de lissage et autres que leur donne ordinairement à la main l'ouvrier teinturier. Ajoutons, ce qui est important, que la machine est solidement établie et peu sujette à se déranger; elle conviendra surtout dans les pays où la main-d'œuvre est élevée et, d'une manière générale, partout où l'on aura à teindre à la fois de grandes parties d'une même couleur, puisqu'elle permet en ce cas de réduire notablement le nombre des ouvriers.

Des machines ingénieuses reproduisent assez fidèlement le travail dit *à la terrine* et servent avantageusement, soit pour la teinture, soit pour le mordançage.

Un appareil qui rend de grands services est le *séchoir continu*. Le coton essoré, suspendu sur des rouleaux, est introduit par deux chaînes sans fin dans un vaste coffre en bois, muni de tuyaux de vapeur et de ventilateurs; il ressort à l'extrémité opposée, après un assez long parcours. Cette machine, eu égard à son prix et à son débit considérable, ne peut s'appliquer que dans des maisons opérant le blanchiment ou la teinture sur une grande échelle.

§ 88. La teinture des cotons a naturellement bénéficié des progrès réalisés par les indienneurs qui marchent toujours à la tête des industries de la coloration des textiles. Ainsi on effectue aujourd'hui sur écheveaux le rouge grand teint par les mêmes méthodes que sur tissus, en modifiant seulement la forme des appareils nécessités par cette fabrication; le vaporisage a lieu dans un cylindre horizontal où pénètre sur des rails un chariot portant les fils à traiter. Ce que nous disons du rouge s'applique à l'obtention de toutes les nuances grand teint et petit teint. Il n'y a d'exception que pour le noir d'aniline qui a donné tant de déboires aux teinturiers pour les motifs indiqués plus haut.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Beaucoup de manufacturiers ont renoncé à la teinture des écheveaux en grande barque et forment le noir dans des terrines avec des bains concentrés de sel d'aniline et de bichromate, qu'on renouvelle à chaque passe. Ce sont toujours des variantes du vieux procédé Bobœuf. D'autres sont revenus au noir par étendage.

Chacun des deux systèmes présente ses avantages et ses inconvénients. Les noirs par étendage (*au chlorate*) sont fort beaux, ne déchargent point par le frottement, mais brûlent facilement la fibre. Ceux par teinture proprement dite (*au chromate*) ne brûlent pas la fibre, mais sont d'une nuance moins agréable et déchargent beaucoup par le frottement, défaut souvent fort préjudiciable lors du tissage et qu'on arrive cependant à corriger par des opérations complémentaires.

A aucune époque les industriels n'ont disposé d'une aussi grande variété de matières colorantes et parmi elles d'autant de produits réellement solides. Aussi devrait-on s'attendre à voir partout employer des couleurs résistantes. Il n'en est malheureusement rien, et cela trop souvent par la faute du fabricant, qui met en concurrence de prix les teinturiers à façon, sans tenir compte de l'alternative difficile où il les place, les couleurs solides étant plus onéreuses que les autres.

Les prix se trouvant abaissés d'une manière excessive, jusqu'à n'être plus rémunérateurs, les praticiens sont surtout préoccupés de faire vite et à bon marché.

Différents exposants de la classe 46, entre autres MM. Paul Miray, Daniel Fauquet, Lecomte et Duchemin, etc., avaient présenté des assortiments fort intéressants de couleurs solides obtenues à l'aide de la céruléine, de la gallocyanine, du brun d'anthracène et des produits bleu, vert, jaune, brun et noir dérivés de l'alizarine. Tous ces produits s'appliquent de la même façon et par conséquent peuvent être mélangés.

D'après un renseignement que nous devons à l'obligeance de M. Ch. Duchemin fils, chimiste de la maison Lecomte et Duchemin père et fils, à Laval, un mordant avantageux à employer pour les fixer sur coton est un chromate de chrome, préparé pour le commerce par MM. Durand, Huguenin et C^ie^, et auquel on attribue la formule : $CrO^3, 2Cr^2O^3 + 9H^2O$. C'est un liquide brun-rouge à reflets verdâtres, pesant 18 à 19 degrés Baumé. Le coton, préalablement débouilli et tordu, est passé en terrine dans le chromate de chrome étendu à 7 ou 8 degrés Baumé. On tord légèrement les écheveaux et on les met en tas. Après douze à quinze heures de repos, on les lave à l'eau pure et on les exprime pour les teindre dans un bain monté comme suit :

Pour 50 kilogrammes de coton :

Eau	700 litres.
Alizarine bleue, verte, jaune, etc	5 kilogr.

On entre à froid, on monte en trois quarts d'heure jusqu'à 95 degrés et l'on maintient la température entre 95 et 100 degrés pendant une demi-heure à trois quarts d'heure.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les nuances obtenues sont excessivement solides. Un bain de savon bouillant demeure sans effet sur elles, souvent même les avive.

Par contre, les matières colorantes de la famille du rouge Congo, dont il a déjà été parlé, sont en général fort altérables à la lumière; aussi doit-on regretter de les voir si fréquemment employées.

A l'aide d'un mordançage en tanin et en émétique, on fixe sur les écheveaux de coton, comme sur les tissus, toutes les couleurs d'aniline de nature basique.

Une des matières colorantes nouvelles les plus curieuses est le jaune dit *primuline* ou *polychromine*, qui, une fois fixé sur le coton (en bain bouillant additionné d'un sel à base alcaline), puis soumis à l'action de l'acide azoteux, peut être viré à volonté à l'orange, au rouge, au marron, au brun, au violet, par l'immersion de la fibre dans différents phénols rendus alcalins (acide phénique, résorcine, α et β naphtols, etc.), ou dans des chlorhydrates acides de bases aromatiques, telles que les α et β naphtylamines. Les couleurs ainsi développées sont très solides au foulon, aux acides, aux alcalis et même à la lumière.

M. Émile Roussel, de Roubaix, exposant de la classe 46, a été l'un des premiers à en tirer parti, pour faire fabriquer en France un genre de tissu nouveau, dont sa vitrine offrait de nombreux et intéressants spécimens. Le coton brut ou filé, teint comme il vient d'être dit, est introduit dans la composition de tissus de laine écrue. Ces tissus sont ensuite dégorgés et teints en pièces, sans que les nuances du coton perdent rien de leur vivacité première.

Une innovation heureuse, due à la maison Daniel Fauquet et C^ie^, est la teinture directe des chaînes ourdies sur ensouples de tissage. On économise ainsi le dévidage et le déchet du bobinage pour le coton teint, soit environ 0 fr. 20 par kilogramme pour du numéro 20, tout en supprimant des manutentions qui fatiguent le fil.

La maison Cartier-Bresson, de Paris, opère certaines teintures des fils à coudre d'une manière analogue.

Depuis quelques années, certains ateliers effectuent le blanchiment des cotons sur canettes. Pour appliquer les divers traitements nécessaires, on a recours à des cuves rectangulaires en maçonnerie, pouvant se fermer hermétiquement et assez solides pour résister à la pression atmosphérique. Les canettes ou bobines, dont on a remplacé les cartons par de légères tiges de bois, sont réparties dans de petites caisses ou corbeilles à claire-voie que l'on superpose dans les cuves. Ces caisses sont construites en bois ou en osier, quelquefois en celluloïd. Un jeu de robinets et de tuyaux permet de faire le vide dans la cuve, à l'aide d'une pompe pneumatique. On donne alors accès au liquide qui doit agir sur le fil. Après qu'il a produit son action, on l'enlève en faisant de nouveau le vide et on le remplace par un autre. De cette façon on fait agir successivement des lessives alcalines, des solutions d'hypochlorites, des liqueurs acides, alternant avec de l'eau destinée au rinçage.

L'application de ce procédé que pratique avec succès la maison Lévy et Kiener, de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Saint-Dié, exige beaucoup de soins et de régularité. Cette maison est arrivée à réaliser sur canettes avec le même système d'appareils la teinture du coton en quelques nuances, notamment en noir d'aniline, par le procédé au bichromate.

Enfin, ainsi qu'il a été dit plus haut, à l'aide de l'appareil de MM. Leblois, Piceni et C^ie^, d'Elbeuf, on blanchit et teint aisément le coton en rubans avant filature.

VII

TEINTURE DES TISSUS DE LAINE.

§ 89. C'est surtout par l'application des matières colorantes nouvelles que cette industrie s'est transformée depuis 1878, mais le matériel en usage a été amélioré aussi d'une manière notable. Nous avons décrit déjà les systèmes appliqués au grillage ou au flambage et le procédé employé pour obtenir par l'eau oxygénée des blancs parfaits en partant des écrus.

Depuis une époque assez récente, on a modifié avantageusement les opérations du dégorgeage. Les tissus de laine sont d'abord grillés, s'il y a lieu, puis dégommés et en même temps fixés dans un bain chauffé à 90 degrés, formé d'une légère lessive de carbonate de soude. La barque peu profonde est remplie jusqu'aux bords. Au-dessus sont installés six rouleaux retenus par des chevilles et mus par des poulies qui entraînent la pièce de l'un sur l'autre.

L'étoffe, enveloppant le premier rouleau, passe sur le second qui tourne en sens inverse, puis sur le troisième et ainsi de suite jusqu'au sixième. En sortant de la barque, elle vient plonger dans un bac d'eau froide, est exprimée dans un foulard et pliée mécaniquement.

Cet appareil à dégommer offre sur l'ancien l'avantage que les pièces, mises continuellement en mouvement par ces enroulages et déroulages successifs dans le bain, se débarrassent beaucoup mieux de la colle qu'elles contiennent. Après l'opération, elles sont visitées et détachées, si on doit les mettre en couleurs, puis dégorgées dans des foulards ou des foulons à la manière ordinaire.

M. Dehaître a imaginé une disposition nouvelle. Sa machine se compose de deux bacs contigus renfermant chacun un appareil revolver de six rouleaux destinés à recevoir les pièces et d'un foulard exprimeur avec auge à rafraîchir.

Le premier bac, plus particulièrement consacré au dégommage, contient un bain chauffé à 40 ou 50 degrés seulement pour ramollir et dissoudre le parement. Quand chacun des six rouleaux est garni d'une pièce, on fait passer la première sur l'un des rouleaux du second bac, dont le bain est chauffé à 90 degrés environ et où s'effectue le fixage. La seconde pièce est mise à son tour sur un autre rouleau, et ainsi de suite. Tandis que l'on garnit le second revolver avec les pièces du premier, on recharge celui-ci avec de nouveaux tissus, en sorte que, quand une pièce commence à sortir en passant

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

par les rouleaux exprimeurs du foulard, le travail est absolument continu. Le mouvement mécanique de la plieuse entraîne le tissu sur une table, d'où il est enlevé pour subir les opérations subséquentes.

D'après le constructeur, un seul ouvrier peut conduire la machine et fixer de 100 à 120 pièces de 100 mètres par jour.

§ 90. Quant à la teinture elle-même, les matières colorantes artificielles ont supplanté peu à peu, dans le plus grand nombre de cas, les couleurs anciennes. Cela se conçoit aisément, puisqu'elles offrent aux teinturiers des nuances beaucoup plus vives, plus fraîches, d'une obtention plus facile et plus rapide et, ce qui n'est pas à dédaigner, bien plus économiques. Il n'en fallait pas tant pour décider le choix des praticiens.

Malheureusement, nous l'avons déjà dit, quelques-unes des couleurs délaissées comptaient parmi les plus solides et les plus belles. Il devient très rare aujourd'hui de rencontrer, en dehors des draps d'officiers, des ponceaux à la cochenille et on ne teint plus de bleus de France. Sans doute les contremaîtres et ouvriers ne sont pas étrangers à cet abandon, car si une réduction dans l'emploi des drogues fournies par le patron les touche peu, ils ne restent pas insensibles à une économie de peine et de temps. Nous ne croyons pas nous tromper en avançant que, dans bien des ateliers, on ne saurait plus faire maintenant les bleus au cyanure.

Les rouges, les roses, les bleus, les verts d'autrefois ne comptent plus. Si l'on se sert encore des anciens éléments, c'est pour réaliser des couleurs complexes ou modifier simplement certaines nuances. Seuls, les procédés de noirs n'ont pas, jusqu'à présent, été atteints sérieusement, la production du noir d'aniline sur laine et les teintures au noir d'alizarine ou au noir de naphtol étant en général beaucoup trop chères. L'emploi de ces matières serait cependant désirable.

Les produits tinctoriaux livrés aujourd'hui à l'industrie sont préparés de telle sorte, qu'il suffit le plus souvent, pour en faire usage, de les dissoudre dans l'eau bouillante; on verse ensuite plus ou moins de la solution dans le bain de teinture, selon l'intensité de la nuance à obtenir. Ces produits peuvent être associés entre eux, ou encore avec des couleurs anciennes.

De cette extrême facilité d'emploi est résulté pour notre pays un fait important, c'est que l'industrie de la teinture des tissus de laine, localisée naguère aux environs de Paris, à Reims et dans quelques villes du Nord, a pris un essor considérable et s'est étendue à tous les centres de production de ces étoffes.

Il n'est point question ici, bien entendu, des draps de troupe, dont les procédés de fabrication ne changent que peu ou point.

Depuis 1878, la teinture des laines a trouvé des ressources précieuses dans les produits acides sulfoconjugués qu'on a réussi à obtenir à l'aide de diverses matières colorantes de nature basique, et qui présentent pour cette application des qualités plus avantageuses; tels sont le vert acide, la fuchsine acide, etc.

Plusieurs maisons françaises, en tête desquelles il convient de citer : Les Fils de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

A. Guillaumet et G. Maës, Chappat et Cie, Descat-Leleux fils, Motte et Meillassoux, représentaient brillamment ce genre d'industrie dans la classe 46. On ne saurait méconnaître que, pour la régularité et la pureté des nuances, le fini de l'exécution, la perfection de l'apprêt, notre pays a conservé dans cette spécialité une supériorité marquée et lutte avantageusement contre l'étranger.

VIII

TEINTURE DES FILS DE LAINE.

§ 91. Dans la teinture des laines en bottes, on commence à employer sérieusement pour nuances solides les diverses alizarines, noire, bleue, verte, marron, le brun d'anthracène.

Il est nécessaire que la fibre soit bien dégraissée. Pour 100 kilogrammes de celle-ci, on se sert d'un bain contenant

Sel de Solvay	3 kilogr.
Savon Payen	4

et on reste une demi-heure à 50 degrés, sans élever davantage la température, afin d'éviter le feutrage. On lave ensuite en eau ammoniacale, puis à l'eau pure. Le mordançage se fait au chrome avec

Bichromate de potasse	3k 000
Tartre	2 500

pendant deux heures, en montant à l'ébullition.

On teint avec des proportions variables de matière colorante, suivant le ton que l'on désire obtenir. Il faut ajouter au bain un peu d'acide acétique, surtout si l'eau est calcaire.

Le noir d'alizarine est extrêmement solide; il supporte sans altération l'épaillage à l'acide sulfurique.

Une couleur nouvelle, qui rend de sérieux services, est le *noir de naphtol,* qui teint la laine sans mordant, mais avec une simple addition de bisulfate de soude dans le bain. Il offre une grande résistance aux réactifs et remplit sur laine le même office que le noir d'aniline sur coton.

On introduit souvent aujourd'hui dans des tissus de laine écrus, destinés à être dégorgés et teints en pièces, des fils déjà teints au noir de naphtol. Ce noir supporte impunément les divers traitements nécessaires et sans décharger nullement, à condition d'avoir été bien dégorgé dans un bain acide chaud. On fabrique ainsi un article pour robes à dispositions avec sujets noirs se détachant sur fonds de couleurs.

§ 92. Diverses maisons opèrent la teinture des laines peignées en rubans avant

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

filature. L'opération s'effectue à l'aide d'appareils variés sur la matière mise en bobines. D'après l'un des systèmes les plus usuels, chaque bobine est introduite verticalement dans un tambour en cuivre dont les bases sont percées de petits trous. La base supérieure s'adapte à un couvercle conique fixé sur un tuyau en relation avec une pompe. Le liquide, aspiré par la pompe dans le bain de teinture qui se trouve placé au-dessous des bobines, est refoulé sur la laine et ressort par la base inférieure du tambour. L'appareil comprend plusieurs éléments semblables disposés en batteries. Pour équilibrer les effets de la teinture, on détache de temps en temps les couvercles des tambours et, après avoir fait pivoter ceux-ci d'un demi-tour autour de leur axe de suspension, on les fixe sur la base opposée. Quand la pompe recommence à fonctionner, le liquide traverse les bobines dans un sens contraire au précédent. Un modèle de ce système figurait dans la galerie des machines à l'Exposition.

Deux maisons importantes d'Elbeuf, MM. Tassel et Blay, Monpin et Saint-Remy avaient présenté de grosses bobines de laine fort bien teintes.

IX

TEINTURE DES SOIES.

§ 93. Les perfectionnements apportés à cette industrie depuis 1878 sont assez nombreux et dignes d'attirer l'attention.

L'un des plus intéressants est relatif au blanchiment par l'eau oxygénée. Jusqu'en 1878, le bioxyde de barium était seul employé pour décolorer la soie sauvage ou *tussah*, mais cet agent avait l'inconvénient de durcir la fibre et d'altérer sa solidité. Son remplacement par l'eau oxygénée en présence des alcalis, et en particulier de l'ammoniaque, effectué d'abord par M. Lebouteux, teinturier à Paris, sur les indications de M. Ch. Girard, a été le point de départ de progrès sérieux. Les essais faits peu après à Lyon donnèrent également de bons résultats, et, si le réactif n'avait été relativement cher (1 fr. 50 le litre à 10 volumes), la vente en aurait pris aussitôt une grande extension. Plusieurs teinturiers, entre autres M. Hulot, à Puteaux, MM. Marnas, Bonnet et fils, à Lyon, en montèrent la préparation afin de se le procurer à des conditions plus réduites.

La diminution de prix du bioxyde de barium, qui sert ici de matière première, et certaines améliorations réalisées dans les procédés de fabrication permirent d'abaisser le prix de revient de l'eau oxygénée à 0 fr. 50.

Dans ces dernières années, le bioxyde de bonne qualité, c'est-à-dire à la teneur de 80 à 85 p. 100, se vendait de 2 fr. 15 à 2 fr. 25 le kilogramme. Les produits plus pauvres doivent être rejetés. On a reconnu, en effet, qu'il y avait avantage à obtenir l'eau oxygénée aussi pure que possible, parce qu'elle se conservait beaucoup mieux et agissait avec plus d'énergie.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Il faut, au moment de l'employer, réduire le bioxyde en poudre fine, puis l'hydrater par un contact suffisant avec l'eau, enfin de laver légèrement à l'eau froide.

On peut avoir recours, pour le décomposer, à plusieurs acides, soit à l'acide carbonique, soit plutôt, dans une fabrication industrielle pour la vente, à l'acide fluorhydrique. L'ancien procédé de Thénard par l'acide chlorhydrique, suivi d'additions alternatives d'acide sulfurique et de bioxyde, ne convient que pour la préparation de quantités minimes d'eau oxygénée. Dans la maison Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, de Lyon, cette fabrication a pris un grand essor; elle atteint par mois le chiffre de 4,000 à 5,000 litres de réactif à 10 volumes.

L'addition aux bains de blanchiment de magnésie ou de silicate de soude, au lieu de soude caustique et d'ammoniaque, a permis de réduire la dépense d'eau oxygénée et d'obtenir de meilleurs résultats. Aujourd'hui, on arrive fort bien, avec 1 lit. 1/2 à 2 litres d'eau oxygénée à 10 volumes, à réaliser sur soie tussah des blancs parfaits, et avec 0 lit. 750 un blanc suffisant pour faire des nuances très claires, tout en conservant à la fibre son brillant, sa solidité complète et un très bon toucher.

Selon M. Horace Kœchlin, une méthode excellente consiste à laisser le tussah de deux à cinq heures dans un bain bouillant contenant de l'eau oxygénée, du savon et de la magnésie calcinée.

Malgré les essais répétés entrepris pour obtenir avec l'eau oxygénée, soit seule, soit concurremment avec l'acide sulfureux, des blancs plus purs sur la soie du mûrier, on n'a pas encore signalé dans cette voie des résultats bien nets. Cependant, d'après M. Martinon, chimiste de la maison Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, aux travaux duquel le rapporteur a emprunté diverses données intéressantes, cette maison emploie, d'une façon journalière, l'eau oxygénée au lieu et place des autres réactifs pour l'obtention des blancs qui doivent être entourés ou mélangés avec des fils d'or, d'argent et d'autres métaux. On évite ainsi les accidents qui pourraient se produire par l'action du soufre, à savoir : noircissage des fils métalliques par formation de sulfure, perte de brillant et d'éclat.

§ 94. La pratique de la charge des soies s'est développée depuis 1878, et même à certains égards perfectionnée, puisqu'on est arrivé à ménager mieux la fibre que par le passé. Déjà, dans le rapport de la dernière Exposition, nous avions signalé l'emploi encore peu répandu, mais très apprécié, du bichlorure d'étain. L'usage de ce produit a beaucoup augmenté. On a réussi à conserver à la soie, malgré la forte surcharge qu'on lui fait prendre, son brillant et sa solidité. On obtient même, par cette opération, un toucher particulier, plus craquant et plus ferme, très recherché pour certaines étoffes. L'application du composé métallique se fait toujours avant teinture, sur la soie crue, lorsqu'on doit la cuire, sur la soie assouplie, dans le cas contraire.

De toutes façons, on trempe la fibre dans une solution froide de bichlorure d'étain marquant de 25 à 30 degrés Baumé. On l'essore et la lave légèrement, puis on la passe dans un bain de carbonate de soude et de savon; elle gagne ainsi de 7 à 9 p. 100

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

de son poids. On renouvelle ces opérations jusqu'à ce que l'on ait atteint la charge voulue.

L'étain se trouve fixé à l'état d'oxyde hydraté (SnO^2,H^2O), qui gonfle peu le brin soyeux. Ce résultat ne donnerait pas toute satisfaction aux teinturiers. Ils l'ont considérablement amélioré, du moins à leur point de vue, en faisant absorber à la fibre déjà chargée d'étain différents astringents: cachou, sumac, galle de Chine. Ces matières ont l'avantage, tout en gonflant la soie, de la rendre beaucoup moins sujette à *fuser,* c'est-à-dire à perdre au bout de peu de temps, surtout par l'exposition au soleil, sa ténacité et son élasticité.

La charge à l'étain ne gêne en rien l'opération de la teinture, à condition que l'on tienne compte du rôle que l'oxyde métallique peut jouer comme mordant à l'égard de certaines matières colorantes.

Le produit qu'on vend comme bichlorure d'étain pour charger les soies se présente sous forme d'un liquide marquant généralement 50 degrés Baumé, et coûtant environ 70 francs les 100 kilogrammes. Il contient de 21 à 22 p. 100 d'étain métallique. On en rencontre dans le commerce à des degrés de concentration plus élevés.

Pour le préparer, on traite le protochlorure d'étain par un mélange en proportions déterminées d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. Le produit de la réaction se trouve contenir, dans le premier cas, plus ou moins de sel ammoniac, et dans le second, du chlorure de potassium.

Comme le bichlorure d'étain s'emploie en bains concentrés et que le lavage en enlève beaucoup à la soie qui en a été imprégnée, il est tout naturel que les teinturiers aient cherché à récupérer l'étain contenu dans les premières eaux. A cet effet, on recueille celles-ci dans une grande fosse en bois ou en maçonnerie cimentée. Elles sont nécessairement très acides. On les sature avec un lait de chaux, en remuant bien le mélange à l'aide d'un râble.

Une agitation par courant d'air donne également d'excellents résultats. La chaux est le meilleur réactif à employer.

Si la saturation et l'agitation ont été bien faites, l'oxyde se dépose parfaitement au bout de quelques heures. On enlève le liquide clair; le dépôt est amené par une pompe sur des bancs munis de filtres en toile. La filtration a lieu lentement et fournit des pâtes ne renfermant que 15 p. 100 d'oxyde d'étain. On peut transformer ce corps en bichlorure pour l'employer à nouveau, ou, après l'avoir desséché, le traiter par les procédés métallurgiques connus, afin d'en retirer l'étain. Les dépôts des bains de cachou et de sel d'étain qui sont d'un emploi journalier dans la teinture en noir peuvent être utilisés de même. Ce procédé, breveté par la maison Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, et par lequel on retire environ 40 p. 100 de la quantité d'étain mise en œuvre, est appliqué aujourd'hui dans presque toutes les usines de Lyon, et permet d'y régénérer chaque année de 75,000 à 100,000 kilogrammes d'étain métallique.

§ 95. Pour les noirs et quelques nuances foncées, on fixe sur la soie de l'oxyde de

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

fer à l'état de sesquioxyde hydraté, en se servant surtout du *mordant de rouille*, au sujet duquel nous avions déjà donné certains détails dans le rapport de 1878. Le produit du commerce est un liquide rouge brun foncé, titrant de 45 à 50 degrés Baumé.

Il est constitué d'un sous-sulfate ferrique dont la composition habituelle se rapproche, selon M. Martinon, de la formule $2Fe^2O^3,5SO^3$, mais il contient souvent beaucoup moins d'acide, jusqu'à correspondre à la formule $2Fe^2O^3,3SO^3$. Pour fournir de bons résultats, ce mordant ne doit point renfermer de sulfate ferreux et surtout pas de chlorure. Trop acide, il abandonne relativement peu de fer à la soie; trop basique, il se conserve difficilement, pénètre mal la fibre et, n'étant fixé que superficiellement, disparaît en partie par le savon bouillant, ou par d'autres agents employés en teinture.

La préparation du mordant de rouille se fait en traitant par l'acide nitrique un mélange de sulfate de fer et d'acide sulfurique. Les vapeurs nitreuses qui se dégagent en abondance sont utilisées en majeure partie pour régénérer l'acide nitrique consommé.

Au moment de l'emploi, le bain de rouille est amené à 30 degrés Baumé pour les soies cuites, à 15 ou 16 degrés seulement pour les souples. Après un contact suffisant à froid, les soies sont essorées, puis lavées à grande eau, de préférence avec de l'eau calcaire, qui laisse fixée une quantité d'oxyde de fer plus considérable. Par ce lavage, le sous-sulfate ferrique constituant le mordant se scinde en sulfate plus basique insoluble, qui reste sur la fibre, et en sulfate acide qui demeure en dissolution dans l'eau. On donne ensuite à la soie un traitement au carbonate de soude à tiède, puis un bain de savon bouillant. Le sulfate basique ainsi décomposé abandonne sur la fibre, qui a changé de nuance, un hydrate de sesquioxyde de fer ($Fe^2O^3,3H^2O$).

Ces passages en rouille, suivis de bains alcalins, peuvent être répétés cinq, six et même dix fois; sur les premiers bains la soie prend 8 à 10 p. 100 de son poids, puis la quantité d'oxyde fixé va en décroissant à chaque passe, jusqu'à tomber à 4 ou 5 p. 100 vers la septième.

Les soies souples prennent, dans un bain de mordant étendu, autant que les soies cuites dans un bain deux fois plus fort. Il faut l'attribuer à ce que la gélatine du grès contribue à la fixation de l'oxyde de fer par son affinité spéciale pour ce corps.

Les soies, préparées comme il vient d'être dit, sont destinées presque exclusivement à la teinture en noir; on les bleute avec du ferrocyanure de potassium, puis on les teint en cachou et les soumet aux autres opérations habituelles.

L'introduction de l'oxyde de fer dans le brin soyeux présente moins d'inconvénients que celle de l'oxyde d'étain. En effet, la fibre est loin de s'altérer aussi rapidement à l'air et à la lumière, mais elle peut devenir combustible comme de l'amadou. Du reste, ces dangers s'atténuent, quand on fait ensuite absorber à la soie des quantités notables de tanin, ce qui est le cas général.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La charge à l'oxyde de fer sert à la fois à l'obtention de la couleur et à la fixation ultérieure des astringents qui, eux, gonflent le brin. Cette charge est donc bien mieux justifiée que celle à l'oxyde d'étain qui donne du poids, sans gonfler le brin ni contribuer à la teinture.

§ 96. Autrefois, les charges au tanin ne s'appliquaient guère que pour les noirs, mais on est arrivé, il y a quelques années, à décolorer plusieurs astringents, notamment le sumac et la galle de Chine, de façon à pouvoir les employer pour charger les nuances même très claires. En souple, on obtient des rendements qui s'élèvent jusqu'à 150 p. 100 du poids primitif de la soie. Cette fixation des tanins a lieu à l'aide de la gélatine convenablement modifiée; elle laisse à la fibre tout son brillant et, si l'opération a été bien faite, permet de fabriquer des étoffes aussi solides qu'avec la soie sans charge, mais ayant plus d'épaisseur et, au dire des intéressés, une apparence bien supérieure. Tel n'est point le cas pour les charges à l'étain, à moins qu'on n'y ajoute des tanins, ce qui en atténue les inconvénients.

§ 97. Il y a peu de choses à dire de l'emploi à la teinture des soies des nouvelles matières colorantes découvertes depuis 1878. Parmi les plus brillantes, signalons particulièrement la *rhodamine,* qui est plus solide que les autres roses, érythrosine, rose Bengale, etc., et le *bleu Victoria.* Le *bleu de nuit* est surtout apprécié comme supportant le savon bouillant.

L'industrie de la teinture des soies a fait récemment de grands progrès en appliquant des séries de couleurs très solides, telles que les diverses alizarines, la céruléine, la galléine, etc. Quelques-unes de ces matières s'emploient sur alun, mais la plupart sur mordant de chrome. On se sert, à cet effet, du chlorure de chrome à 20 degrés Baumé dans lequel on laisse tremper les soies pendant une nuit. Le lendemain, on les tord, les essore et les lave à grande eau. Ces teintures sont excellentes, car elles résistent au savon bouillant et à la lumière. On les utilise surtout pour des fils destinés à produire des dessins brochés sur des tissus à teindre en pièces.

Le noir d'aniline rend également des services dans ce genre de fabrication et on commence à l'employer en assez grande quantité. Les noirs par étendage, aux chlorates, ont le plus de brillant.

L'exposition des teintures en soies a été très remarquable. Il serait superflu de rappeler les mérites de maisons telles que celles de MM. Gillet et fils; Renard, Villet et Bunand; Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas; Corron et Baudoin, de Lyon. MM. Hulot et Colin-Chambaut, de Puteaux, avaient présenté des assortiments fort intéressants de nuances identiques obtenues sur les textiles les plus variés. On ne peut qu'admirer le goût avec lequel MM. Burel, Burtin et Déchandon, de Saint-Étienne, avaient présenté leur exposition. La même observation s'applique à la vitrine de M. Lyonnet, de Paris.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

X

TEINTURE DES TISSUS DE SOIE PURE OU MÉLANGÉE.

§ 98. Depuis un certain nombre d'années, on pratique à Lyon et dans la région environnante la teinture en pièces des tissus de soie. Dans le système ordinaire de fabrication, lorsqu'une commande est à exécuter, il faut choisir les fils de soie nécessaires pour la chaîne et pour la trame, les faire décreuser et teindre, mettre la chaîne sur rochets, la trame sur canettes, opérations qui entraînent inévitablement un certain déchet, enfin envoyer ces matières premières au tisserand. Pendant le travail et jusqu'à son entier achèvement, l'étoffe est exposée à toutes sortes d'accidents, faisant ainsi courir de gros risques aux intéressés.

Le délai prolongé qu'exige cette main-d'œuvre n'est guère moins dangereux pour le destinataire que pour le fabricant. Il peut arriver en effet que, trompé dans ses prévisions, le négociant se trouve obligé de conserver en magasin des tissus délaissés par la clientèle et sujets à subir des altérations de nuances.

Le système de la teinture en pièces offre sur le précédent d'énormes avantages. Cette fois le fabricant peut tenir en réserve des étoffes écrues toutes prêtes, tissées beaucoup plus facilement et, pour ainsi dire, sans déchet. Dès qu'il reçoit un ordre, il peut mettre les articles voulus en teinture et recevoir sa marchandise terminée dans un délai très court, de quelques jours au plus.

De son côté, le négociant n'a plus à faire à l'avance de grands approvisionnements, sûr qu'il est de pouvoir obtenir rapidement de la fabrique toutes les pièces dont il aura besoin, dans les nuances réclamées par sa clientèle.

Jusqu'en 1870, on teignait en pièces presque exclusivement des foulards, des satins et des doublures dont la chaîne grège était tramée en schappe ou en fantaisie, puis on aborda les crêpes de Chine et les foulards en soie pure, toutes étoffes dont la texture légère se prêtait aisément à la cuite et à la teinture au tourniquet.

Aujourd'hui on réussit à teindre en pièces des tissus beaucoup plus variés et d'un grain plus serré.

§ 99. Une teinture fort intéressante qui a pris un grand développement est celle des tissus de soie mélangés de laine ou de coton. Cette question offrait de sérieuses difficultés, vu les propriétés différentes des textiles composants. Il n'est que juste de rappeler que la maison Grobon et Cie, de Miribel (Ain), a été une des premières à produire avec succès ces articles et que, déjà à l'Exposition de 1878, elle en présentait de très remarquables.

De nos jours on sait fort bien réaliser des nuances unies sur des tissus mélangés de laine et de soie, après avoir décreusé la seconde fibre sans altérer la première. Comme il n'existe qu'un petit nombre de matières colorantes teignant simultanément les deux

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

textiles avec la même intensité, que d'ordinaire les unes ont plus d'affinité pour la laine, les autres pour la soie, il a fallu faire un classement méthodique de ces matières, recourir souvent à des mélanges bizarres ou à des tours de main particuliers révélés par la pratique.

En général, quand on veut obtenir à l'aide d'un seul bain une teinture unie sur les deux fibres, on procède en deux temps. D'abord on chauffe le bain à l'ébullition, pour saturer rapidement la laine, puis on abat et on ne rentre qu'à une température tiède, pour saturer à son tour la soie.

Quelquefois on procède dans un ordre inverse, c'est-à-dire qu'on chauffe d'abord le bain à une température modérée, suffisante pour faire prendre la soie, et, quand celle-ci a atteint la nuance voulue, on porte rapidement à l'ébullition pour teindre à son tour la laine. Cette méthode est moins bonne, car il peut arriver que, lors de l'ébullition, la soie reperde une partie de son colorant.

Quand, au lieu d'unis, on veut réaliser des nuances différentes sur la laine et sur la soie, il faut faire choix de matières colorantes ayant des affinités opposées pour les deux fibres, tout en tenant compte d'ailleurs des effets de la température du bain. On obtiendra ainsi, par exemple, des nuances rouge et vert, jaune et violet, etc.

Le tableau suivant, dressé par le rapporteur avec l'obligeant concours de M. Arthur Guillaumet, fournit quelques indications relatives à ces affinités. On a supposé le bain de teinture chauffé aux environs de 100 degrés :

MATIÈRES COLORANTES			
teignant avec la même intensité la soie et la laine.	ayant plus d'affinité pour la soie.	ayant plus d'affinité pour la laine.	ne teignant à l'ébullition que la laine.
Orseille.	Fuchsine ordinaire.	Eosine.	Carmin d'indigo.
Curcuma.	Rosenaphtaline.	Érythrosine.	Cochenille.
Safranine.	Rubis.	Roccelline.	Fuchsine acide.
Rhodamine.	Rosolane.	Ponceau de xylidine.	Ponceau de naphtol.
Auramine.	Violet de Paris.	Orangés I, II, III, IV.	Acide picrique.
Jaune de quinoline.	Bleu d'aniline à l'alcool.	Jaune solide.	Jaune de naphtol.
Azoflavine.	Bleu d'aniline soluble.	Chrysoïne.	Tartrazine.
Bleu alcalin.	Bleu méthylène.	Grenat.	
Bleu de diphénylamine.	Vert à l'iode.	Bordeaux.	
Bleu Victoria.	Vert malachite.	Vert sulfoconjugué.	
Brun Bismark.	Nigrosine.	Noir de naphtol.	

§ 100. Dans le cas des tissus soie et coton, les conditions du problème sont encore différentes. Ce genre de teinture a fait de très grands progrès et a pris dans la région lyonnaise beaucoup de développement, aussi a-t-on cherché à le réaliser surtout par des moyens mécaniques.

En ce qui concerne la cuite de ces tissus, destinée à opérer le décreusage de la soie

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

qu'ils renferment, la maison Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas a fait breveter une machine à changement de marche automatique qui fonctionne fort bien. L'appareil se compose de deux cylindres en cuivre d'un assez grand diamètre, sur l'un desquels est enroulé le tissu. Par suite du mouvement imprimé à ces cylindres à l'aide d'une chaîne Vaucanson, la pièce, après avoir passé sur un petit rouleau conducteur, s'enroule complètement sur le second cylindre, puis revient sur le premier par l'effet d'un changement de sens produit dans la rotation. Le tissu passe donc alternativement de l'un à l'autre cylindre et, comme tout l'appareil est placé dans une cuve de savon bouillant, la cuite se fait d'une façon uniforme et sans cassures pour l'étoffe.

La teinture peut aussi s'effectuer mécaniquement, mais souvent on est gêné par la petite quantité de tissu à teindre dans une nuance donnée. Quoi qu'il en soit, de notables perfectionnements ont été réalisés dans cet ordre d'idées.

A part le rocou, le curcuma, le carthame et les composés azoïques de la famille du rouge Congo, on ne trouve guère de pigments teignant simultanément la soie et le coton sans l'intervention d'un mordant. On a donc recours, en général, pour fixer sur les deux fibres les matières colorantes dérivées de la houille, à un tour de main fort ingénieux.

D'ordinaire on opère en deux temps. On teint d'abord la soie, comme si le tissu était composé de cette matière seule, en s'arrêtant toutefois à un ton un peu plus clair que celui à réaliser, ensuite on le manœuvre dans un bain de tanin froid à 10 p. 100 environ du poids de la pièce. Le séjour dans ce bain peut durer jusqu'à douze heures. A sa sortie, l'étoffe est séchée sans être lavée. On la passe alors pendant une demi-heure à trois quarts d'heure à froid dans un bain d'émétique à 150 grammes par pièce. On rince et procède à une teinture rapide du coton, à froid, à l'aide d'un bain assez chargé de matière colorante et légèrement aiguisé d'acide acétique. On peut fixer ainsi sur coton la fuchsine, la safranine, le violet de Paris, le vert méthyle, le bleu méthylène, le brun de Manchester, la chrysoïdine, la phosphine, etc.

Il est à remarquer que dans ces conditions la soie a perdu son pouvoir absorbant et ne se colore que fort peu ou point par ce second bain, ses pores étant sans doute obstrués par la laque tannique.

On utilise cette propriété pour former sur un même tissu des camaïeux ou des nuances différentes, en apportant quelques modifications au traitement indiqué plus haut, de façon à réaliser les effets les plus variés.

L'introduction des matières colorantes du genre Congo a apporté à la teinture en uni de ces tissus des facilités considérables.

Ces produits qui s'appliquent, on l'a vu, sur bains alcalins, sans aucun mordant, se fixent simultanément sur coton et sur soie, et beaucoup plus sur la première de ces fibres. Il y a là un avantage, puisque pour l'article satin on demande toujours que la nuance du coton soit plus foncée que celle de la soie.

A l'aide de ces éléments, aujourd'hui très nombreux, le teinturier a la faculté d'ob-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tenir d'une manière directe une grande partie des nuances désirées. En outre, il peut profiter de l'aptitude qu'ont ces couleurs à se comporter comme mordants vis-à-vis d'autres, pour modifier ou aviver les teintes à l'aide de produits colorants de nature basique, safranine, violet de Paris, brun Bismark, etc.

Les noirs s'obtiennent sur tissus parapluie, soit avec le noir d'aniline seul, soit avec un fond de cette couleur qu'on recouvre d'une légère teinture au campêche sur brunissure à la couperose.

Le blanchiment des tissus mélangés soie et coton, soie et laine, s'effectue très bien à l'eau oxygénée.

MM. Grobon et Cie ont présenté une exposition remarquable de ces diverses étoffes, soit en nuances unies, soit en deux nuances distinctes. Ajoutons incidemment qu'ils teignent et apprêtent d'une manière parfaite les peluches de soie ou de soie tussah pour le traitement desquelles les Anglais ont eu sur nous pendant quelques années une réelle supériorité.

Parmi les exposants de la classe 46, la maison Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas pratique également sur une grande échelle, à côté de la teinture des soies, laines et cotons en écheveaux, celle des tissus de soie pure ou de soie et coton. D'autres maisons, notamment celles de MM. Guillaumet et Maës, Chappat et Cie font aussi la teinture des tissus mélangés, mais ce n'est là pour elles qu'une fabrication accessoire.

Dans un établissement de moindre importance, M. Hart, d'Ivry, s'occupe spécialement et avec succès de ce genre d'articles.

XI

APPRÊTS.

§ 101. Comme toutes les industries précédentes, celle des apprêts a fait depuis 1878 de grands progrès, soit comme machines, soit comme procédés. Sans qu'il y paraisse au premier abord, elle nécessite un travail des plus variés, un matériel très compliqué, enfin, de la part de l'opérateur, une appréciation judicieuse, une sorte de tact particulier, qui rend l'exercice de la profession d'apprêteur singulièrement délicat et difficile.

L'apprêt comprend d'une manière générale l'ensemble des opérations qui donnent à un tissu l'aspect et le toucher les mieux appropriés à son usage; il est donc le complément de la fabrication des étoffes, complément quelquefois si important que, mal exécuté, il donne lieu à une mésestimation sérieuse de la marchandise.

Parfois même il rend celle-ci invendable, en ne lui permettant pas de concourir avec des produits de même valeur, mais mieux présentés; c'est ce que l'on voit notamment pour des velours, des peluches, etc., où l'apprêt, difficile à donner, joue un rôle prépondérant.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les qualités que l'on demande à l'apprêt sont très diverses; elles varient ave nature des articles; c'est, suivant les cas, de la souplesse, du moelleux, de la main, de la fermeté, du lustre, du glacé, etc., ou plusieurs de ces qualités réunies. Chacun de ces effets nécessite des traitements différents, souvent l'adjonction de produits spéciaux, la mise en œuvre de machines fort dispendieuses, des manutentions répétées.

A l'apprêt se rattachent également les opérations qui consistent à élargir ou à allonger les tissus, à les fouler, les gaufrer, les tirer à poils, les imperméabiliser, etc.

D'ordinaire, les grands établissements d'impression et de teinture possèdent des ateliers d'apprêt, montés en vue du parachèvement de leurs articles habituels; mais il existe aussi, dans différents centres manufacturiers, des ateliers où ce travail s'exécute à façon dans des conditions quelquefois plus avantageuses, ou plus commodes, le matériel y étant plus varié et pouvant répondre à toutes les exigences.

§ 102. La section française de la classe 46 comptait plusieurs apprêteurs à façon. Nous avons cité, au commencement de ce rapport, la Société Gantillon et C^ie^, de Lyon, qui résulte de la fusion, accomplie en 1885, de quatorze ateliers d'apprêt distincts, parmi lesquels les maisons Vignet frères, Gantillon, Garnier, etc., de réputation ancienne et magnifiquement installées. L'organisation de cette société offre certaines particularités qu'il nous semble intéressant de relater ici. Chaque usinier conserve sa personnalité, la direction et l'administration économique de son usine, dans des limites prescrites par les statuts; il lui est alloué chaque année une somme basée sur sa production moyenne, pour faire face à ses frais généraux. Malgré cette indépendance relative, la réunion d'un si grand nombre d'usines constitue, non pas un simple syndicat, mais une véritable association.

La direction de la société est confiée à un comité de cinq membres qui est chargé de toutes les questions d'administration générale. Chaque mois il règle la main-d'œuvre, fournit les matières premières nécessaires à l'industriel, colles, gommes, etc., solde les approvisionnements de charbons, en un mot, contrôle, approuve et fait régler toutes les dépenses nécessitées par l'exploitation proprement dite. La Société compte un personnel de 1,500 ouvriers; sa production annuelle est d'environ 90 millions de mètres de tissus de tous genres, soit une moyenne journalière de 300,000 mètres.

Quelques étoffes subissent de quinze à dix-huit opérations successives, ce qui peut paraître surprenant eu égard aux prix de façon dont l'échelle varie de 0 fr. 15 à 0 fr. 03 seulement le mètre.

Les traitements donnés dans ces ateliers s'appliquent plus particulièrement aux articles fabriqués dans la région lyonnaise, comprenant surtout des tissus de soie pure ou mélangée.

M. Luthringer, de Lyon, s'occupe avec succès de l'apprêt des crêpes lisses et aussi des impressions sur crêpes lisses, grenadines, crêpes français et anglais.

§ 103. Une industrie assez singulière est celle du *polissage* des étoffes que pratique M. H. Pervilhac, de la même ville, sur tissus pour parapluies et ombrelles.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le polissage est une opération que subissent la plupart des étoffes de soie ou de soie tramée coton; elle a pour but, par le frottement d'une lame d'acier adoucie, agissant de champ, de désagréger les fils de chaîne d'avec ceux de trame, d'effacer les rayures produites par les dents du peigne, de dissocier les brins composants des deux sortes de fils encore agglutinés, et, en conséquence, d'enlever au tissu l'aspect quadrillé ou grillagé, visible surtout par transparence. Le polissage communique donc aux étoffes de nouvelles qualités, plus d'épaisseur, plus de main, et aussi bien plus d'opacité, par ce fait qu'il détermine le gonflement des fibres de la soie. Le parapluie doit en effet empêcher complètement le passage de l'eau, et l'ombrelle celui des rayons du soleil.

De tout temps, les étoffes ont été polies sur le métier. L'ouvrier, après en avoir tissé une longueur d'environ 0 m. 50, y promenait avec force en tous sens une racle en corne pour obtenir le résultat voulu.

Quand on adopta le métier mécanique, il fallut remplacer le polissage à la main par le polissage à l'aide de machines. Or celles qu'on inventa pour cet objet réussissaient bien avec certains tissus pour robes, mais ne convenaient point pour d'autres et notamment pour ceux destinés à recouvrir les parapluies ou les ombrelles, parce qu'elles ne leur donnaient pas le fondu, l'opacité nécessaires dans une étoffe d'abri. M. Pervilhac a heureusement résolu le problème en soutenant le tissu par un tampon placé en dessous, au moment où il subit l'action des racles d'acier. Ce tampon, ou point d'appui, en caoutchouc ou autre matière élastique, est, selon l'expression de l'inventeur, assez souple et obéissant pour *faire la vague* et reproduire les moindres ondulations provoquées par les lames raclantes. Ainsi se trouve réalisé le cas d'un morceau d'étoffe qui serait écrasé entre l'index et l'ongle du pouce. Comme l'étoffe se polit non tendue, elle conserve son toucher naturel et nerveux, exigé pour la vente. L'expérience a montré qu'un polissage aller et retour valait mieux qu'un polissage répété deux fois dans le même sens.

La classe 46 comptait également quelques apprêteurs de la région parisienne. MM. Agnellet frères, Coget et Lacour, Aubert, Monnot.

MM. Agnellet frères, dont la maison est depuis longtemps connue, ont fait leur spécialité du traitement des articles destinés à la confection des chapeaux de dames.

MM. Coget et Lacour s'occupent particulièrement de l'apprêt des étoffes pour robes, manteaux, ameublements, velours et peluches frappés, etc., en général, des tissus de laine et de soie de toutes sortes. Leurs opérations comprennent non seulement l'apprêt simple, mais encore le foulage, le découpage, le gaufrage, le moirage, le tirage à poils, le frappé, etc.

§ 104. Dans les ateliers de M. Aubert, successeur de M. Rupp, se font, d'une manière très soignée, tous les apprêts sur étoffes légères ou fortes en matières diverses, laine, soie et coton, seules ou mélangées, telles que gazes, grenadines, foulards, satins, popelines, mérinos, cachemires, draps, velours de laine ou de soie, rideaux, guipure,

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

mousselines, etc. M. Aubert avait appelé l'attention du jury sur un article dit *gaufré inaltérable,* obtenu sur un tissu de laine ou de laine et soie. La laine, étant une fibre très hygrométrique, est exposée, dans les conditions ordinaires, à perdre complètement, sous l'influence de l'air humide ou de la pluie, le gaufrage qu'on lui a donné. Pour parer à cet inconvénient, M. Aubert, avant de faire passer le tissu entre les rouleaux gravés pour le gaufrer, le rend hydrofuge en l'imprégnant d'une solution d'acétate d'alumine. Le résultat obtenu présente un réel intérêt pour les étoffes destinées à la confection des robes et des chapeaux, et il a permis d'établir, entre autres articles, le *crêpe français inaltérable,* imitant sur un tissu de laine les crêpes anglais et pouvant acquérir une grande importance.

Par des moyens différents, visant le même but, MM. Garnier et Voland avaient obtenu antérieurement ce qu'ils appellent le *gaufrage permanent,* d'après un procédé dû à M. Depouilly. La méthode consiste à apprêter d'abord le tissu à la gomme laque, à le gaufrer ensuite, enfin à l'immerger dans une solution résineuse, pour compléter l'apprêt donné par la gomme laque. Ainsi, tandis que dans le système précédent on imperméabilise le tissu avant de le gaufrer, et cela avec un sel métallique, l'acétate d'alumine, ici on protège les reliefs après gaufrage, et on ne fait usage que de produits résineux ou gras.

§ 105. Il y a une dizaine d'années, le gaufrage a reçu de la part de M. Francisque Voland, de Lyon, une extension toute nouvelle. Jusqu'alors cette façon ne s'appliquait qu'à quelques tissus légers et pour des usages restreints. La grande mode et la confection ne l'employaient pas. En 1880, la fabrique lyonnaise, transformant de fond en comble sa production, créa de nouveaux articles. Le satin, teint en pièces, était à son début; sur cette étoffe, M. Francisque Voland s'attacha à reproduire pour chaque saison les genres façonnés réclamés par la mode. Encouragé par de rapides succès, il aborda peu après l'imitation du broché, genre classique d'un coût élevé et par cela même inaccessible à la grande consommation. Il a réussi dans cette voie d'une manière fort heureuse, en complétant le gaufrage par une impression. L'application des couleurs se fait sur les parties en relief à l'aide de planches gravées qui se rapportent exactement au dessin indiqué sur le tissu. Ce nouvel article a pris le nom de *gaufré imprimé.*

Une des branches les plus importantes de cette industrie est le gaufrage pour la fabrication des rubans. A cet effet, on grave sur les cylindres le même motif autant de fois que le comporte la largeur du tissu à employer. Une fois le gaufrage effectué, le tissu est découpé par des machines spéciales fort ingénieuses de l'invention de M. F. Voland, puis roulé sur tambours et encartonné.

En définitive, le satin, livré en pièces unies et avec sa largeur ordinaire, est vendu à la clientèle en rubans découpés, gaufrés, souvent imprimés genre broché et rappelant les articles classiques de Bâle et de Saint-Étienne. Ce travail à façon, qui date à peine de quatre ans, a pris rapidement un développement considérable, au point que l'usine de M. F. Voland occupe 200 personnes rien qu'aux manipulations du ruban et

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

livre quotidiennement à la consommation 7,000 à 8,000 pièces de cet article. De ce chef la fabrique lyonnaise est assurée d'un écoulement de 6,000 à 7,000 mètres de satin par jour, qui passent surtout à l'exportation.

Ce n'est guère changer de sujet que de parler ici de l'industrie de MM. Legrand frères, de Paris; ces manufacturiers effectuent, à côté des impressions ordinaires sur draps, feutres, etc., des impressions en relief, soit en couleurs, soit en poudres métalliques, pour imiter la broderie, et où le gaufrage joue un rôle important.

Les plaques employées à cet effet doivent être gravées, modelées et surtout ciselées avec le plus grand soin, afin que les bronzes en poudre qu'on fait pénétrer dans leurs cavités, à l'aide de puissantes machines hydrauliques, en épousent les plus petits détails et les reproduisent fidèlement sur l'étoffe pressée. On fabrique surtout ainsi des tapis de tenture et des tapis de table. Un traitement spécial que MM. Legrand donnent aux velours d'Utrecht a particulièrement attiré l'attention dans ces dernières années. Il consiste dans la combinaison de l'ancien gaufrage avec un procédé nouveau. Les plaques dont on se sert sont à la fois gravées et découpées; le poil du velours debout passant dans les parties découpées conserve toute sa hauteur et se trouve serti par la couleur déposée dans les parties gravées. Le matériel réalisant simultanément l'impression et le gaufrage, par des méthodes différentes de celles qu'avait employées autrefois Bonvalet d'Amiens, a figuré dans la classe 58, tandis que les tissus étaient exposés dans la classe 46.

§ 106. Dans les apprêts rentrent encore les procédés d'imperméabilisation des tissus qui se pratiquent assez fréquemment aujourd'hui, soit à l'aide de solutions hydrocarburées de caoutchouc, de paraffine, de blanc de baleine, etc., soit par des savons d'alumine qu'on obtient par double décomposition dans les pores mêmes de la fibre.

La maison Monnot, de Paris, avait une exposition spéciale d'étoffes de laine pour chasseurs fort bien imperméabilisées, c'est-à-dire ne laissant pas traverser l'eau, mais permettant libre passage à l'air et à la transpiration.

Quant à l'apprêt des tissus de coton, il est presque toujours effectué par les blanchisseurs, teinturiers et imprimeurs mêmes de ces articles. Le rapport de M. Schutzenberger, en 1878, ayant traité le sujet avec beaucoup de détails, nous n'y reviendrons pas.

XII

TEINTURE EN CHIFFONS.

§ 107. La teinture en chiffons acquiert, aussi bien en France qu'à l'étranger, une importance croissante. Elle occupe en Angleterre et en Allemagne quelques usines de tout premier ordre. Son matériel spécial se perfectionne chaque jour. Sans doute elle a recours aux mêmes méthodes que la teinture des articles neufs, mais elle est appelée en outre à résoudre des problèmes très variés, souvent fort difficiles.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

L'exercice de cette industrie suppose la connaissance d'une infinité de tours de main et il serait injuste de chercher à diminuer le mérite des praticiens qui les trouvent et les appliquent.

Plusieurs maisons s'occupent également du neuf : ainsi M. Petit-Didier, de Saint-Denis, avait exposé des pièces de soieries légères, teintes et apprêtées pour l'exportation, et la maison Vve Thuillier et Virard, de Darnetal, près Rouen, des pièces de coton et de laine imprimées.

De leur côté, MM. Joly fils et Sauvage teignent et impriment des tentures murales décoratives en toile d'emballage destinées à remplacer avec une grande économie, soit les papiers peints, soit même les peintures. Ces articles, qui peuvent être livrés à 1 franc le mètre carré, sont pour la plupart décorés au pochoir à l'aide de couleurs à l'alizarine résistant au lavage et à l'air. C'est peut-être la première fois que l'on applique sur jute des couleurs aussi solides.

Enfin MM. Montenot père et fils, de Paris, ont adjoint à leur industrie un service de désinfection à domicile à l'aide d'appareils à vapeur, service qui a pris rapidement une sérieuse extension, au grand avantage de l'hygiène publique.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TABLE DES MATIÈRES.

		Pages.
Composition du jury		447
Introduction		449
I.	Fibres textiles	454
	Épaillage chimique	457
	Travaux de Georges Witz, § 16	461
	Observations diverses	464
II.	Blanchiment	466
	Blanchiment à l'eau oxygénée	473
	Blanchiment à l'électricité	473
	Blanchiment du lin, du jute, de la laine	474
III.	Impression sur coton	476
	Machines	476
	Épaississants	478
	Tamisage	480
	Mordants	481
	Couleurs métalliques formées sur le tissu	484
	Teinture sur mordants métalliques	485
	Teinture sur mordants au tanin	488
	Couleurs vapeur	489
	Couleurs à l'albumine	490
	Indigo	491
	Noir d'aniline	493
	Canarine	495
	Couleurs diazoïques	495
IV.	Impression sur laine et sur soie	496
V.	Teinture des tissus de coton	497
VI.	Teinture des fils de coton	503
VII.	Teinture des tissus de laine	507
VIII.	Teinture des fils de laine	509
IX.	Teinture des soies	510
X.	Teinture des tissus de soie pure ou mélangée	515
XI.	Apprêts	518
XII.	Teinture en chiffons	522

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

CLASSE 47

Cuirs et peaux

RAPPORT DU JURY INTERNATIONAL

PAR

M. CH. POULLAIN

MEMBRE DE LA CHAMBRE DE COMMERCE DE PARIS

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

COMPOSITION DU JURY.

MM. Fortier-Beaulieu (Adolphe), *Président*, tanneur, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Verboeckhoven (E. B.). *Vice-Président*, industriel, vice-président de l'Union syndicale de Bruxelles, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Paris en 1878	Belgique.
Poullain (Ch.), *Rapporteur*, tanneur et corroyeur, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Dufort (J.-H.), *Secrétaire*, mégissier, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Bonzom, médecin-vétérinaire, propriétaire	Algérie.
Cormouls-Houles (E.), manufacturier	République Argentine.
Reitlinger (A. H.), commissionnaire en marchandises	États-Unis.
Ciurcu (A.), délégué du commissaire général	Roumanie.
Brousnitzine (N.), tanneur et corroyeur	Russie.
Mercier (Ernest), ancien tanneur et corroyeur	Suisse.
Artagaveytea (Ramon)	Uruguay.
Faure (Félix), député	France.
Floquet père, fabricant de peaux maroquinées et chamoisées, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878	France.
Pinault (Eugène), député, tanneur	France.
Solanet (Gustave), tanneur et corroyeur, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Barcelone en 1888	France.
Almeida (C. d'), *suppléant*	Brésil.
Larrain-Zanartu (Élias), *suppléant*	Chili.
Pujol (Miguel), *suppléant*, ingénieur	Espagne.
Corbeau, *suppléant*, ancienne maison Couillard et Vitet, médaille d'or à l'Exposition de Paris en 1878, fabricant de cuirs vernis	France.
Denant (Achille), *suppléant*, fabricant de cuirs vernis, membre du jury des récompenses à l'Exposition de Barcelone en 1888	France.

Imprimerie nationale.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

CUIRS ET PEAUX.

L'industrie des cuirs et peaux est une des plus importantes de la France, non seulement par le chiffre d'affaires qu'elle provoque, mais encore par les capitaux énormes qu'elle nécessite et par les très nombreux ouvriers qu'elle fait vivre.

Elle ne donne pas, comme les textiles et la métallurgie, une idée de son importance considérable par ses grandes usines, mais si elle possède relativement peu de grands établissements, elle est, par contre, répandue dans toute la France, et il n'y a pour ainsi dire pas de communes qui ne possède au moins un fabricant de cuirs.

Aussi occupe-t-elle le troisième rang sur le tableau du commerce général français à l'importation et à l'exportation, c'est-à-dire qu'elle vient immédiatement après les tissus et les métaux, avec un chiffre variant, depuis 1879, de 464 millions à 567 millions de francs.

EXPORTATIONS ET IMPORTATIONS.

1879.....	505,561,000f	1885.....	528,426,000f
1880.....	522,643,000	1886.....	501,342,000
1881.....	535,708,000	1887.....	466,632,000
1882.....	557,443,000	1888.....	464,270,000
1883.....	567,324,000	1889.....	510,876,000
1884.....	522,067,000		

On voit par ce tableau que le chiffre de nos exportations et de nos importations a sensiblement baissé en 1886, 1887, 1888, pour remonter à un chiffre moyen en 1889; il ne faut pas en conclure que notre commerce général à l'extérieur soit en décadence; cette décroissance est seulement due à la baisse énorme qui a eu lieu sur les cuirs depuis un certain nombre d'années.

En effet, si, en prenant le kilogramme comme unité, on fait la comparaison des exportations des cuirs ouvrés et des ouvrages en cuir de la France pendant les années 1879 et 1889, dont les chiffres en espèces sont à peu près pareils, on trouve que nous avons exporté :

1889.....	16,808,638 kilogr.
1879.....	14,407,142

Soit une différence de 2,401,496 kilogrammes en faveur de l'année 1889, qui, si les prix avaient été les mêmes qu'en 1879, représenteraient une somme de 40,825,432 francs d'excédent sur le chiffre de 1879.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

1889 a donc été, pour les exportations de cuirs ouvrés et d'ouvrages en cuir, l'année la plus prospère que nous ayons eue pour le travail national et la plus profitable aux intérêts de nos classes laborieuses.

Nous aurions désiré pouvoir également donner un aperçu du mouvement d'affaires auquel donne lieu à l'intérieur l'industrie des cuirs et peaux et celles qui les transforment; malheureusement le Ministère du commerce ne possède pas de statistiques pouvant nous renseigner, ainsi qu'il le peut pour les raffineries et les salines, qui sont soumises au contrôle de l'État; mais nous ne croyons pas nous écarter de la vérité en avançant que ces industries donnent lieu, à l'intérieur, à un mouvement d'affaires dépassant le chiffre respectable de 3 milliards, et qu'on peut estimer le nombre des ouvriers qu'elles occupent au moins à 400,000.

Quant aux importations des cuirs ouvrés et des ouvrages en cuir, elles atteignent à peine le sixième de nos exportations.

Notre industrie ne doit pas cette heureuse situation au bas prix de ses produits, mais à leur qualité généralement appréciée sur tous les marchés de l'univers.

Dans toutes les autres contrées, les tanneurs, en dehors de quelques exceptions, entraînés par le courant d'un besoin de production à bon marché à l'ordre du jour, ont abandonné l'ancien système pour suivre la voie nouvelle des tannages rapides.

En France, au contraire, c'est l'exception, et jusqu'à présent nos tanneurs ont su résister à cet entraînement funeste, et ont continué à travailler par l'ancien et excellent système des fosses avec du tan et du temps.

Malgré l'abstention de plusieurs nations et la participation non officielle d'un certain nombre d'États, l'exposition des cuirs et peaux a été particulièrement brillante en 1889, et a dépassé de beaucoup ses aînées par la beauté des produits.

Dans toutes les spécialités qui nous occupent, la France est certainement, de toutes les nations, la mieux représentée au Champ de Mars. Paris et les départements ont tenu à porter haut le drapeau de notre industrie et ont rivalisé de zèle et de talent pour affirmer la supériorité incontestable et incontestée de notre fabrication.

Après la France, la Belgique occupe certainement le premier rang. Tous ses fabricants les plus distingués ont tenu à honneur de venir figurer à cette grande fête internationale.

La disposition heureuse et de bon goût de leur salle et de leurs installations a encore contribué à faire briller d'un plus vif éclat le mérite de leurs produits.

Dans les autres pays d'Europe, la Russie, la Suisse, l'Espagne, le Portugal, le Danemark, la Norvège, la Grèce, la Serbie, la Roumanie, ont des expositions remarquables.

Il est regrettable que l'Angleterre et l'Italie aient été si peu représentées, qu'il ne nous a pas été donné de pouvoir apprécier les mérites incontestables de la première dans beaucoup de spécialités et les progrès accomplis par la deuxième depuis l'Exposition universelle de 1878; nous aurions eu un grand plaisir à les proclamer.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Dans les pays d'outre-mer, les États-Unis de l'Amérique du Nord, la République Argentine, l'Uruguay, le Brésil, le Chili, le Mexique, etc., avaient de très belles expositions.

Avant de faire connaître l'appréciation du jury sur les produits de chaque exposant de la classe 47, nous avons pensé qu'il serait utile et intéressant, pour les personnes qui n'appartiennent pas à cette industrie, d'entrer dans quelques détails sur la fabrication des cuirs, mais d'une façon assez abrégée cependant pour ne pas donner un trop grand développement à ce travail, et de les accompagner d'une étude générale du jury sur les mérites des produits exposés.

Nous avons donc divisé les cuirs et peaux en huit catégories :

Cuirs tannés;
Cuirs tannés et corroyés;
Cuirs vernis;
Cuirs maroquinés;
Cuirs mégissés;
Cuirs chamoisés;
Cuirs hongroyés;
Cuirs parcheminés.

CUIRS TANNÉS.

Les cuirs tannés se divisent en deux spécialités bien distinctes :

1° Les cuirs jusés pour semelles, dits *cuirs forts;*

2° Les cuirs à œuvre qui, lissés, servent également à faire des semelles, ou qui, corroyés, se fabriquent de façons diverses qui les rendent propres aux différents usages auxquels ils sont destinés, chaussure, sellerie, bourrellerie, équipements militaires, cardes, transmissions de mouvement, etc.

Le tannage lui-même se divise en deux écoles bien séparées :

L'ancien tannage avec du tan et du temps, c'est-à-dire par un long séjour en fosse avec de l'écorce de chêne; c'est celui qui produit encore bien certainement les meilleurs cuirs, c'est-à-dire ceux qui offrent le plus de résistance à l'usage; mais il a le grand inconvénient d'immobiliser pendant de longs mois les mêmes capitaux.

Ce ne fut pas cependant le besoin de diminuer cette importance des capitaux employés, mais bien la nécessité d'une production rapide pour pouvoir satisfaire aux exigences des armements des armées de la première République, qui poussa le savant Séguin à faire des recherches qui l'amenèrent à innover un nouveau genre de tannage qui, tout imparfait qu'il était, permettait de fabriquer des cuirs en quelques mois et de répondre aux besoins pressants.

Depuis la première voie tracée, des essais nombreux produisirent de nouvelles inventions, parmi lesquelles on peut citer celles de Vauquelin et de Sterling; on arriva enfin

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

à établir les bases à peu près définitives du tannage à la flotte tel qu'il existe aujourd'hui et qui abrège des deux tiers le temps exigé par les anciens procédés.

Enfin, en dehors de ces deux écoles, vient de naître un tannage entièrement nouveau, qui s'éloigne complètement de tous les procédés récemment inventés, presque aussitôt avortés que mis au monde, le tannage par l'électricité.

Par cette nouvelle invention, on tanne en quatre-vingt-seize heures une grosse peau de bœuf qui, par le tannage à la fosse, demande seize à dix-huit mois et, par le tannage à la flotte, de cinq à six mois.

Nous donnerons plus loin une description abrégée de cette intéressante invention, mais elle est trop récente pour que le jury ait cru pouvoir se prononcer sur la valeur et la qualité de ces cuirs, qui n'ont encore supporté ni l'épreuve de l'usage ni celle d'une fabrication courante. Il n'y a toutefois pas à se dissimuler que si les cuirs fabriqués par ce procédé sont reconnus à l'emploi d'une qualité seulement suffisante et d'un prix de revient inférieur aux autres, cette invention pourra occasionner une révolution complète dans la tannerie.

Les cuirs à la jusée ou cuirs forts, qui pourraient aussi bien être appelés *cuirs fermes* ou *cuirs durs,* sont à peu près exclusivement réservés à la fabrication des semelles; les qualités qu'ils doivent réunir pour faire un bon usage sont : un grain très serré, une pâte bien homogène et une couleur uniforme; à leur grande fermeté, ils doivent joindre une certaine élasticité et être aussi imperméables que possible.

Les cuirs à la jusée ne se fabriquent qu'avec des peaux de bœuf de pays ou des peaux de bœuf d'outre-mer provenant, en grande partie, de l'Amérique du Sud.

Ces dernières, qui proviennent de bêtes élevées à l'état sauvage, dans d'immenses plaines, sont, par cette raison, plus nerveuses, et produisent, lorsqu'elles sont tannées, des cuirs plus fermes.

Les cuirs à œuvre qui, par opposition aux cuirs à la jusée, pourraient être appelés *cuirs mous,* sont, ainsi que leur nom l'indique, destinés à être ouvrés, c'est-à-dire que, par une fabrication appropriée qui est celle de la corroirie, ils doivent acquérir, suivant l'emploi auquel ils sont destinés, l'apparence, la couleur, la souplesse, le moelleux ou la fermeté nécessaire.

Ainsi, par un simple lissage à l'eau, qui ne comprend que quelques façons de la corroirie, ils deviennent assez fermes pour faire de bonnes semelles; si, au contraire, on leur fait subir toutes les façons de corroirie nécessaires à l'emploi qu'on veut en faire et qu'on les pénètre plus ou moins de matières grasses, ils acquièrent alors une plus ou moins grande souplesse et deviennent cuirs pour empeignes, cuirs pour bourrellerie, pour sellerie, pour courroies de transmission, etc.

Les qualités essentielles des bons cuirs tannés à œuvre sont d'avoir une coupe d'une couleur bien uniforme, un grain serré sans l'être autant que celui du cuir jusé, d'être fermes et souples en même temps, et enfin d'avoir une fleur mince, fine et bien nette.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

La fabrication des cuirs à œuvre emploie tous les genres de peaux : taureaux, bœufs, vaches, chevaux, veaux, moutons, chèvres, etc.

Il n'y a donc, en tannerie, comme nous l'avons déjà dit, que deux grandes classifications :

1° Les cuirs durs ou cuirs forts;

2° Les cuirs mous ou cuirs à œuvre qui s'obtiennent par certains changements dans la fabrication.

CUIRS FORTS.

Pour les cuirs forts ou jusés, on enlève, généralement, le poil à l'échauffe, c'est-à-dire qu'après avoir empilé les peaux les unes sur les autres, la fermentation naturelle, qui se produit au bout d'un certain temps, amène un relâchement dans le tissu épidermique qui permet de les épiler facilement.

Les cuirs passent ensuite entre les mains de l'écharneur, qui enlève toutes les chairs encore adhérentes à la peau; alors, nettoyés des deux côtés, ils sont prêts à être mis en passement.

Le passement est la préparation des cuirs à recevoir une nourriture plus forte, car si on les mettait de suite dans des jus de tan titrant un haut degré, l'épiderme du cuir, sous son action trop mordante, se crisperait et il ne serait plus possible de parvenir à le tanner; l'épiderme parcheminé empêcherait la pénétration de l'acide tannique.

La réussite d'un bon tannage est donc due, en grande partie, à la façon sage et prudente dont sont conduites ces premières opérations.

Un train de passerie se compose d'une série de cuves remplies de jus de tan, dont la première titre un degré très faible, la deuxième, un degré un peu plus élevé, et ainsi de suite jusqu'à la dernière, qui est composée de jus pur.

On trempe les peaux successivement dans chacune de ces cuves pendant vingt-quatre heures, en commençant par celle qui renferme les jus les plus faibles et en ayant soin de les retirer de la cuve et de les y remettre au moins trois fois par jour.

Dans la dernière cuve de ce train de cuirs forts, on ajoute une certaine quantité d'acide sulfurique dans le but de les gonfler davantage et de leur donner la fermeté nécessaire. Il est indispensable de ne pas dépasser la quantité d'acide reconnue utile, car une dose un peu trop forte rendrait le cuir cassant.

Après la passerie, les cuirs sont préparés et il ne s'agit plus que de les nourrir; mais les peaux gonflées n'ont pas encore assez de corps pour pouvoir supporter le poids dont elles seront chargées dans les fosses et recevoir, directement du tan, le tanin pur qui doit remplir les pores formés par les fibres distendues, et les transformer.

On les y prépare, progressivement, par les opérations de la potée et des refaisages, c'est-à-dire en les étalant à différentes reprises et, chaque fois, pendant un certain nombre de jours dans des cuves plus grandes, en ayant soin de séparer chaque peau par une couche de gros tan et d'écossons et de les abreuver de jus de tan pur.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Ces deux opérations, qui diffèrent peu l'une de l'autre, demandent quinze jours pour la première et quarante-cinq jours pour la seconde.

Dans cet état, les cuirs sont seulement teints et il reste à les remplir; ce sera l'œuvre des fosses, c'est-à-dire une question de tan et de temps.

Les fosses sont de grandes cuves, tantôt rondes, tantôt carrées, en bois ou en maçonnerie, enfoncées dans le sol jusqu'à leur bord supérieur.

On recouvre le fond d'une couche épaisse de tannée (tan ayant servi) et par-dessus on met une couche d'environ 0 m. 05 de tan neuf; on étend ensuite dessus une première peau, puis une couche de tan neuf, une seconde peau, puis une couche de tan neuf, et l'on continue de la sorte jusqu'au moment où la fosse ne présente plus qu'un vide de 0 m. 50 de hauteur qu'on remplit avec du tan neuf et, par-dessus, on ajoute 0 m. 20 de tannée fraîche; pour terminer, on abreuve la fosse de jus pur afin que le tan, bien humecté, puisse abandonner son acide tannique aux cuirs.

Cette opération se renouvelle trois ou quatre fois suivant l'épaisseur des cuirs, et dure chacune de trois à cinq mois; c'est ce qu'on appelle, en terme du métier, *tanner en trois ou quatre poudres*. Les cuirs sont alors complètement terminés.

CUIRS À ŒUVRE.

Pour les cuirs à œuvre, on emploie presque toujours la chaux comme agent épilatoire; c'est le travail des pelains. Les pelains sont des cuves généralement carrées et en maçonnerie, d'une capacité de 10 à 20 mètres cubes, enfoncées dans le sol. Un train de pelains se compose, le plus ordinairement, de trois : le pelain mort, le pelain moyen et le pelain vif.

On compose les pelains en mettant environ 15 litres de chaux éteinte par mètre cube d'eau, dans la cuve du pelain mort; environ 30 litres par mètre cube d'eau, dans la cuve du pelain moyen, et 50 à 60 litres, toujours par mètre cube d'eau, dans le pelain vif.

Voici maintenant comment on procède : on met les peaux bien lavées tremper pendant quarante-huit heures dans le pelain mort; ensuite, pendant également quarante-huit heures, dans le pelain moyen, et enfin dans le pelain vif, pendant le même temps; puis on les retire et on les met en pile jusqu'au moment où on remarque que le poil s'enlève facilement.

L'épilage se fait alors rapidement, et après on écharne les peaux; mais comme il reste dans les pores toute la chaux qui y a pénétré et qui serait nuisible à l'action du tanin, il est indispensable de la retirer, c'est-à-dire de les purger aussi complètement que possible par des façons successives sur fleur et sur chair, en ayant soin de faire tremper chaque fois les peaux dans l'eau ou bien par l'action d'un tonneau-foulon dans lequel on fait arriver un filet d'eau; lorsque l'eau en sort bien claire, les peaux sont suffisamment purgées.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Après tous ces travaux préliminaires, appelés *travail de rivière,* les peaux sont prêtes à entrer en passerie.

Là, comme première préparation à supporter, sans que la fleur se crispe, l'action de l'acide tannique, on les met tremper pendant un jour ou deux dans des jus faibles qui ont été en contact avec d'autres peaux et en ayant, comme toujours, soin de les lever plusieurs fois par jour; après on les met dans une cuve contenant un jus également faible, mais n'ayant pas encore servi; c'est la cuve dite *première,* dans laquelle on ajoute une certaine quantité de tan.

Au bout de six à huit jours d'immersion, les cuirs passent en deuxième cuve avec des jus un peu plus forts et en ajoutant du tan; même opération pour un passage en troisième cuve, mais avec des jus encore plus forts, et enfin on les met dans une quatrième cuve avec des jus purs et du tan.

Il est indispensable, ainsi que nous l'avons déjà dit, pendant le séjour des cuirs dans ces cuves, de les lever le plus souvent possible.

Au sortir de la passerie, qui a une durée moyenne de cinq à six semaines, les cuirs sont complètement traversés par le tanin et ont pris la couleur qu'ils conserveront; ils ont atteint le degré de gonflement nécessaire et ont déjà une certaine fermeté sans être durs; ils sont donc absolument préparés et n'ont plus besoin, avant de les mettre en fosse, que de deux bons refaisages d'un mois chacun, composés de très bons jus, accompagnés d'une certaine quantité de tan.

Il ne s'agit plus ensuite que de les nourrir à satiété, c'est-à-dire jusqu'au point où ils ne voudront plus prendre de tanin; ce sera l'œuvre de trois ou quatre bonnes poudres dans les fosses, et on obtient ainsi, quand toutes ces opérations sont bien conduites, des cuirs bien tannés, bien remplis, de belle couleur et faciles à corroyer.

TANNAGE À LA FLOTTE ET AUX EXTRAITS.

Le travail de rivière est exactement le même que pour les cuirs à œuvre.

Ce genre de tannage comporte généralement un train de douze cuves remplies d'eau et d'extraits tanniques; le liquide de la première cuve titre 0°,2, la seconde 0°,4, la troisième 0°,6; il augmente donc successivement de 0°,2 par cuve jusqu'à la douzième, qui titre 2°,4 Baumé.

Les peaux sont mises dans la première cuve dans laquelle on ajoute une petite quantité d'acide oxalique; après un séjour de deux jours, on les met dans la deuxième pendant huit à dix jours, puis dans la troisième, où elles restent le même temps, et ainsi de suite jusqu'à la dernière.

Après cette douzième et dernière cuve, les peaux sont tannées; généralement, on emploie pour toutes ces opérations des cuves dans lesquelles les peaux sont mises en mouvement par des moyens mécaniques.

Les cuirs tannés de cette façon ont la fleur plus épaisse que les peaux tannées à

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

l'écorce, ils ont le grain moins serré, la fleur plus rêche, enfin, en terme du métier, ils sont creux et plus perméables à l'eau.

Ils sont, par ces raisons, moins résistants à l'usage; corroyés, ils se détériorent plus facilement par un long séjour dans les magasins et deviennent cassants; les grands avantages de ce procédé de tannage sont de tanner vite, avec un rendement supérieur qui fait revenir nominalement le cuir meilleur marché.

Si cependant on fait un essai comparatif de ces deux genres de cuir, soit au point de vue de la coloration intérieure à l'acide acétique dilué, soit au point de vue de la résistance dynamométrique, on trouve que le cuir à la flotte l'emporte sur le cuir à l'écorce.

En effet, trempé dans de l'eau additionnée de 12 p. 100 d'acide acétique cristallisable, la tranche du premier conserve toujours une teinte grise uniforme, tandis que la tranche du second présente parfois une teinte légèrement plus claire au milieu.

Essayé au dynamomètre, le premier résiste à une force plus considérable que le second.

Est-ce à dire que le tannage du second soit inférieur à celui du premier et que la qualité d'un cuir soit en raison de sa résistance dynamométrique?

Cela n'a jamais été mon opinion.

En effet, que prouve la coloration uniforme du premier? C'est que ses fibres ont été admirablement teintes par les extraits très forts dans lesquels ces cuirs ont séjourné; et si le second a quelquefois une teinte légèrement plus pâle au milieu de la tranche, c'est que la pénétration de l'acide tannique contenu dans le tan se faisant d'autant plus lentement dans les fosses que le cuir est moins ouvert, son action se fait sentir plus longuement sur les bords que sur le milieu, qui est atteint par cela même plus difficilement par la coloration.

Aussi, même lorsque ce léger défaut existe, il n'en est pas moins supérieur à l'autre, parce qu'il y a eu une assimilation plus complète de l'acide tannique qui, en remplissant ses pores, a rendu le cuir moins spongieux et, par contre, plus résistant à l'usure ou à l'usage.

Si maintenant on veut considérer que moins un cuir est tanné, plus il a de résistance au dynamomètre (à l'état de parchemin, il en a encore une bien plus considérable), on peut en conclure que le cuir à la flotte ne doit sa plus grande résistance dynamométrique qu'à son tannage moins complet et non à sa qualité.

Ce n'est donc pas avec des essais de ce genre qu'on peut arriver à la connaissance exacte du bon tannage et de la qualité supérieure d'un cuir.

Du reste, beaucoup de tanneurs en Europe sont de cet avis, car, frappés des inconvénients du tannage seulement à la flotte, ils ont imaginé, pour donner plus de qualité à leurs produits, de les fabriquer par un tannage mixte aux extraits et aux écorces; c'est-à-dire qu'ils tannent leurs peaux à la flotte en commençant et les terminent en fosses par une ou deux poudres.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TANNAGE PAR L'ÉLECTRICITÉ.

C'est improprement qu'on a donné à ce procédé le nom de *tannage électrique*, car, dans ce genre comme dans les autres, c'est toujours le tanin qui transforme la peau, et l'électricité n'est que l'agent qui en accélère l'absorption.

Depuis longtemps, l'idée de faire intervenir l'électricité dans le tannage existe; bien des essais ont été faits; quelques-uns ont même reçu une application, comme le système de Méritens qui, dit-on, est employé depuis longtemps dans une importante tannerie des environs de Saint-Pétersbourg; mais aucun de ces systèmes ne peut être comparé à celui qu'ont imaginé MM. Worms et Balé.

Ils tannent, en effet, en quelques jours, les peaux qui exigent de trente-cinq à soixante jours par les autres procédés employant également l'électricité.

Voici, du reste, la description qu'en a faite M. A. Rigaut dans le remarquable article qu'il a fait paraître dans le journal *la Lumière électrique* :

Ce procédé diffère de tous les précédents; son principe repose sur ce fait que l'accélération du tannage peut être obtenue :

1° Par agitation de la peau au contact du liquide tannique;

2° Par circulation d'un courant électrique au sein du liquide.

Ce dernier fait avait été démontré par les essais antérieurs; le premier, connu des tanneurs, était quelquefois mis en usage; les résultats obtenus par l'emploi de l'une ou de l'autre méthode montraient qu'il y avait accélération du travail.

La réunion de ces deux méthodes qui constitue l'originalité du procédé devait, *a priori*, augmenter la promptitude du tannage; c'est ce que l'expérience a démontré.

L'appareil de MM. Worms et Balé, qui permet de combiner l'agitation et l'action du courant, consiste en un tambour cylindrique de 3 m. 50 de diamètre sur 2 m. 50 de longueur. Il est armé à l'intérieur de chevilles de bois, distantes de 0 m. 30, d'un diamètre de 0 m. 08 et d'une longueur de 0 m. 20. Le tambour est muni sur sa circonférence de quatre portes ou trous d'homme carrés, fermés par des barres de fer; quatre robinets de décharge sont fixés entre ces portes.

Le tambour peut tourner autour de son axe, placé horizontalement, sur des tourillons creux.

Au-dessus est placé un bac d'une contenance de 4,000 litres destiné à renfermer les solutions tanniques. A chaque extrémité du bac est adapté un tube allant rejoindre le tourillon creux; le liquide peut être introduit par l'ouverture des robinets.

Le courant électrique continu d'une dynamo est amené par des fils à deux piliers sur lesquels deux ressorts de cuivre sont fixés.

Les ressorts frottent sur deux anneaux en cuivre qui entourent complètement le tonneau et auxquels sont reliées les électrodes qui pénètrent à l'intérieur du tambour et en font le tour; celles-ci sont faites de fils ou de lames de cuivre.

L'appareil peut être disposé de manière à permettre de faire circuler le courant électrique d'un tourillon à l'autre, au lieu de le faire cheminer entre les deux anneaux; c'est cette disposition que nous avons vue sur les appareils fonctionnant à Paris. Un cercle de cuivre concentrique au tourillon et cloué sur la base du cylindre peut tourner sur le ressort à balai auquel est attaché le conducteur.

Une série de huit fils de cuivre placés symétriquement autour du cercle vient s'épanouir à l'inté-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

rieur du tambour, suivant les génératrices du cylindre. Autour de l'autre tourillon, même disposition pour l'autre pôle.

Dans l'établissement que nous avons visité, quatre tambours fonctionnent ainsi et tournent au-dessus d'une fosse dans laquelle on fait écouler le jus après chaque opération.

La dynamo employée est du type Gramme-Compound. Un voltmètre et un ampèremètre sont placés sur le circuit : un inverseur permet, toutes les douze heures, de changer le sens du courant, afin d'user également les électrodes; les fils positifs sont oxydés lentement; le remplacement des fils usés après un grand nombre d'opérations se fait du reste très simplement.

Pour procéder au tannage, on désaigne les peaux et on les épile à la chaux comme par l'ancien système; puis elles sont mises dans le tambour avec une solution tannique, faite avec des extraits ou de l'écorce de chêne et marquant 30 à 40 degrés au pèse-tanin, soit 3 à 4 degrés Baumé. Chaque tambour reçoit 500 à 700 kilogrammes de peaux et 1,200 à 1,500 kilogrammes de liquide tannant auquel on ajoute un peu d'essence de térébenthine.

On met le tambour en rotation d'un mouvement pas trop rapide, en même temps qu'on fait passer un courant d'une intensité de 10 ampères et d'une force électromotrice de 70 à 100 volts.

Les peaux sont soumises au mouvement de rotation; les chevilles les empêchent de s'attacher aux parois; arrivées à la partie supérieure d'un diamètre vertical, elles retombent et sont pétries et battues pendant toute la durée de l'opération. La solution s'appauvrissant du tanin qui se fixe sur la peau, il est nécessaire d'ajouter de nouvelles solutions pour remonter le degré du bain.

La rotation et l'électrolyse durent de deux à six jours suivant le genre de peaux à tanner : celles de chèvre et de mouton demandent vingt-quatre heures pour être complètement tannées; les peaux de veau exigent quarante-huit heures; celles de bœuf, vache, cheval, ont besoin d'un séjour de soixante-douze à quatre-vingt-seize heures suivant leur texture.

Pendant l'opération, la température s'élève un peu; elle ne dépasse cependant pas beaucoup 30 degrés centigrades. Comme l'appareil est tout à fait clos, une soupape semble nécessaire pour prévenir les accroissements de pression dans le tambour; une simple bonde en liège assujettie sur une tubulure dans l'axe du tourillon en fait l'office. La pression est, du reste, très faible.

Ainsi, voici une opération qui, sans addition d'acide et avec le concours seulement d'un agent physique qui ne semble avoir d'autre rôle que d'introduire le tanin et de l'assimiler aux peaux, tanne en quatre-vingt-seize heures des gros cuirs de bœuf, lorsqu'il faut de cinq à vingt mois par les anciens procédés.

C'est certainement merveilleux, mais il s'agit maintenant de savoir si les cuirs, ainsi fabriqués, sont d'une aussi bonne qualité que ceux tannés à l'écorce ou même à la flotte; c'est une question qui ne peut être résolue que par le temps et l'usage.

CUIRS POUR SEMELLES.

Lorsque les cuirs forts sont tannés, il ne reste plus qu'une façon à leur faire subir, c'est le battage.

Autrefois, le battage se faisait à la main avec un marteau en cuivre ou, dans les grandes usines, par un marteau à queue mû par une roue à cames; aujourd'hui, il se fait par une machine mue par la vapeur qui permet de battre les cuirs plus ou moins fortement suivant les besoins.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Le battage a pour but de resserrer encore davantage les fibres de la peau tannée, de lui donner plus de fermeté et de rendre plus lisses les surfaces chair et fleur.

La France est, avec la Belgique, la contrée qui produit les plus beaux cuirs forts; Paris avec ses cuirs du pays, Saint-Saëns, Pont-Audemer, Givet avec leurs cuirs étrangers ont des expositions de produits splendides.

Il ne faut pas oublier une exposition de cuirs à la garouille tannés dans le Midi, qui possèdent des qualités sérieuses de résistance, mais qui, par contre, exhalent une odeur bien désagréable.

La Belgique, pour le cuir fort, est certainement, au Champ de Mars, la rivale de la France; toutes les deux les fabriquent aux écorces; les produits sont les mêmes.

Beauraing, Stavelot, Saint-Hubert, exposent des cuirs absolument remarquables.

Nous devons aussi parler de la Suisse, qui a dans ses vitrines des cuirs de tout premier mérite comme qualité.

Les cuirs lissés ou étirés pour semelles se fabriquent généralement avec des peaux de bœuf ou de vache tannées à œuvre, à l'écorce ou à la flotte.

La première des façons, après les avoir fait essorer, au sortir des fosses et les avoir fendus en deux parties, est de les assouplir afin que les parties nerveuses, comme celles naturellement plus creuses, deviennent d'une pâte bien homogène et assez molle pour céder légèrement sous la pression du doigt.

C'est la façon du rebroussage; elle détend les plis, les rides, les poches; sans elle, pas de bonne corroirie; aussi est-elle à cette dernière ce que la passerie est à la tannerie, une préparation.

Le rebroussage se fait : le côté de cuir qu'on veut travailler étendu sur une table, à l'aide d'un outil ayant à peu près la figure d'un huitième de roue, garni de dents sur la circonférence, appelé *marguerite*. Autrefois, et même encore aujourd'hui dans les petites fabriques, on s'en servait à la main, ce qui est extrêmement fatigant; mais dans les usines d'une certaine importance, on a remplacé les bras de l'homme par une machine pour la faire mouvoir.

Après le rebroussage, on butte les chairs, soit à l'étire, soit à la machine, pour les nettoyer des parties étrangères qui auraient été oubliées par le tanneur; ensuite on les imbibe d'eau dans laquelle on a délayé de la farine de seigle, afin de bien coller les filaments qui sans cela se relèveraient lorsque le cuir serait sec; puis on retourne le cuir de façon que la chair soit en contact avec la table et on procède à la mise au vent.

On met au vent avec la querce, dont la friction est plus douce que celle de l'étire. Sous le frottement de cet outil, les bosses s'abattent, le cuir s'étend dans tous les sens et la fleur, qui était remplie de petits plis, devient à peu près unie.

Après une mise en sèche qui doit durer jusqu'au moment où le cuir n'est plus que très légèrement humide, on lui donne la dernière façon, qui est le retenage.

Pour cela, on le met de nouveau sur la table et on lui fait subir un fort coup

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'étire qui achève de serrer les fibres et donne à la fleur le poli qu'elle garde. Il n'y a plus qu'à finir de le sécher.

C'est encore la France qui dans le monde entier tient la tête pour les cuirs lissés. Château-Renault et Tours exposent des cuirs tels qu'on n'en trouve nulle part; le tannage à l'écorce et le lissage de ces contrées sont des modèles de fabrication, et les cuirs qu'on y travaille des modèles pour la qualité.

Il y a lieu pourtant de citer les très excellents produits de Paris, Romans, Montluçon, etc.

La Belgique possède des cuirs lissés superbes, mais malheureusement tannés aux extraits; aussi, malgré l'habileté avec laquelle ils sont faits et le mérite incontesté de leurs fabricants, ils ont le défaut inhérent à ce tannage et ne peuvent occuper la première place que dans ce genre particulier.

Les cuirs lissés, et plus particulièrement ceux exposés par les pays d'outre-mer, pêchent par un excès de fermeté qui les rend cassants, ou un excès de mollesse les rendant trop perméables.

Ces défauts ne tiennent pas entièrement à la direction du travail, mais bien, à notre avis, aux matières tannantes employées dont le tanin est trop acide, et souvent aussi à un tannage trop incomplet.

CUIRS TANNÉS ET CORROYÉS.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, les cuirs tannés à œuvre subissent certaines préparations qui les rendent aptes à être utilisés par les bottiers, cordonniers, bourreliers, selliers, carrossiers, coffretiers, gainiers, relieurs, etc.

L'art de donner les qualités spéciales exigées par les besoins de chacune de ces industries est la corroirie.

Les façons fondamentales de la corroirie, déjà à peu près décrites en parlant du lissage, et que nous appelons ainsi parce qu'elles se retrouvent dans toutes les fabrications de corroirie, sont :

L'essorage des peaux au sortir des fosses, ou la mouille des cuirs lorsqu'ils ont été séchés après le tannage;

L'assouplissement de la peau pour la rendre d'une pâte molle et homogène et la préparer à recevoir les autres façons, ce qui s'obtient, suivant les peaux, par le foulage, le rebroussage ou le crépissage, c'est-à-dire par le foulon ou la marguerite.

Suivant ce qu'on veut faire des cuirs, il est ensuite nécessaire, ou d'enlever seulement par un butage à l'étire les chairs étrangères à la peau, restées après les cuirs, ou de les égaliser par un dérayage au couteau à lames dont le fil est retourné, ou enfin de les refendre à la machine en deux parties nommées l'une *fleur* (côté du poil) et l'autre *chair* ou *croûte*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Après vient le travail de la mise au vent à la querce ou à la machine. Cette façon, qui a pour but d'étendre la peau dans toutes ses parties et de faire disparaître par cette action d'allongement les bosses, les rides et les plis, se fait ou avec très peu d'eau, ou avec beaucoup d'eau :

Avec très peu d'eau pour ne rien faire sortir du cuir et avoir une peau très ferme comme le cuir lissé, ou bien avec beaucoup d'eau pour faire sortir du cuir toutes les matières étrangères, et obtenir des cuirs d'une belle couleur unie, comme le cuir pour sellerie.

Puis vient le retenage, qui se fait à l'étire et a pour but de resserrer les fibres du cuir, de faire disparaître le grain qui existe encore sur la fleur afin de la rendre aussi unie, aussi polie que possible.

Enfin, comme dernière façon, il n'y a plus que le finissage, qui consiste généralement en un grainage ou en un glaçage de la fleur.

En dehors de ces façons qui se font à peu près sur toutes les peaux, mais avec des nuances et des modifications qui varient à l'infini dans la pratique et qui ne sont appréciables que par les gens du métier qui savent ce qu'ils veulent obtenir, certains genres de cuirs, comme les cuirs pour harnais et pour soufflets, demandent à être mis en suif à l'étuve, et tous (le cuir lissé excepté) doivent recevoir une nourriture composée généralement de dégras ou d'huile mélangés ou non de suif.

Cette nourriture doit être appliquée sur le cuir en humeur (humide); en mettant dans cet état le cuir à la sèche, la nourriture pénètre dans le cuir au fur et à mesure qu'il sèche et prend la place de l'eau.

La quantité et le genre de nourriture donnés à un cuir sont en raison de l'usage auquel on le destine. Les veaux pour chaussures doivent être très nourris pour conserver leur moelleux, lorsque, transformés en chaussures, ils supportent la chaleur et la pluie; tandis que les veaux pour cylindres de filatures le sont très peu, tout en étant également très souples.

Nous n'en dirons du reste pas davantage sur l'art de la corroirie, car si nous voulions dépasser les bornes d'un simple aperçu, nous pourrions être entraîné à faire un cours complet qui renfermerait la matière de plusieurs volumes.

CUIRS POUR SELLERIE, BOURRELLERIE, ÉQUIPEMENTS MILITAIRES ET L'INDUSTRIE.

Les cuirs pour la sellerie fine sont pour la plus grande partie tirés de l'Angleterre. Bien que la sellerie de Paris qui les emploie presque tous ne leur reconnaisse pas à l'usage un fond de qualité aussi grand qu'à nos cuirs français, elle les préfère néanmoins pour le moelleux et la couleur qu'ils possèdent.

Il est regrettable que les spécialistes anglais n'aient pas cru devoir prendre part à notre grande fête de l'Exposition; nous aurions pu les apprécier et en faire l'éloge.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les produits français qui pourraient leur être opposés sont les cuirs fabriqués à Pont-Audemer, qui expose des peaux bien tannées, souples, en même temps que très résistantes, admirablement corroyées, avec une fleur entière ou factice d'une belle couleur claire.

Il n'est pas douteux que si les bons fabricants de cette contrée faisaient encore quelques efforts et se décidaient à se conformer au crouponnage et aux épaisseurs de leurs confrères anglais, ils arriveraient à produire une marchandise similaire.

Les cuirs français pour la sellerie ordinaire, la bourrellerie et les équipements militaires sont supérieurs en qualité aux produits étrangers.

Les expositions de Paris, Pont-Audemer, Douai, Caudebec, Toulon, etc., offrent des cuirs remarquables par un excellent tannage et un bon corroyage qui leur donnent la fermeté et la résistance exigées par l'usage fatigant qu'ils auront à supporter.

Une maison d'Amiens expose des croûtes imprimées et gaufrées, en noir, en brun et en mordoré, parfaitement réussies pour présenter l'aspect d'étoffes de velours. Tout à côté, une maison de Paris présente un remarquable assortiment de fleurs refendues, aux couleurs les plus variées, lisses, grainées, gaufrées ou imprimées, à l'usage des articles de chasse et de voyage.

A citer un tanneur de Paris, qui expose des peaux de cochon de toutes nuances et d'une belle réussite pour la sellerie et l'ameublement; et un corroyeur de Douai, qui présente des cuirs pour cardes et pour manchons de filatures, d'une fabrication irréprochable.

La fabrication des cuirs à courroies est largement représentée par les fabriques importantes de Paris, Pont-Audemer et Château-Renault, qui exposent des produits de tout premier mérite. Parmi elles est particulièrement à remarquer une maison de Paris qui présente des cuirs d'une épaisseur considérable, ayant absolument tous les caractères et les qualités d'une fabrication modèle de tannerie et de corroirie.

Citons encore les magnifiques veaux pour filatures et les cuirs pour usines des maisons spéciales de Paris et ceux très réussis de Pont-Audemer.

L'exposition des cuirs à œuvre de la Belgique se présente sous un aspect très favorable; elle est en outre très importante et intéressante au point de vue des procédés de fabrication.

La tannerie en général subit depuis 1878 une crise intense; les affaires, très animées jusqu'à cette époque, ont subi un temps d'arrêt qui se fait encore sentir; aussi dans tous les pays a-t-on fait des efforts considérables pour arriver à une fabrication d'un prix de revient moins élevé.

Dans ces conditions de lutte pour l'existence, la Belgique, poussée par la nécessité, s'est lancée peut-être plus qu'ailleurs dans la voie du tannage aux extraits; elle a eu d'autant plus raison que le résultat lui a été assez favorable pour lui permettre de maintenir et même d'augmenter sa fabrication.

Par cette raison, tous les cuirs à œuvre de la Belgique présentent un caractère iden-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

tique : tannage d'une apparence parfaite et flatteuse à la vue, mais, par contre, fleur épaisse et manque de fermeté.

Dour, Cuseghem, Gand, Péruwels, Soignies, Verviers, exposent des cuirs pour sellerie, bourrellerie, courroies et l'industrie, d'un tannage d'une apparence parfaite et d'une corroirie bien soignée, qui ont l'avantage, paraît-il, de pouvoir être vendus à des prix plus bas que les cuirs similaires à l'écorce de chêne.

Les peaux de morse de Norvège, malgré leur épaisseur énorme, sont d'un tannage parfaitement réussi. La tannerie des cuirs de ce pays est bonne et leurs vitrines renferment des culées et des empeignes de cheval d'une fabrication de tout premier mérite.

Il nous reste encore à citer trois industriels d'Espagne, d'Italie et des États-Unis de l'Amérique du Nord, qui exposent des cuirs à la façon de Cordoue qui sont de toute beauté.

VEAUX BLANCS ET CIRÉS.

Les produits français soumis à l'appréciation du jury peuvent être divisés en deux catégories :

La première est celle du veau fin, destiné aux chaussures de ville et de luxe, c'est-à-dire le veau blanc et ciré dans les poids moyens et légers qui, en dehors de ceux employés dans notre contrée, s'exportent à peu près dans tous les pays du monde.

Le veau fin continue à être supérieurement fabriqué dans les usines de Millau, Paris, Annonay, Montpellier et Lyon.

La deuxième est celle du veau lourd, qui se consomme en grande partie en France et s'exporte cependant beaucoup à l'étranger, notamment en Angleterre.

Ce veau, malgré sa bonne fabrication, étant par l'âge de la bête d'un grain naturellement moins fin que le précédent, ne présente pas et ne peut pas présenter un finissage d'une perfection aussi grande.

L'examen de ces peaux a confirmé l'excellence de la tannerie française. L'écorce employée est généralement celle du chêne vert. Leur couleur est franche et régulière, ce qui est la preuve d'un travail de rivière bien mené. La tranche est serrée, sans être cassante; le cuir a de l'âme.

Toutes les opérations de corroirie sont soigneusement exécutées, la souplesse et le moelleux sont parfaits, le finissage ne laisse rien à désirer.

Nous pouvons certainement placer les fabricants français de veaux blancs et cirés au premier rang; ils sont en progrès incontestable depuis 1878.

Les expositions de l'Italie, de l'Espagne, de la République Argentine, de l'Uruguay et des États-Unis du Nord de l'Amérique prouvent que de sérieux efforts sont faits dans ces pays, assez puissamment protégés par des droits de douane pour favoriser l'essor de leur fabrication intérieure et arriver à avoir de moins en moins à s'adresser aux fabriques françaises.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les veaux de la fabrication des États-Unis de l'Amérique du Nord, examinés par le jury, manquent totalement de souplesse; ils ne sont pas soignés et la finesse qu'ils paraissent avoir est factice, car elle est le résultat d'un finissage qu'on peut appeler *à l'enduit*. La façon beaucoup trop large dont ils ont été débordés ne nous a pas permis de voir s'ils étaient bien francs dans les flancs.

Néanmoins il est indiscutable que ce pays, comme les autres précités, est également en progrès depuis 1878.

La Suisse est certainement, avec la France, le pays qui fabrique le mieux le veau blanc et ciré. Lausanne, en effet, présente des produits qui ne le cèdent en rien à ceux des premières maisons françaises et par le tannage, qui est parfait, et par la finesse extrême de la fleur et du grain.

CUIRS VERNIS.

L'art de vernir les cuirs a pris naissance en Angleterre en 1780, et fut introduit en France en 1801 par M. Plummer, qui installa à Pont-Audemer une fabrique de cuirs vernis pour la carrosserie et la sellerie.

Plus tard, MM. Nys et Longagne, de Paris, après de très longs essais, parvinrent à donner aux cuirs pour chaussures, jusque-là très mal réussis, les qualités de solidité et de souplesse qui leur étaient indispensables. Ce résultat amena une révolution complète dans la chaussure de luxe, et l'Angleterre devint alors notre tributaire.

Le vernis donne à la peau une imperméabilité et un brillant qui le font rechercher par la carrosserie, la sellerie et la chaussure.

Les cuirs vernis, pour être de bonne qualité, doivent être souples, résistants, d'un beau noir bien brillant, se prêter à tous les mouvements des chaussures et des capotes de voitures, sans se casser ni même gercer, enfin ne pas coller.

Aussi est-ce une fabrication très difficile, dont la réussite dépend autant des façons bien faites de tannage, de corroirie et de vernissage que de l'emploi d'un bon vernis.

La composition du vernis varie à l'infini, car presque chaque fabricant de ces peaux possède ou croit posséder une méthode secrète pour le produire.

Les peaux employées dans cette fabrication sont des peaux d'un très bon tannage, généralement refendues en tripes, à qui on fait d'abord subir toutes les façons de la corroirie.

Le vernissage se décompose en trois phases bien distinctes, qui sont : l'apprêtage, le vernissage, le séchage.

L'apprêtage a pour but de boucher toutes les petites défectuosités de la peau et d'unir la superficie par des ponçages successifs.

Pour boucher ou garnir la superficie du cuir, on emploie un apprêt dont la base est l'huile de lin dans laquelle on incorpore des matières pulvérulentes, telles que du

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

blanc de Meudon, des ocres et du noir de fumée, qu'on fait cuire jusqu'à consistance sirupeuse.

Après trois couches données à un intervalle de temps qui permet de les faire sécher soit à l'air, soit dans une étuve chauffée à 20 degrés, on polit la superficie à la pierre ponce, puis on donne encore plusieurs couches d'apprêt jusqu'au point où le cuir est assez garni pour que le vernis ne puisse pas pénétrer trop avant dans la peau, et on ponce encore après séchage.

Enfin on donne avec un pinceau appelé *queue de morue* trois couches successives d'un apprêt dit *en second* dans lequel il n'entre plus d'ocre ni de craie, mais dans lequel on ajoute du noir d'ivoire bien fin qu'on délaye avec de l'essence de térébenthine afin de faire un fond de cuir bien noir, uni, glacé, liant et souple.

Chacune de ces couches est séchée à l'étuve, et après un dernier ponçage fait avec de la ponce réduite en poudre impalpable et un tampon de laine, on procède au vernissage.

Les vernis qu'on applique sur les cuirs sont des mélanges d'huile de lin cuite, de bleu de Prusse, de noir de fumée et de gomme laque; on en étend avec la queue de morue successivement trois couches sur la superficie apprêtée, et enfin on fait sécher dans une étuve chauffée à 50 degrés.

La fabrication française des cuirs vernis lisses et grainés pour la carrosserie, la sellerie et la chaussure est généralement bien représentée.

Cette industrie fait plus que de se maintenir, elle progresse.

Nous remarquons tout particulièrement les vaches vernies grainées pour la capote et la garniture; les cuirs vernis destinés à la fabrication du garde-crotte, puis enfin la vache vernie grainée pour la chaussure.

Les vaches pour capote d'un grain très sorti, d'une force régulière, réunissent bien les qualités réclamées par la carrosserie.

Celles pour garnitures, excessivement minces, faites en noir et en couleur sont d'un grain très fin, d'une grande souplesse et peuvent s'employer aussi bien que le maroquin.

Le cuir verni pour garde-crotte très plein et extraordinairement brillant paraît promettre toutes les qualités recherchées et exigées.

La vache vernie grainée pour chaussures, très bien faite par certaines maisons, est d'une souplesse extrême, d'un grain régulier, perlé et cependant très saillant; elle ne peut certainement qu'attirer l'attention de tous ceux qui s'occupent de l'industrie si importante de la chaussure.

D'autres articles se font encore en vernis; le cuir fort et la croûte vernie pour sellerie, le cheval et la croûte pour galoches, socques et brides à sabots, le veau de différentes forces pour garde-crotte, ceintures, ceinturons, etc.

En résumé, cette fabrication, aujourd'hui très importante, peut, pour la beauté et la qualité, lutter victorieusement contre les produits similaires étrangers.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Les rares expositions étrangères ont aussi fait de grands progrès, sans cependant approcher de la fabrication française.

Quelques-unes sont encore à la période des premiers tâtonnements, d'autres approchent plus près du but cherché et certaines enfin, comme celles de la Belgique, nous montrent des cuirs vernis lisses d'une belle fabrication.

Les petits veaux français pour la chaussure fine sont très bien représentés; ils sont superbes; aussi constatons-nous avec plaisir que, sous le rapport de la tannerie, de la corroirie et du vernis, ils peuvent lutter avantageusement avec l'article allemand que nous connaissons depuis longtemps, mais que nous n'avons pu apprécier à nouveau à cette Exposition.

MAROQUINERIE.

Cette fabrication est bien certainement la plus difficile et la plus intéressante de toute l'industrie des cuirs; elle est, comme le vernis, un article de luxe, et elle exige non seulement des connaissances parfaites de la fabrication, mais encore des études chimiques très étendues pour la préparation et l'application des couleurs.

Le maroquin proprement dit ne se fabrique qu'avec des peaux de chèvre et de bouc. Les peaux de veau et de mouton préparées de la même façon ne sont que des peaux maroquinées.

Dans les temps anciens, le maroquin ne se fabriquait que dans les pays du Levant. Il paraît cependant certain qu'il y a près de trois siècles on préparait en France des peaux de couleur; mais elles étaient si peu réussies, que les peaux étrangères étaient seules estimées et recherchées.

Aussi, ce ne fut réellement qu'à la fin du siècle dernier que la première fabrique de maroquins fût installée par M. Fauler (aujourd'hui Petitpont et C^ie^), à Choisy-le-Roi. Il réussit à faire des maroquins rouges si supérieurs à tous les autres par leur beauté et l'éclat de leur couleur, qu'ils eurent immédiatement une grande vogue à l'étranger et ne furent plus connus que sous le nom de *maroquins de Choisy*.

On opère généralement l'ébourrage par la chaux et, cette façon faite, on enlève avec un grand soin par un foulage à grande eau toute la chaux qui est restée dans la peau et qui serait encore bien plus nuisible dans ce genre de fabrication que dans les autres.

Les peaux sont ensuite mises dans un confit de son à raison de 200 grammes de son par peau; sous l'empire de l'acide lactique, elles se gonflent uniformément.

Les peaux destinées à recevoir la teinture rouge sont quelquefois teintes avant d'être tannées, mais cette manière de faire, depuis la découverte de nouveaux colorants facilement applicables, tend à disparaître.

Voici néanmoins comment on opère :

On plie les peaux en deux, chair contre chair, on les plonge pendant un quart

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

d'heure dans un mordant de chlorure d'étain suffisamment étendu d'eau. On les retire, on les tord et on les façonne au chevalet pour faire disparaître les plis et expulser l'excès du mordant.

Puis, après avoir préparé la teinture en ajoutant dans une chaudière remplie d'eau de l'alun, de la crème de tartre et 400 grammes de cochenille par douze peaux, on porte le tout à l'ébullition pendant quelques instants; on retire, on filtre et on divise le contenu de la chaudière en deux bains.

On met alors les peaux dans le premier bain pendant une demi-heure, ensuite pendant une seconde demi-heure dans le second bain, en ayant soin de les agiter chaque fois; on rince et on les tanne.

Le tannage se fait d'une façon toute spéciale : on découd une partie du sac formé par les chairs réunies, on y introduit la quantité nécessaire de sumac pour le tannage, on insuffle après de l'air pour faire gonfler le sac et on referme vivement l'ouverture.

On jette les sacs ainsi ballonnés dans une grande cuve remplie d'eau et de sumac, on les agite pendant quatre à six heures; on les lève et on les remet dans une seconde cuve renfermant encore de l'eau et du sumac, on les agite de temps en temps jusqu'au moment où le tannage est achevé, ce qui demande de vingt-quatre à trente-six heures.

On rince ensuite les peaux, on les foule au tonneau, on les ébutte au moyen d'une machine à lisser et on les passe au palisson.

Les peaux qui ne sont pas destinées à être teintes en rouge sont tannées au sumac avant la teinture.

Aujourd'hui cependant on tanne presque toujours les peaux sans les coudre dans des foulons mus par la vapeur, dans lesquels on met de l'eau et 100 kilogrammes de sumac par cent peaux. Ce tannage n'exige pas plus de vingt-quatre à trente-six heures.

Après la teinture, les peaux sont essorées en les faisant passer entre deux cylindres, puis mises au foulon pour bien les laver et enlever le colorant non fixé.

On étend ensuite sur les peaux une légère couche d'huile de lin, on les met en pile fleur sur fleur pendant quelques heures et on les porte à la sèche.

Lorsque les peaux sont encore en humeur, on les draye afin de les égaliser; puis on passe sur la fleur une composition qui a pour but de l'adoucir et de faire monter plus facilement le lustre au lissage, et sur la chair un encollage d'un composé d'une décoction épaisse de graines de lin additionnée de glycérine, qui donne du corps à la peau.

Enfin on passe les peaux à la machine à lisser pour glacer la fleur et énerver les fibres trop fermes, afin que, possédant une souplesse bien homogène dans toutes les parties de la peau, on puisse facilement faire monter le grain d'une manière uniforme; cette dernière façon se fait à l'aide d'une paumelle à dents fines et se termine avec une paumelle garnie de liège.

La France, pour cet article tout de luxe et de goût, brille d'une façon toute parti-

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

culière dans la classe 47 du palais, non par le nombre des exposants, mais par la qualité et la beauté des produits exposés.

Deux maisons surtout, dont l'une a sa fabrique à Choisy-le-Roi et l'autre à Saint-Denis, maintiennent hautement la grande réputation que cette branche de notre industrie des cuirs a su acquérir dans le monde entier.

Les peaux renfermées dans leurs vitrines sont d'une délicatesse inouïe de nuance et de coloration.

A citer aussi la Belgique, qui possède une très belle exposition de cette fabrication.

CUIRS DE RUSSIE.

C'est avec intention que nous n'avons pas parlé des cuirs de Russie. Le tannage de ces cuirs particuliers est si différent de ceux employés dans les autres pays, qu'il n'y a pas de comparaison à faire.

Le cuir de Russie, appelé *youfte*, qui généralement est teint en rouge et qui répand une odeur aromatique si estimée dans les ouvrages de maroquinerie, a le double avantage de ne pas moisir et d'être inattaquable par les insectes.

On travaille les peaux de rivière à la manière ordinaire et on les fait ensuite gonfler dans un bain dans lequel on a délayé une pâte de farine de seigle dont on a obtenu la fermentation par de la levure.

On les met ensuite tremper pendant quinze jours dans des passements renfermant des jus faibles d'écorce de saule ou de bouleau.

Au sortir de ces passements, on les plonge pendant huit jours dans des cuves renfermant des jus plus forts de ces mêmes écorces, puis encore pendant huit jours dans des jus aussi concentrés que possible, en ayant soin, pendant ces diverses opérations, de les lever deux fois par jour.

Les peaux sont alors suffisamment tannées; il ne reste plus qu'à les nourrir à l'huile de bouleau, qui ajoute encore à l'odeur aromatique que leur a donnée le tannage, à les fouler, à les étirer et enfin à les teindre.

La colossale fabrique qui inonde le monde entier de ce produit spécial a son siège à Saint-Pétersbourg et une très belle exposition au Champ de Mars; nous n'avons pas à en dire plus; tout le monde le connaît et l'apprécie, puisque tout le monde en a eu ou en possède des échantillons sous formes de porte-monnaie, portefeuilles, etc.

C'est le plus bel éloge que nous puissions faire de ces peaux fabriquées seulement pour un usage tout à fait spécial.

Nous avons encore remarqué des empeignes de cheval, admirablement fabriquées, aussi souples que des gants, et des peaux chamoisées par une maison de Moscou, si remarquablement travaillées, qu'elles présentent à la vue tous les caractères d'étoffes soyeuses.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Quant aux gros cuirs pour semelles, pour équipements, pour sellerie et pour courroies, ils manquent généralement d'un peu et quelquefois de beaucoup de tannage; mais ils paraissent posséder d'assez bonnes qualités de résistance à l'usage.

Nous pouvons citer en première ligne la très importante fabrique d'équipements militaires DE KAZAN, à Saint-Pétersbourg, qui expose de beaux et bons produits, ainsi qu'une autre très forte maison de Saint-Pétersbourg qui présente des cuirs à semelles et des cuirs à courroies d'une bonne fabrication.

MÉGISSERIE.

La mégisserie est l'art d'apprêter les peaux en blanc pour les rendre propres à divers usages, tels que la ganterie, la chaussure, etc.

La mégisserie prépare également les peaux de toute espèce qui doivent conserver leur poil ou leur laine pour les tapis, les housses, les fourrures.

L'art de la mégisserie a pour objet la saponification et l'extraction de la graisse et du mucus remplissant les interstices du tissu cellulaire et le remplacement de ces matières par un corps onctueux qui, pour le chamoiseur, est une substance grasse, et pour le mégisseur, une pâte nommée *habillage*, composée de jaunes d'œufs, de farine, de sel et d'alun.

L'ébourrage des peaux s'obtient par plusieurs moyens, l'emploi de la chaux, de l'orpin, de l'échauffe et de divers produits chimiques.

Quant aux peaux devant conserver leur poil, un léger bain d'alun suffit pour arrêter la fermentation des tissus, et l'habillage se fait simplement à l'alun et au sel additionné de parin ou de farine.

Selon toute apparence, l'art de travailler les peaux en mégie a pris naissance en France; mais ce n'est que de 1407 que datent les statuts proprement dits de la communauté des mégissiers, statuts qui furent confirmés par François Ier et Henri IV.

Dans le principe, les peaux employées par la mégisserie étaient les plus fines et les plus douces par la nature, telles que celles d'agneau et de chevreau. Plus tard, le mouton est entré pour une large part dans cette fabrication; aujourd'hui, il faut ajouter à ces trois sortes les chevrettes et les veaux qui sont spécialement apprêtés pour la chaussure de luxe et destinés au mat, au glacé et au doré.

On mégisse également les peaux de poulain provenant de Russie, et de kanguroo d'Australie, mais en proportion très minime.

Les Anglais fabriquent en assez grande quantité un article de petits veaux de Courlande destinés à une ganterie spéciale, à l'usage principalement des cochers.

Au milieu du siècle dernier, il ne se fabriquait pas plus de 3 à 4 millions de peaux en mégie; mais aujourd'hui cette industrie, surtout dans notre pays, a pris un essor considérable, et nous ne croyons pas être au-dessous de la vérité en disant que la

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

valeur des peaux mégissées par an en Europe atteint à peu près le chiffre de 200 millions, dont la moitié au moins est préparée en France, soit environ pour :

Chevreaux et agneaux pour ganterie	35 millions.
Veaux pour chaussures	15
Chevrettes pour chaussures	25
Moutons pour chaussures	25

La mégisserie tire ses matières premières à peu près de toutes les contrées, mais principalement :

Les peaux de veau, de France, d'Allemagne, d'Autriche et de Russie;

Les peaux de chevreau, de France, d'Italie, d'Espagne, d'Allemagne, de Suisse, de la Plata et des Indes;

Les peaux d'agneau, de France, d'Italie, d'Espagne, de Russie et d'Autriche;

Les peaux de chevrette, de Turquie, de Russie, d'Allemagne, d'Algérie, d'Asie, d'Espagne, de Belgique et de Hollande;

Les peaux de mouton, de France, de Russie, d'Espagne, d'Algérie, de la Plata et d'Australie.

Le Chili, le Brésil, le Mexique et le Pérou fournissent également à la France des peaux brutes de chevreau, de chevrette et de mouton, mais en petite quantité.

En France, les peaux mégies se fabriquent dans les villes suivantes :

Les veaux mégissés destinés au noir mat, pour la chaussure, se fabriquent presque exclusivement à Paris (mégisserie et teinture);

Les chevrettes apprêtées pour le mat, le glacé et le doré se mégissent au moins pour les neuf dixièmes à Paris, l'autre dixième à Annonay; mais elles sont toutes teintes à Paris;

Les moutons, qui se mégissent surtout pour la chaussure en mat, se fabriquent à Paris, Grenoble et Amboise; mais ils sont tous teints à Paris;

Les chevreaux pour ganterie se travaillent principalement à Annonay; mais Paris, Chaumont et Grenoble en font aussi des quantités très importantes;

Les agneaux pour ganterie sont mégissés à Saint-Junien, Annonay, Paris et Romans.

Parmi les pays étrangers :

L'Allemagne fabrique le veau, le chevreau, le mouton et la chevrette;

L'Autriche, le mouton et l'agneau;

L'Italie, le mouton et l'agneau;

La Belgique, le chevreau et l'agneau;

Les États-Unis, le veau, le mouton, la chevrette et le chevreau.

Au Champ de Mars, la mégisserie n'est à peu près représentée que par la France, qui tient du reste la tête de cette industrie dans le monde entier et qui exporte ses produits dans tout l'univers.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Paris, Saint-Junien, Chaumont, Grenoble, Annonay, Graulhet, Croix ont des expositions splendides.

CHAMOISERIE.

La chamoiserie est l'art de donner une très grande souplesse aux peaux tout en leur conservant une grande solidité et en les rendant imputrescibles. Une des qualités précieuses de cette peau est de ne pouvoir, comme les cuirs tannés, s'échauffer en pile par un long séjour en magasin.

Cette fabrication emploie les peaux de bœuf et de vache pour les transformer en cuirs convenables aux équipements militaires, ou des peaux de mouton, de chèvre, de cerf, de daim, qui sont ensuite utilisées chez les gainiers, les relieurs, les culottiers, etc.

Les opérations préparatoires se font comme dans la mégisserie jusqu'au moment où les peaux sortent des confits.

Elles subissent alors une opération appelée *effleurage*, qui consiste, pour certaines peaux, à enlever l'épiderme de la fleur avec un outil peu tranchant.

Les peaux sont ensuite mises tremper un certain temps. Après, on les suspend à une traverse de bois et, avec une tige en fer nommée *bille*, on les tord jusqu'au moment où elles sont bien essorées.

Dans cet état, on les étend sur une table; puis, à l'aide des doigts, on projette de l'huile de poisson sur la fleur, et on recommence jusqu'au moment où elle est entièrement humectée. On plie alors les peaux en quatre; on les forme en manchons et on les soumet dans une auge à l'action d'un moulin à pilon.

Le pilon ne se meut pas perpendiculairement, mais vient frapper le cuir sous un angle de 45 degrés. La tête du pilon est taillée en redans, de façon à avoir une action plus grande sur la peau.

Les peaux reçoivent le choc de ce pilon pendant une durée d'une heure et demie à trois heures, suivant leur épaisseur, puis on les étend sur une corde pendant un certain temps, ce qui s'appelle *donner un vent*. On met de nouveau de l'huile, on foule et on donne un second vent; suivant la force du cuir, ces opérations doivent se renouveler de trois à douze fois.

Elles doivent être faites avec beaucoup d'attention, car les peaux pourraient se vitrer dans certaines parties, c'est-à-dire se convertir en parchemin au lieu d'arriver, ce qui est le but cherché, à faire pénétrer l'huile d'une manière uniforme dans les peaux.

On les met ensuite chauffer dans une étuve montée à 25 degrés de chaleur jusqu'au moment où elles prennent une teinte jaune; on leur donne alors, sur le chevalet, une façon avec un couteau émoussé pour enlever le reste de l'épiderme. Cette façon s'appelle *remaillage*.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Après le remaillage, on jette les peaux dans une cuve d'eau chaude et on les tord à la bille; le liquide qui s'échappe est du moellon.

Dans cet état, on les met dans une lessive de potasse à 2 degrés Baumé et chauffée à 35 degrés. Après une heure de séjour, on les retire et on les tord.

On traite le résidu qui s'écoule des peaux par l'acide sulfurique, qui sépare la partie huileuse de la solution alcaline. Cette huile est connue sous le nom de *dégras* et est utilisée en corroirie pour la nourriture des cuirs.

Enfin les peaux sont séchées et ouvertes au palisson lorsqu'il est nécessaire de leur donner une grande souplesse.

Bien que la chamoiserie ne fabrique plus aujourd'hui, comme autrefois, des quantités de peaux aussi considérables pour l'équipement militaire, cette spécialité des grosses peaux dites *buffles* était très bien représentée par deux importantes maisons de Villeneuve-sur-Yonne et de Saint-Denis-le-Ferment qui ont montré au jury des cuirs d'une réussite parfaite et qui présentent toutes les qualités exigées pour cet emploi.

Chambéry et Paris exposaient des peaux admirablement traitées, et nous pouvons aussi citer les belles peaux d'une fabrique de Barcelone (Espagne).

Nous devons ajouter, bien que nous en ayons déjà parlé, que l'exposition qui a le plus attiré notre attention est celle d'un fabricant de Moscou, qui nous a soumis des peaux d'une perfection rare.

CUIRS HONGROYÉS.

Dans ce cuir, on remplace le tan par du chlorure d'aluminium obtenu par la réaction du sel marin sur l'alun, et on graisse le cuir en y introduisant une certaine quantité de suif chaud.

Le chlorure d'aluminium conserve la matière animale sans altérer le tissu, et le suif lui donne la souplesse voulue pour le rendre propre aux ouvrages de bourrellerie et de sellerie.

C'est à l'initiative de Sully que l'on doit l'introduction en France de cette industrie.

Le cuir dit *de Hongrie* se prépare avec une grande rapidité : deux mois à peine suffisent pour exécuter ce travail.

On peut fabriquer toutes les peaux par ce procédé; mais, en France, on ne traite que les peaux de bœuf, de vache, de cheval et de veau.

L'art du hongroyage est des plus simples et presque à la portée de tout le monde; aussi, en raison du peu de difficultés qu'elle présente, cette industrie n'est représentée à l'Exposition que par quelques maisons françaises et étrangères qui ont soumis au jury des produits généralement bien travaillés.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

PARCHEMINS.

Le parchemin est d'une invention très ancienne, puisque, d'après Hérodote, les Grecs écrivaient sur des peaux de mouton dépouillées de leur laine.

Cette industrie a perdu, aujourd'hui, beaucoup de son importance et est presque entièrement remplacée par de beaux papiers très forts, qui cependant ne peuvent résister comme lui à la destruction du temps.

Le parchemin se fait par un procédé très simple : les peaux sont ébourrées à la chaux comme pour les peaux mégissées, et on les expose à l'air sur des cadres.

Avant qu'elles soient sèches, on les écharne avec un outil nommé *pistolet* pour enlever d'abord les lambeaux de chair et de graisse, ensuite de minces pellicules de peau. Cette opération exige beaucoup de soin.

Après, avec le même instrument, mais avec le côté arrondi, on presse fortement la fleur de haut en bas pour bien la purger de la chaux qui a pu rester dans la peau.

Le parchemin commun est alors fabriqué, il ne reste plus qu'à le faire sécher.

Pour les parchemins fins, il n'y a qu'une partie de la fabrication de faite.

Avant que la peau soit sèche à fond, on la saupoudre de pierre ponce pulvérisée, et avec une pierre ponce entière, bien lisse, on frotte la chair et la fleur, puis, après l'avoir fait sécher, au moyen d'un fer à raturer, on enlève les taches superficielles, les fortes inégalités et la graisse qui se trouvent sur les deux côtés; ensuite on ponce encore de façon à faire partir les petites inégalités et les parties éraillées. C'est du soin apporté à ce dernier ponçage que dépend en partie la beauté de la peau.

Il ne reste plus qu'à l'apprêter, ce qui se fait en passant sur la fleur une couche de gélatine mélangée de colle d'amidon.

Le parchemin se fait avec les peaux de mouton, de brebis et d'agneau. Il est destiné à l'impression des actes et des titres de valeur, à la reliure et à recouvrir des caisses de tambour.

Le beau parchemin doit être blanc, fin, bien uni et bien dégraissé; il ne doit être ni troué ni taché.

Le vélin se fait avec des peaux de veau. Le vélin n'est qu'une superbe qualité de parchemin qui doit être bien blanc, élastique, ferme et plus uni que le parchemin. Il est très recherché par les dessinateurs et pour les livres d'église de grand prix; on fait encore avec de magnifiques gravures.

Un seul fabricant de Paris représentait cette industrie à l'Exposition; il avait dans sa vitrine de beaux et superbes parchemins blancs et de couleur.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

APPRÉCIATIONS DU JURY DES RÉCOMPENSES.

HORS CONCOURS.

MM. Brousnitzine et fils, tanneurs et corroyeurs, à Saint-Pétersbourg (Russie).

(Membres du jury.)

Fabrication très importante de cuirs pour semelles et pour courroies; présentent des cuirs d'une bonne fabrication.

Diplômes d'honneur, Amsterdam, 1884, et Anvers, 1885; médaille d'or, Paris, 1878.

MM. Corbeau, Gruel et Feret, tanneurs et corroyeurs, à Pont-Audemer (France).

(M. Corbeau, membre du jury.)

Exposent des cuirs noirs et jaunes pour sellerie, des cuirs vernis et des cuirs pour courroies d'une fabrication absolument supérieure. Maison fondée en 1795.

Médaille d'honneur, Paris, 1855; médaille d'or, Paris, 1867; grande médaille de progrès, Vienne, 1873; rappel de médaille d'or, Paris, 1878; diplôme d'honneur, Anvers, 1883.

M. Ach. Denant, tanneur, corroyeur et fabricant de cuirs vernis, à la Briche-Saint-Denis (France).

(Membre du jury.)

Grande manufacture de cuirs vernis. Expose de très beaux et bons vernis pour sellerie, carrosserie et chaussure.

Membre du jury, hors concours, Barcelone, 1888.

M. J.-H. Dufort, mégissier, à Paris (France).

(Membre et secrétaire du jury.)

La plus grande manufacture de veaux et de chevreaux mégis de la France. Expose des produits d'une beauté remarquable. Cette industrie est redevable, à l'intelligence et aux travaux de M. Dufort, de l'importance qu'elle a prise en France.

Médaille d'argent, Paris, 1867; médaille d'or, Paris, 1878.

MM. C. Floquet et fils, maroquiniers, mégissiers et chamoiseurs, à Saint-Denis (France).

(M. C. Floquet, membre du jury.)

Exposent dans ces trois genres de fabrication des peaux d'un travail remarquable et d'une coloration finement nuancée; leurs peaux imprimées et gaufrées sont d'une réussite parfaite. Supériorité incontestable et fabrication très importante.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Médaille d'argent, Paris, 1867; médaille de progrès, Vienne, 1873; médaille d'or, Paris, 1878; diplôme d'honneur, Anvers, 1885; décoré de la Légion d'honneur.

MM. Masurel et Caen, tanneurs et mégissiers, à Croix (France).

(M. Masurel, membre du jury de la classe 44.)

Exposition remarquable de peaux de mouton tannées et de peaux de mouton avec laine mégissées. Cette maison, très grande importatrice de peaux de mouton en laine de l'Amérique et de l'Australie, non seulement les transforme, mais encore est acheteur de la presque totalité des produits de la fabrication de Graulhet à laquelle elle fournit les peaux brutes.

Membre du jury, Barcelone, 1888.

M. Eug. Pinault, tanneur et corroyeur, à Rennes (France).

(Membre du jury.)

Fabrique importante de cuirs forts, de cuirs lissés pour semelles et de cuirs pour équipements militaires; produits très estimés.

MM. Poullain frères (Ch. Poullain-Beurier, successeur), tanneurs et corroyeurs, à Paris (France).

(M. Ch. Poullain, membre et rapporteur général du jury.)

Maison fondée en 1807, et depuis, dans la même famille, la première qui se soit livrée à la spécialité des cuirs pour courroies, des veaux pour filatures et des cuirs pour lithographie, cardes et usines, qu'elle expose encore en 1889.

Les cuirs et bandes pour courroies qu'elle présente sont d'un tannage et d'un corroyage sans égal et d'une supériorité incontestable; le grain en est serré et d'une couleur bien uniforme, la fleur très mince et d'une belle couleur bien nette, ce qui indique la qualité du cuir. Les veaux pour cylindres et les cuirs pour lithographie sont, en tous points, remarquables. Tous ces produits spéciaux sont irréprochables et les seuls de ce genre qui méritent ce qualificatif.

Médaille de bronze, Paris, 1855; médaille d'argent, Paris, 1867; médaille d'or, Paris, 1878.

MM. Prévot-Carrière et fils, tanneurs et corroyeurs, à Millau (France).

(M. J. Prévot, membre du jury de la classe 43.)

Exposent des veaux parés, blancs, cirés, satinés, d'une fabrication incontestablement supérieure.

Médaille d'honneur, Londres, 1862; médaille de progrès, Vienne, 1873; diplôme de mérite, Melbourne, 1881; médaille d'or, Anvers, 1885; hors concours, Paris, 1878.

Société française de tannage, à Saint-Rémy-lès-Chevreuse (France).

(M. Gobron, directeur, membre du jury de la classe 39.)

Expose des cuirs et peaux tannés par le procédé Worms et Balé. Le jury n'a pu se prononcer sur la valeur de ces produits fabriqués par un procédé trop nouveau pour qu'on ait pu en apprécier la qualité à l'usage; ce nouveau procédé n'en a pas moins attiré l'attention sérieuse du jury.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Gustave Solanet, *tanneur et corroyeur,* à Millau (France).

(Membre du jury.)

Fabrique importante de veaux cirés légers d'une fabrication très supérieure qui aurait pu prétendre aux plus hautes récompenses.

Hors concours, Barcelone, 1888.

M. Verboekhoven, *tanneur, corroyeur et fabricant de cuirs vernis,* à Bruxelles (Belgique).

(Membre et vice-président du jury.)

Expose des cuirs et veaux vernis noirs et de couleur d'une très bonne et très belle fabrication.

Membre du jury : à Vienne, 1873; à Paris, 1878; à Anvers, 1885; chevalier de la Légion d'honneur.

GRANDS PRIX.

MM. Basset *et fils, chevreaux noirs, glacés, mats et dorés pour la chaussure,* à Paris.

Maison fondée en 1868; produits remarquables; a fait faire de grands progrès à cette fabrication.

Est le premier qui ait commencé à donner à la fabrication des chevreaux une extension assez considérable pour lui permettre de devenir une branche importante de la fabrication des cuirs.

Médaille d'or, Vienne, 1873; médaille d'or, 1876, Philadelphie; médaille d'or, Paris, 1878; médaille d'or, Melbourne, 1880; diplôme d'honneur, Amsterdam, 1883; médaille d'or, Anvers, 1885; chevalier de la Légion d'honneur.

MM. Baugnies *frères, tanneurs-corroyeurs,* à Péruwelz (Belgique).

Maison fondée en 1796, dans la même famille depuis cette époque; très importante; beaux produits dans le tannage desquels les extraits de tannin entrent en grande quantité.

Membre du jury, Anvers, 1885.

M. Biot-Caigne (*Olivier*), *tanneur de cuirs forts,* à Beauraing (Belgique).

Tannage de tout premier mérite à l'écorce de chêne pur; supériorité incontestable.

Médaille d'or, Amsterdam, 1883; diplôme d'honneur, Anvers, 1885.

MM. Combe *et* Oriol, *mégissiers et teinturiers en peaux,* à Paris.

Cette maison, qui occupe 1,200 ouvriers et fabrique des chèvres pour un chiffre de 12 millions, est la plus importante qui existe dans le monde entier; c'est à ses efforts et à ses améliorations continuels que cet article doit d'avoir acquis une aussi grande extension à l'étranger, qui ne peut arriver à lui faire concurrence. Fabrication tout à fait supérieure.

Médailles d'or : Anvers, 1885; Melbourne, 1888; diplôme d'honneur, Barcelone, 1888.

MM. Victor de Corneillan *et C^ie^, tanneurs et corroyeurs,* à Millau (France).

Très ancienne et importante maison de veaux blancs et cirés, fondée en 1795 par le grand-père du propriétaire actuel. Représente par son ancienneté la fabrication très supérieure des veaux dits *de*

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Millau; aussi le jury, en récompensant cette maison d'une manière aussi élevée, a-t-il entendu récompenser la fabrication de cette ville.

Médaille de bronze, Paris, 1867; médaille d'argent, Paris, 1878.

MM. Donau et fils, tanneurs, à Givet (France).

Ancienne maison fondée en 1733; quatre générations se sont succédé dans cette fabrique depuis sa fondation. Très importante usine; produits supérieurs en cuirs forts étrangers.

Médailles d'or : Paris, 1855, 1867, 1878.

M. Durand (Achille), tanneur, à Paris.

Grande industrie; ancienne maison fondée en 1835, par M. Durand père.

Cuirs forts de pays de tout premier mérite et si estimés qu'ils obtiennent un prix supérieur aux autres.

Médailles d'or : Paris, 1830, 1844, 1849; *Prize medal :* Londres, 1851, 1862; médailles d'or : Paris, 1855, 1867, 1878.

M. Lebermuth et Cie (J.), tanneurs et corroyeurs, à Bruxelles (Belgique).

Importance considérable. Fabrication supérieure de peaux de veau et de chèvre.

Médaille d'argent, Paris, 1878; depuis, grandes récompenses à toutes les expositions.

MM. Leven frères et fils, tanneurs, corroyeurs et fabricants de veaux vernis, à Paris.

Très grande industrie, grande exportation, exposent des veaux cirés et vernis d'une fabrication très remarquable, et aussi des échantillons de cuirs à empeignes ou cheval corroyé; ce genre de produit a été jusqu'à ce jour le monopole de la Russie et du Danemark.

Médaille d'or : Paris, 1878; chevalier de la Légion d'honneur.

M. Mercier (J.-J.), tanneur et corroyeur, à Lausanne (Suisse).

Très ancienne maison fondée en 1740, transmise de père en fils jusqu'à ce jour; vieille réputation; fabrication remarquablement belle et très importante de veaux blancs et cirés.

Médailles d'or : Paris, 1867 et 1878.

MM. Petitpont et Cie, maroquins et peaux de mouton maroquinées, à Choisy-le-Roi (France).

Anciennes maisons Fauler et Bayvet; fondée en 1796; très importante, dont la fabrication annuelle est de 50,000 douzaines de peaux.

Produits très supérieurs.

En 1801, une des douze médailles d'or accordées pour toute l'Exposition; depuis, médailles d'or, diplômes d'honneur, décorations dans toutes les expositions internationales, chevalier de la Légion d'honneur.

Mme veuve Placide Peltereau, tanneur et corroyeur, à Château-Renault (France).

Maison fondée en 1542; la plus ancienne de France, ayant toujours appartenu à la même famille de père en fils. Grande industrie; produits très remarquables.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Décoration de la Légion d'honneur, 1847 et 1863.

Médailles d'or : 1849, 1867, 1878.

En récompensant cette maison, la plus ancienne et une des plus importantes de Château-Renault, le jury a entendu récompenser l'industrie entière du cuir lissé de cette contrée dont les produits sont sans égaux dans le monde entier.

M. Salomon (*R. G.*), *tanneur,* à Newack (États-Unis).

Maison très importante; expose des cuirs de Cordoue, de crocodile, de kanguroo, de marsouin, de chèvres de Dongolah.

Bonne fabrication de ces cuirs spéciaux.

M. Savin (*Th.*), *tanneur et corroyeur,* à Saint-Pétersbourg (Russie).

Industrie considérable; vieille maison fondée en 1730, dans la même famille depuis cette époque; réputation considérable dans le monde entier pour ses cuirs à odeur, dits *de Russie.* La plus importante fabrication de Russie; produits sans égaux. Premières récompenses dans toutes les expositions.

M. Th. Sueur *fils, tanneur, corroyeur et fabricant de cuirs vernis,* à Montreuil-sous-Bois (France).

Cette maison, qui fabrique des cuirs vernis pour la sellerie, la carrosserie, la chaussure, les équipements militaires, l'ameublement, est la plus importante de France; une grande partie de ses produits est exportée dans les pays étrangers, où cette marque est très appréciée; mérite très supérieur absolument justifié.

A obtenu les plus hautes récompenses à toutes les expositions.

Chevalier de la Légion d'honneur depuis 1876.

MM. Trefousse *et C^e^, mégissiers et teinturiers en peaux,* à Chaumont (France).

Maison fondée en 1829; a une importance considérable; fabrique annuellement 290,000 douzaines de chevreaux d'une valeur de 5 millions de francs; 2,110 ouvriers; première maison de France dans sa spécialité; produits très supérieurs et de grand mérite.

Médaille d'or et chevalier de la Légion d'honneur en 1878.

Officier de la Légion d'honneur en 1889.

MÉDAILLES D'OR.

M. Alafousof (*J.*), *tanneur et corroyeur,* à Saint-Pétersbourg (Russie).

Maison d'une importance considérable comme fournitures d'équipements militaires; beaux et excellents produits.

Premières médailles : Londres, 1862; Vienne, 1873, Philadelphie, 1876; Paris, 1878; Anvers, 1885.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Altairac (F.) et C^ie^, tanneurs et corroyeurs, à Alger (Algérie).

Très bonne fabrication de cuirs pour équipement militaire; ont créé en Algérie cette très importante industrie.

M. Arthus (F.), tanneur, corroyeur et fabricant de cuirs vernis, à Paris.

Maison fondée en 1775; fabrication importante de veaux vernis et de chèvres vernies; marque très connue à l'exportation; produits de qualité supérieure.

Médailles d'or et diplômes à toutes les expositions; chevalier de la Légion d'honneur.

MM. Autran frères, tanneurs, à Marseille (France).

Maison fondée en 1833; fabrication très importante de peaux de chèvre; ces produits sont remarquables.

Médaille d'argent, Paris, 1878.

Bal (Les fils de François), tanneurs, corroyeurs et chamoiseurs, à Chambéry (France).

Maison fondée en 1827; production importante de peaux de veau en blanc et en ciré, et en peaux chamoisées; très belle fabrication.

Médaille d'argent, Paris, 1878; médaille d'or, Amsterdam, 1883; chevalier de la Légion d'honneur.

MM. Barnet (J. S.) and brother, à New-York (États-Unis).

Fabrique importante de veaux cirés.

Barbande (Le fils de V^e^ C.), chevreaux noirs, glacés et dorés, à Paris.

Maison importante; fabrication splendide.

Médaille d'argent, Paris, 1878.

MM. Bienvenu aîné et C^ie^, tanneurs et corroyeurs, à Château-Renault (France).

Maison fondée en 1816; dans la même famille depuis cette époque; grande industrie occupant un premier rang dans la splendide fabrication des cuirs lissés pour semelles de cette ville; produits absolument remarquables.

Médailles de bronze, 1855; d'argent, 1867; d'or, 1878.

MM. Blanchard Bros et Lanne (États-Unis).

Bonne fabrication.

MM. Brion et Dupré, tanneurs, à Paris.

Tannerie très importante de capotes en croûte, de croûtes en croûte, lissées ou battues; tannage très supérieur; a fait de grands progrès depuis dix ans.

Médaille de bronze, Paris, 1878.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Brunner (J.), tanneur et mégissier, à Obernzwill (Suisse).

Importante maison; belle et bonne fabrication.

M. Burc (F.), teinturier et imprimeur en peaux, à Paris.

Maison fondée en 1847; inventeur de diverses machines pour impression de cuirs et peaux. Production annuelle, 45,000 douzaines de peaux. Fabrication superbe.

M. Burc, par son travail et ses recherches, a été le créateur de cette industrie qui permet l'emploi de peaux secondaires.

Médaille d'argent, Paris, 1878; médaille d'or, Amsterdam, 1883; médailles d'or : Barcelone, 1888, et Anvers, 1885.

MM. Cardozo et Sieburger, fabricants de cuirs vernis (Brésil).

Belle et bonne fabrication.

M. Carrère-German, à Montevideo (Uruguay).

Bonne fabrication.

MM. Courvoisier, Bourgoin et Cie, mégissiers et teinturiers pour ganterie, à Paris.

Maison fondée en 1837; grande industrie; produits remarquables par leurs qualités et leurs beautés.

Première médaille, Londres, 1862; médaille d'argent, Paris, 1867; chevalier de la Légion d'honneur en 1878.

M. Demiéville (Adrien), tanneur et corroyeur, à Lausanne (Suisse).

Maison importante; superbe fabrication de veaux blancs et cirés.

M. Domange (Albert), tanneur-corroyeur, à Paris.

Grande industrie; très beaux et bons produits en cuir pour courroies de transmission.

Médaille d'argent, Paris, 1878; médaille d'or, Anvers et Barcelone; chevalier de la Légion d'honneur.

Cette maison est une des plus importantes de France.

M. Drien Bertelzen, tanneur-corroyeur, à Quillota (Chili).

Bonne et belle fabrication.

MM. Duggan frères, tanneurs, à Buenos-Ayres (République Argentine).

Maison très importante; bonne fabrication; expose des cuirs en poil de toute beauté.

MM. Dumas et Raymond, mégissiers, à Saint-Junien (France).

Maison fondée en 1852, très importante; très belle fabrication de peaux d'agneau pour ganterie; produits très remarquables.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Durand frères, tanneurs et chamoiseurs, à Villeneuve-sur-Yonne (France).

Ancienne maison; fabrique importante; production de bœufs tannés et chamoisés de tout premier mérite.

MM. Énault et Cie, tanneurs-corroyeurs, à Paris (France).

Grande industrie; fabrique très importante; exposent de très beaux et bons produits, et ont fait de grands progrès depuis 1878 où ils ont eu une médaille de bronze.

Exposition collective de la ville de Saint-Saëns (France).

Tanneries de cuirs forts étrangers; centre d'une fabrication très importante de cuirs forts, dont la marque, qui est le nom de la ville, est très appréciée; très bons produits d'un excellent usage.

MM. Fargas y Vilaseca (Miguel), tanneurs, à Barcelone (Espagne).

Fabrique très importante fondée en 1821; beaux produits.
Médaille d'or, Barcelone, 1888.

M. Fortier-Beaulieu jeune, tanneur-corroyeur, à Roanne (France).

Maison fondée en 1835; les produits de cette importante maison jouissent, pour les fournitures de l'armée, d'une réputation que leur qualité et leur beauté justifient pleinement.
Médaille d'argent, Paris, 1878.

M. Franc (Louis), tanneur-corroyeur, à Annonay (France).

Ancienne et importante maison; produits de premier mérite appréciés en Amérique et en Angleterre.

MM. Frérot et Goussard, parcheminiers, à Paris (France).

Très ancienne maison, seule à Paris dans sa spécialité; produits absolument remarquables.
Médaille d'argent, Paris, 1878.

MM. Gallien frères, tanneurs-corroyeurs, à Longjumeau (France).

Fabrique très ancienne; production très importante; beaux produits.
Grande médaille en 1878, chevalier de la Légion d'honneur.

M. Gatius (Miguel), tanneur-chamoiseur, à Barcelone (Espagne).

Belle fabrication.

MM. Giliard et Brandebourg, tanneurs, à Stavelot (Belgique).

Fabrication de cuirs forts étrangers de tout premier mérite.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Gouvernement du Mexique, tannerie et corroirie.

Très belle exposition de cuirs et peaux à sellerie.

MM. Guillou (Marius) et fils, mégisserie et corroirie, à Paris (France).

Ancienne maison; fabrication très importante; très beaux et très bons produits.
Médaille d'or, Barcelone, 1888.

MM. Hecquet, Poupray et Cie, tanneurs, à Pondichéry (Colonies).

Bonne fabrication.

M. Houben (Th.), tanneur-corroyeur, à Verviers (Belgique).

Maison importante de cuirs dans lesquels l'extrait entre en assez grande quantité.

MM. Housez frères, tanneurs-corroyeurs, à Dour (Belgique).

Maison importante, belle fabrication de cuirs tannés aux extraits pour l'industrie.

M. Jomaron aîné, tanneur et mégissier, à Annonay (France).

Maison fondée en 1830; fabrication très importante de veaux et d'agneaux mégis et tannés pour ganterie; produits supérieurs.

M. Jullien et ses fils, tanneurs, à Marseille (France).

Maison fondée en 1840; grande industrie; 850 ouvriers; production : 1,000 douzaines de peaux de chèvre tannées par jour; fabrique la plus importante du monde entier.
Médailles d'or en 1867 et en 1878, chevalier de la Légion d'honneur.

MM. Kensier frères, tanneurs-corroyeurs, à Péruwelz (Belgique).

Belle et bonne fabrication de cuirs pour chaussures.

MM. Klem, Hansen et Cie, tanneurs, à Trondhjem (Norvège).

Exposent des cuirs de morse tannés dont la fabrication très difficile est bien réussie.

M. Kazloff (J.), chamoiseur, à Moscou (Russie).

Expose des peaux chamoisées d'une fabrication splendide, les plus beaux produits exposés en ce genre.

M. Lanier (Victor), mégissier, à Paris (France).

Fabrication très importante et de tout premier mérite; production annuelle : 60,000 douzaines de peaux.
Médaille de bronze en 1867, médaille d'argent en 1878.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Lauza frères, tanneurs, corroyeurs et fabricants de cuirs vernis.
à Montevideo (Uruguay).

Bonne fabrication.

MM. Lecompte et Gentils (René), tanneurs, à Pont-Audemer (France).

Fabrique très importante de cuirs forts; fabrication très supérieure et très justement appréciée.
Diplôme d'honneur, Anvers, 1885.

M. Lesaulnier (Léon), tanneur-corroyeur, à Paris (France).

Maison importante; grande réputation pour la fabrication du cheval; très beaux produits.
Médaille de bronze, Paris, 1867; médaille d'argent, Paris, 1878.

MM. Lloyd Bros and Mac Ginniss, tanneurs, à Victoria (Australie).

Belle fabrication.

MM. Maudréa et C^e^, tanneurs-corroyeurs, à Bucharest (Roumanie).

Belle et bonne fabrication.

MM. Marcelot et fils, tanneurs-corroyeurs, à Paris (France).

Maison importante fondée en 1825; veaux blancs et cirés, tiges de bottes, etc., d'une grande réputation bien justifiée.
Médaille d'argent, Paris, 1878.

M. Massange (Antoine), tanneur, à Stavelot (Belgique).

Fabrication de cuirs forts de tout premier mérite; produits absolument très beaux et très bons.

MM. Matas et C^e^, tanneurs, à Barcelone (Espagne).

Belle fabrication.

M. Menant (Auguste), tanneur-corroyeur, à Paris (France).

Ancienne maison Fortier-Beaulieu, fondée en 1796; grande réputation pour sa fabrication de peaux de cochon pour sellerie et ameublement.
Grandes récompenses à toutes les expositions internationales.

MM. Meyzonnier et fils, tanneurs-corroyeurs, à Annonay (France).

Grande industrie, grande réputation, pour l'exportation. Veaux blancs et cirés remarquablement fabriqués. Cette marque est très recherchée à l'étranger.
Médaille d'argent, Amsterdam, 1883; médaille d'or, Melbourne, 1880.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Mora frères, teinturiers et imprimeurs en peaux, à Milan (Italie).

Exposent des cuirs apprêtés teints, vernis et dorés à la mode de Cordoue, Florence et Venise.
Exposition remarquable comme cuirs d'ameublement; beaux produits; maison très importante.

Musée industriel et commercial de Porto, tannerie (Espagne).

Bonne fabrication de cuirs lissés.

M. Pedaillès, mégissier, à Paris (France).

Fabrication importante de veaux mégis de tout premier mérite.
Médaille d'argent, Anvers, 1885.

M. Peltereau (Auguste), tanneur et corroyeur, à Château-Renault (France).

Maison très ancienne, grande industrie occupant un premier rang dans la fabrication si parfaite des cuirs lissés de Château-Renault.
Prize medal, en 1851 et 1862; médailles d'or, Paris, 1855 et 1878.

M. Punter (J.-J.), tanneur, à Zurich (Suisse).

Cuirs forts dont la qualité est certainement de tout premier mérite.

M. Quanonne (F.), tanneur, à Tournai (Belgique).

Maison importante, produits supérieurs, fabrication de premier mérite.

MM. Raynaud y Sallis, tanneurs-corroyeurs (Mexique).

Bonne et belle fabrication.

MM. Roux fils et C^e^, tanneurs, à Romans (France).

Maison très importante, fondée en 1810; fabrication parfaite de cuirs lissés.
Médaille d'argent, Anvers, 1885; médaille d'or, Barcelone, 1888.

M. Saint-Denis (Émile de), tanneur-corroyeur (Brésil).

Belle fabrication de cuirs lissés.

Salle du Onze Septembre, tannerie, à Buenos-Ayres (République Argentine).

Belle et bonne fabrication de bœufs et de vaches tannés, cuirs en poil bien soignés.

MM. Salustros et C^ie^, tanneurs, à Syra (Grèce).

Importante maison; fabrication de cuirs forts assez bien réussie.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

M. Seignobos, tanneur-corroyeur, à Paris (France).

Ancienne maison fondée en 1780, par Courtépée, puis Durand frères; production: 4 millions de francs; 300 ouvriers; produits remarquablement beaux et supérieurs; réputation justement méritée.

Médailles d'or, Paris, 1867 et 1878.

MM. Sénat et Cᵉ, tanneurs, corroyeurs et fabricants de cuirs vernis, à Aubervilliers (France).

Maison fondée en 1848; fabrication importante de cuirs vernis; produits de premier mérite.

Médaille d'argent, Paris, 1878; diplômes, Amsterdam, 1883, et Anvers, 1885.

Société méridionale des cuirs de Russie, tannerie, à Sébastopol (Russie).

Les produits de cette très importante maison sont très divers et présentent les qualités de cuirs d'une bonne fabrication.

MM. Solanet fils aîné, tanneur et corroyeur, à Millau (France).

Fabrique importante; marque très appréciée en Europe et en Amérique; fabrication bien soignée et de premier ordre.

MM. Sorrel frères et Cᵉ, tanneurs et corroyeurs, à Moulins (France).

Fabrication très soignée et très belle de cuirs lissés, de veaux blancs et cirés; grands progrès réalisés depuis dix ans.

M. Soyer (Lucien), tanneur, corroyeur et fabricant de cuirs vernis, à Paris (France).

Maison très importante, fondée en 1840; grande exportation; produits de toute beauté; qualité supérieure.

Vienne, 1873, membre du jury; chevalier de la Légion d'honneur; médaille d'or, Paris, 1878.

Tannerie et maroquinerie belges (Belgique).

Établissement de premier ordre, fabrication supérieure.

Tanneries Simon Ulmo, à Lyon (France).

Grande et importante industrie; chiffre d'affaires considérable; 600 ouvriers dans diverses usines; produits très appréciés à l'exportation. Médaille d'argent, Paris, 1878.

MM. Terray, Merlin et Cᵉ, tanneurs et mégissiers, à Grenoble (France).

Grande industrie, production annuelle: 150,000 douzaines de peaux d'agneau, occupant 400 ouvriers; produits très remarquables.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

MM. Testu-Jodeau, tanneur et corroyeur, à Château-Renault (France).

Très ancienne maison; expose des cuirs lissés qui sont de superbes et beaux échantillons de la fabrication si parfaite de Château-Renault.

Médaille d'argent, Paris, 1878; médaille d'or, Anvers, 1885. Chevalier de la Légion d'honneur.

MM. Thibaud (M.) [Antonin et Félix Giraud, successeurs], tanneurs et corroyeurs, à Montpellier (France).

Veaux blancs et cirés d'une qualité bien supérieure; marque très estimée à l'étranger, principalement en Italie.

M. Tissier (Charles), teinturier en peaux à façon, à Paris (France).

Production considérable. La teinture de M. Charles Tissier est à tous points de vue digne d'être signalée par sa beauté, qui facilite à beaucoup de négociants la vente et l'exportation de leurs produits mégissés.

M. Sertevens (T. Ed.), tanneur, à Stavelot (Belgique).

Fabrication de cuirs forts de tout premier mérite; très beaux et très bons produits.

M. van Cutsem (G.), tanneur, à Soignies (Belgique).

Tannage à l'extrait; bonne fabrication de cuirs lissés et pour courroies.

Médailles d'or, Amsterdam, 1883, et Anvers, 1885.

M. Videla (Jean), tanneur (République Argentine).

Cuirs en poil très bien soignés; bonne et belle fabrication de cuirs tannés.

Maison occupant un grand nombre d'ouvriers. M. Videla est l'un des plus grands négociants de ce pays.

MM. Zimmermann et fils, tanneurs, à Waaliryk (Pays-Bas).

Très bonne fabrication et très bon tannage.

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

Composition du jury 529
Cuirs et peaux 531
Cuirs tannés 533
Cuirs forts 535
Cuirs à œuvre 536
Tannage à la flotte et aux extraits 537
Tannage par l'électricité 539
Cuirs pour semelles 540
Cuirs tannés et corroyés 542
Cuirs pour sellerie, bourrellerie, équipements militaires et l'industrie 543
Veaux blancs et cirés 545
Cuirs vernis 546
Maroquinerie 548
Cuirs de Russie 550
Mégisserie 551
Chamoiserie 553
Cuirs hongroyés 554
Parchemins 555
Appréciations du jury des récompenses 556
Hors concours 556
Grands prix 558
Médailles d'or 560

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

TABLE GÉNÉRALE DU VOLUME.

Pages.

Classe 45. — Produits chimiques et pharmaceutiques. — MM. E. Lequin, J.-Ch. Roux, Ed. Michaud, Riche, L. Schutzenberger, Ch. Lorilleux, E. Chapel, Amédée Vée et E. Jungfleisch, rapporteurs 1

Classe 46. — Procédés chimiques de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêt. — M. Jules Persoz, rapporteur..... 445

Classe 47. — Cuirs et peaux. — M. Ch. Poullain, rapporteur..... 527

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires

Droits réservés au Cnam et à ses partenaires