**Zeitschrift:** Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
**Herausgeber:** Société Vaudoise des Sciences Naturelles
**Band:** 45 (1909)
**Heft:** 165

**Artikel:** Étude théorétiques sur les phénomènes de teinture
**Autor:** Pelet-Jolivet, L.
**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-268633

**Nutzungsbedingungen**
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 07.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

# ÉTUDES THÉORIQUES

SUR

# LES PHÉNOMÈNES DE TEINTURE

par **L. PELET-JOLIVET**

## INTRODUCTION

Les phénomènes de teinture ont été l'objet de nombreux travaux durant le XIX^e siècle et plus particulièrement pendant ces vingt dernières années. Il serait difficile dans cet exposé forcément bref de les résumer succinctement, le lecteur trouvera dans les ouvrages récents de C. Schwalbe et de P.-D. Zacharias l'ensemble des travaux sur la teinture et les résultats obtenus jusqu'en 1907 [1]. Toutefois nous signalerons au cours de cette étude les points qui se rapprochent ou qui sont conformes aux vues ou aux découvertes de nos devanciers.

Deux grandes théories ont été émises pour expliquer la teinture, l'une la *théorie chimique* proposée par de nombreux savants et principalement par Knecht [2] (1888), et C.-O. Weber [3] (1892); l'autre, la *théorie physique* dont les représentants modernes sont Georgievics [4], W. Biltz [5],

---

[1] Dr C. Schwalbe. *Die neueren Farbentheorien.* Juni 1907. Enke, Stutgart. P.-D. Zacharias. *Die Theorien der Färbevorgänge.* Berlin, décembre 1909.

[2] Knecht. *Chem. Zeitung.* 12, 1888, p. 1175, et *Ber. deutsch. chem. Gesellsch.* XXI. 1888, 1556. XXII, 1120.

[3] C.-O. Weber. *Dingl. Polyt. Journal,* 283, 1892, p. 158 et 183.

[4] Georgievics. *Mitth. KK. Techn. Gewerbe Museum.* Wien 1894, 205-220, et 1895, 345.

[5] W. Biltz, *Beiträge zur Kenntniss der Färbevorgänge Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 37,* p. 1766, 1905,

Freundlich [1], etc. A côté de ces deux explications nous devons signaler aussi la *théorie de la solution* de Witt [2], la *théorie ionique* de Heermann [3], la *théorie colloïdale* de Krafft [4] et Zacharias [5].

Bien que chacune de ces vues, spécialement les deux premières, aient été ardemment défendues [6], on ne peut encore aujourd'hui admettre que l'une d'elles s'impose et domine les autres. Bien que les explications données par les différents auteurs, paraissent au premier abord très dissemblables, nous devons remarquer qu'elles contiennent toutes quelque chose de juste et présentent de nombreux points communs. Un grand nombre de points connus depuis longtemps restent acquis et si, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas encore possible de les réunir et les classer tous d'après des lois définitives, nous croyons cependant que la présente étude contribuera à expliquer de nombreux points en apparence discordants et à les grouper d'après des règles simples.

Nous chercherons à la fin de ce travail à formuler une explication possible du mécanisme de la teinture, ce n'est point encore une théorie définitive, car les phénomènes de teinture et de mordançage sont en relation étroite avec les réactions colloïdales dont l'étude est seulement commencée et sur lesquelles nous ne possédons pas encore de vues théoriques indiscutées [7].

---

[1] Freundlich. *Z. phys.-chem. 1906, 57,* p. 385 et Freundlich et Losev. *Z. phys. chem.* 1907, s. 284.

[2] O.-N. Witt. *Färber-Zeitung,* 1890-91. I, voir aussi Sisley, *Revue Mat. Color.*, 1902.

[3] Heermann. *Färber-Zeitung,* 1903 et 1904. *Beiträge zur Kenntniss der Färbeprocess.*

[4] F. Krafft. *Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.*, 1896, p. 1334.

[5] Zacharias. *Zeits.für Phys.-Chemie,* 1902, 39, 468 et *Zeitschrift für Färben-Chemie,* 1908, janvier.

[6] Voir à ce sujet les travaux de Gnehm et Roetheli, *Z. für angew. Chemie,* 1898, p. 210.

[7] Cf. Jordis. *Kritik der Grundlagen einer Theorie der Kolloid.* Kolloid-Zeitschrift II, 361, III, 13.

De plus nous retrouvons des phénomènes connexes dans une série de cas dont les applications sont très importantes : telles le tannage, la préparation et la vulcanisation du caoutchouc, la photographie dans le domaine de la chimie technique; la distribution, la répartition et l'utilisation des différents engrais dans les sols en chimie agricole ainsi que la plupart des réactions de la chimie biologique.

Ce ne sera donc que lorsque les études, dans chacun des domaines, seront suffisamment avancées, que l'on pourra se faire une idée exacte et établir des vues d'ensemble pour chacun d'eux.

La présente étude commencée en janvier 1907, s'est poursuivie d'une façon continue au laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Lausanne. Les déterminations expérimentales contenues dans ce mémoire sont en partie dues à la collaboration de MM. Dr L. Grand [1], Dr N. Andersen [2], A. Wild; je saisis cette occasion pour remercier mes dévoués collaborateurs ainsi que MM. Beccari [3] et P. Mojoiu qui ont bien voulu exécuter quelques recherches sur l'adsorption.

Je dois aussi remercier mes collègues Dr Paul Dutoit et Dr J. Larguier des Bancels aux conversations desquels je dois beaucoup et dont les vues théoriques fréquemment divergentes des miennes m'ont été à maintes reprises si précieuses.

Une partie des travaux contenus dans ce mémoire ont été publiés en fragments dans différents périodiques, tels : *Revue des matières colorantes, Kolloid Zeitschrift, Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, Paris, *Archives de Genève* et *Bulletin de la Société chimique de France.*

---

[1] Grand. L. *Dissertation*. Lausanne 1907.

[2] N. Andersen. *Dissertation*. Lausanne 1908.

[3] B. Beccari. *Dissertation*. Lausanne 1908.

Notre exposé sera divisé comme suit :

1. L'adsorption et ses relations avec la teinture.
2. L'électrisation de contact et ses relations avec la teinture.
3. Relations entre l'adsorption et l'électrisation de contact.
4. Etudes des matières colorantes en solution.
5. Le mécanisme de la teinture.

## I

## L'adsorption et ses relations avec la teinture.

Si l'on plonge diverses substances solides et insolubles dans les solutions de certains corps (électrolytes, colorants ou colloïdes) on constate après quelques instants que la teneur du corps en solution a diminué. Une partie du corps dissous, qu'il soit liquide ou solide, a donc été retenue par le corps solide. C'est à des phénomènes de cet ordre que l'on donne le nom d'*adsorption* [1]. Si maintenant on opère avec des solutions à des concentrations différentes, on constate, pour une même quantité du corps solide ajouté à la solution, que la quantité du corps dissous retenu ou adsorbé par le solide augmente avec la concentration, mais cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration. On enlève relativement beaucoup plus de corps dissous dans les solutions les moins concentrées.

De nombreux chimistes qui se sont occupés de recherches sur la teinture ont constaté l'existence de l'adsorption. Nous citerons dans l'ordre chronologique Chevreul [2] et

[1] Il nous paraît essentiel de distinguer l'adsorption de l'absorption. Le vocable adsorption n'est évidemment pas très bien choisi et prête à confusion. Il a été employé en Allemagne par W. Ostwald, Biltz et Freundlich, et en France par Victor Henri.

[2] Chevreul. Nombreuses notes à l'Académie des sciences 1835-1864, et *Cours de chimie appliquée à la teinture*, II, 1838-1864.

Persoz [2] qui signalent ce phénomene sans l'étudier d'une façon complète. Walter Crum [1] qui indique l'analogie entre les fibres textiles et le charbon animal.

En 1888, Knecht [2] cherche en quelles quantités la laine adsorbe l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et la potasse caustique. A la suite de ces expériences E. Knecht remarque que l'adsorption est un phénomène de toute importance en teinture et dont on doit tenir compte, mais basé sur d'autres expériences, il considère l'adsorption comme une sorte de combinaison chimique. Je dois insister sur ce fait, car les contradicteurs ont surtout insisté sur l'hypothèse de la combinaison chimique, il est juste de constater que les premières mesures d'adsorption sont dues à Knecht.

En 1890 L. Vignon [3] publie une étude sur l'adsorption du tannin par la soie.

A partir de 1894, Georgievicz [4] détermine l'adsorption d'une série de matières colorantes par des textiles. Ce sont le carmin d'indigo par la soie (en présence d'acide sulfurique), le bleu patenté W. par la laine en bains d'acides acétique et sulfurique, l'acide picrique et la cyanine B par la laine, le tanin par le coton, et enfin différents colorants directs : *benzopurpurine*, *benzoazurine*, jaune micado, géranine C, etc. par le coton.

Les résultats obtenus par Georgievicz étaient des plus intéressants et lui ont permis de discuter avec succès la théorie chimique et la théorie de la solution solide de la teinture. La position prise par Georgievicz en a fait l'un des principaux représentants de la théorie purement physique. Georgievicz remarque que la solution de fuchsine

[1] J. Persoz. *Traité de l'impression*, II, 1846.

[2] W. Crum. *Verhandlungen phil. Gesells. zu Glascow*, 1843, p. 98.

[3] Loc. cit.

[4] Vignon. *Comptes-rendus Acad. des sciences* 1890, *110*, 286 et 909.

[5] Georgievicz. Loc. cit. etc.

teint le verre dans laquelle elle est contenue, ce qui ne peut s'expliquer par une combinaison chimique. Remarquons en passant que le nombre des matières colorantes qui teignent le verre est plutôt restreint et rappelons aussi que les recherches de Bunsen ont montré que le verre retient énergiquement à sa surface de petites quantités d'eau et ce n'est qu'en le chauffant à une température élevée que l'on parvient à l'en débarrasser.

Georgievicz montre également que les valeurs de l'adsorption peuvent être exprimées par $\frac{\sqrt{c}}{s}$ = constante où $c$ désigne la quantité de colorant dissous restant en solution et $s$ la quantité absorbée par le solide.

En 1896 Walker et Appleyard [1] continuent les recherches sur l'adsorption commencées par Knecht, ils étudient le cas de l'acide picrique et de la soie et expriment les résultats qu'ils ont obtenus par l'expression

$$\frac{s}{\sqrt[2.7]{c}} = 35.5$$

En 1900, van Bemmelen [2] à la suite de ses études sur la constitution des hydrates de silice, de fer et d'alumine, expose les résultats de ses recherches sur l'absorption et bien que van Bemmelen préfère le mot d'absorption à celui d'adsorption, il démontre l'importance de ce phénomène, spécialement en ce qui concerne la teinture.

C'est en 1900 également que Zacharias [3], reprenant les résultats expérimentaux de Georgievicz, montre que la fonction exponentielle indiquée par van Bemmelen s'applique aussi à la teinture.

En 1905, W. Biltz [4] plaçant des gels colloïdaux d'alumine

[1] Walker et Appleyard. *Journal of chem. Soc.*, 1896, p. 1334.
[2] Van Bommelen. *Z. f. anorgan. chem. 23*. 328 (1900).
[3] Zacharias. Loc. cit.
[4] W. Blitz. Loc. cit.

ou d'oxyde de fer ou des fibres textiles coton, soie, laine, dans des solutions colloïdales d'argent, de bleu de molybdène, etc., ou des solutions de benzopurpine, a montré que les gels comme les fibres retenaient une partie de la solution colorante ainsi que des différentes solutions colloïdales.

Il y avait donc analogie entre les solutions colloïdales et les solutions de colorants directs, il est vrai que l'on savait que la benzopurpurine formait des fausses solutions.

Représentant graphiquement les résultats de ses recherches, W. Biltz portait sur l'axe des $x$ les concentrations primitives et en ordonnées les quantités retenues par les fibres et les gels, il obtenait ainsi une série de courbes de même allure, concaves du côté de l'axe des $x$.

En décembre 1906, H. Freundlich [1] a publié une étude très importante, où il expose ses recherches sur l'adsorption de diverses solutions de cristalloïdes par le charbon de sang. En mai 1907 Freundlich et Losev [2] démontrent que les matières colorantes sont adsorbées par le charbon de sang comme par les fibres, et en août 1907, Pelet et Grand [3] font connaître les résultats de leurs travaux dans le même domaine. Ces derniers confirmèrent l'analogie entre les fibres textiles et les diverses variétés de charbon et montrent que les matières colorantes sont également adsorbées d'une façon identique par différentes substances minérales : argile, silice, alumine [4].

---

[1] Freundlich. Loc. it.

[2] Freundlich et Losev. Loc. cit.

[3] L. Pelet et L. Grand. *Revue Mat. Color.* Paris 1907, p. 225.

[4] Dans son ouvrage sur les *Théories de la teinture*, p. 391, Zacharias s'exprime comme suit au sujet de notre travail :

« Das Ziel seiner Arbeits (Pelet) war die Identität der Färbung von absorbierenden Mitteln jeglichen Ursprungs zu beweisen, eine schon von selbst klar erkannte und überdies öfter bewiesene Tatsache und dass es sich um eine Kolloïdfällung handelt, worüber kein Zweifel herrschen kann sobald der Kolloïdalzustand der Lösung vorhanden ist. Der Einfluss der verchiedenen

D'autres travaux moins en rapport avec la teinture ont été publiés sur l'adsorption, nous citerons : G.-N. Schmidt [1], Mac Bain [2], Davis [3].

Différents auteurs considèrent également la fixation des gaz par les solides comme un phénomène d'adsorption. Nous sommes donc amenés à considérer l'eau hygroscopique retenue par les textiles ou le charbon animal comme adsorbée, comme c'est le cas pour la silice hydratée et diverses substances de même nature.

---

Salze auf die Farbstoffaufnahme ist sehr interessant und sollte zahlenmässig ausgedrückt werden; hätte Pelet das getan, dann würde er einen Beitrag zur Theorie des Färbens geliefert haben. Pelet berücksichtigte die Litteratur sehr mangelhaft, wie dies allerdings in der letzten Zeit Mode ist. »

Je ne relèverai que partiellement les critiques de Zacharias, renvoyant le lecteur à l'analyse de l'ouvrage de Zacharias par Wo. Ostwald dans Kolloidzeitschrift vol. III, 1908, où ce dernier proteste avec raison contre les procédés de discussion si peu scientifiques de l'auteur et tout particulièrement vis-à-vis de W. Biltz, Freundlich, etc.

Je dois faire remarquer : 1° Que la fixation des colorants par les substances minérales était un fait connu qualitativement et n'avait été l'objet que d'études fort incomplètes. Nous avons montré que les mêmes lois régissaient la fixation des colorants par les substances minérales et par les textiles.

2° J'ai montré que l'état colloïdal des colorants n'est pas un caractère général, ni indispensable et que la teinture n'est pas une précipitation colloïdale proprement dite. Un peu de réserve sur ce point siérait mieux à M. Zacharias.

3° En ce qui concerne l'influence des sels sur la teinture, Zacharias regrette que je ne l'aie pas exprimé par des chiffres !! et cependant à la page 322 du même ouvrage il reproduit notre travail *in extenso avec tous les chiffres.*

La critique de Zacharias est donc absolument injustifiée et cela d'autant plus qu'il s'agit d'un travail qui exprime tous les résultats *quantativement* en employant une méthode de dosage nouvelle et plus précise que les mesures colorimétriques utilisées jusque là. Enfin, il est surprenant que Zacharias, qui parle constamment de théorie colloïdale de la teinture sans avancer jamais aucune preuve à l'appui, n'ait pas remarqué que, dans l'étude de l'action des sels en teinture, nous apportions justement les premières déterminations qui pouvaient être interprétées en faveur de la théorie colloïdale.

4° Enfin Zacharias constate que notre travail a de l'intérêt parce que nous avons comparé les différentes méthodes de dosage des colorants. Nous avons au contraire expressément remarqué, en parlant des différentes méthodes de dosages des colorants, qu'une étude critique et comparative n'existait pas.

[1] G.-N. Schmidt. *Zeits. f. phys.-chem.*, 15, 1894, p. 56.

[2] Mac Bain. *Journal chem. Soc.*, 1907, XCII, 6. 1683.

[3] Davis. *Journal chem. Soc.*, 1907, XCII, p. 1666.

Il nous paraît important de distinguer l'adsorption de l'absorption. Ces termes fréquemment employés par les physiciens et les chimistes prêtent facilement à confusion. L'absorption comprend les cas de fixation des gaz par des liquides et de répartition de liquides ou de solides entre deux liquides.

Les cas les plus simples sont par exemple : la dissolution de l'anhydride carbonique dans l'eau ; la quantité dissoute varie proportionnellement à la pression gazeuse et si l'on représente par $x$ la quantité dissoute à la pression $p$ on trouve $\frac{x}{p} = K$, où K est une constante. Cette valeur $\frac{x}{p}$ dépend de la nature du gaz, de la nature du liquide et de la température. Cette loi de Henry (1803) ne s'applique qu'aux gaz inertes dans leurs solvants.

Berthelot et Jungfleisch ont montré que le cœfficient de partage d'un corps soluble entre deux liquides non miscibles est aussi constant. C'est entre autres le cas de l'acide succinique dans l'eau et l'éther. En faisant varier les concentrations, le rapport $\frac{x}{p}$ reste constant.

Il existe cependant un grend nombre de corps qui ne suivent pas la loi de Berthelot et Jungfleisch, ce sont :

1° Les corps qui réagissent avec l'un des solvants ;

2° Les corps n'existant pas, dans le même état, dans l'un des solvants, tels les électrolytes.

Mais Nernst en étudiant le cas des électrolytes a montré que dans les dissolvants dissociants, il convenait de tenir compte seulement des molécules non dissociées et que dans ce cas le rapport était constant.

Il existe enfin un dernier cas d'adsorption, c'est celui ou le corps dissous se partage entre les deux solvants, mais en tenant compte qu'il possède dans les deux liquides un état moléculaire différent. Ce cas est représenté par

la répartition de l'acide benzoïque dans le benzène et dans l'eau qui s'exprime par la formule $x = K c^2$ où $x$ désigne la concentration de l'acide benzoïque dans le benzène et $c$ dans l'eau. L'acide acétique dissous dans le benzêne et l'eau suit la même loi. Dans l'un et l'autre cas, l'acide considéré possède un poids moléculaire double dans le solvant organique que dans l'eau. Par une coïncidence singulière la formule de l'adsorption est de la même forme que celle de ce dernier cas. C'est comme nous le verrons la seule ressemblance entre les deux phénomènes, il existe d'ailleurs une différence essentielle dans les deux formules dans le cas de l'absorption l'exposant est un nombre entier dans l'adsorption, l'exposant est toujours fractionnaire.

L'adsorption a été étudiée très complètement par Freundlich dans un premier travail, il considère des sels et des acides organiques en présence du charbon de sang. Il trouve que l'adsorption est faible pour les sels inorganiques, moyenne pour les acides aliphatiques qui contiennent $SO^2OH$, elle est au contraire très forte pour les acides aromatiques.

Voici par exemple les valeurs obtenues pour l'acide acétique en solution aqueuse en présence du charbon de sang.

| Concentration exprimées en millimoles par cm³ C | Quantité d'acide acétique adsorbé exprimée en millimoles par gr. de charbon. X |
|---|---|
| 0.0181 | 0.467 |
| 0.0309 | 0.624 |
| 0.0618 | 0.801 |
| 0.1259 | 1.11 |
| 0.2677 | 1.55 |
| 0.4711 | 2.04 |
| 0.8817 | 2.48 |
| 2.7850 | 3.76 |

Ces valeurs sont reliées entre elles par la formule van Bemmelen $x = \beta\, c^{1/p}$ dans laquelle $x$ indique la quantité adsorbée par le charbon, $c$ la quantité restant en solution

$\beta$ et $n$ sont des constantes, pour l'acide acétique et le charbon $\beta = 2.606$, $^1/p = 0,425$.

Les valeurs de $^1/p$ obtenues par Freundlich pour une série de cristalloïdes organiques et inorganiques sont toutes comprises entre 0,425 (acide acétique) et 0,23 (acide picrique). Pour ces mêmes substances (composés dont la molécule est relativement simple), Freundlich a remarqué que le phénomène était réversible, c'est-à-dire qu'en ajoutant du solvant après adsorption, une certaine quantité du corps adsorbé repasse en solution et le charbon ne retient que la quantité correspondante à la nouvelle concentration.

Dans le cas des matières colorantes, on place le corps adsorbant dans des solutions de colorant aux différentes concentrations, puis l'adsorption terminée, on dose le colorant restant en solution. Le mode opératoire ne présente donc pas de difficultés, sauf que certains adsorbants en poudre fine se déposent difficilement, ce qui oblige à centrifuger la solution. Les différents observateurs qui ont fait ces déterminations ont opéré les uns à température élevée, d'autres à température ordinaire, avec ou sans addition d'acides ou de sels. Bref, il est assez difficile de comparer les différents résultats, toutes les conditions n'étant pas parfaitement identiques. Nous avons dans tous nos essais laissé l'adsorbant au contact de la solution pendant 5 jours dans un flacon fermé, à la température ordinaire.

Cette durée de cinq jours avait été fixée lors de nos premiers essais avec du charbon animal pour les raisons suivantes :

*a*) L'adsorption est très forte durant les premières heures de contact, elle diminue continuellement du premier au troisième jour. A partir de ce moment elle devient constante ;

*b*) Lorsque nous avons essayé le charbon animal *en*

*grains* et le même charbon animal, mais pulvérisé, nous avons constaté que dans les mêmes conditions, durant les premières heures de contact, le charbon pulvérisé adsorbe beaucoup plus de colorant que le charbon en grains, mais au bout d'un temps suffisant l'équilibre se rétablit et l'on trouve que l'un et l'autre charbon retiennent la même quantité de couleur.

Pour la détermination du colorant non absorbé on peut employer les méthodes suivantes :

*a*) Dosage par le colorimètre ;

*b*) » au spectrophotomètre ;

*c*) » volumétrique par le chlorure de titane (Knecht).

*d*) Dosage volumétrique par précipitation au moyen d'un colorant de signe inverse (Walker & Appleyard, Biltz, Pelet et Garuti).

*e*) Dosages volumétrique par précipitation d'un colorant basique avec $KI^3$ (Pelet et Garuti).

Sauf la deuxième méthode nous les avons expérimentées toutes, celle qui nous a rendu le plus de service est la quatrième, qui permet de doser le bleu de méthylène par le ponceau cristallisé avec beaucoup d'exactitude, la méthode au chlorure de titane est assez délicate.

Nous avons reconnu que la méthode de dosage par $KI^3$ conduit à des résultats erronés, elle n'est pas recommandable. Nous exposerons ultérieurement à quelles causes les erreurs sont dûes.

En général lorsque nous étions en présence d'un colorant quelconque, acide ou basique, nous cherchions, par une série d'essais, le colorant basique ou acide, de couleur différente, capable de permettre la titration volumétrique. [1] Après quelques essais, s'ils étaient satisfaisants, on procédait aux dosages en comparant avec le colorimètre.

[1] Voir Pelet et Garuti, *Bulletin Soc. vaud. Sc. nat.* 1907, p. 1.

Il n'existe pas encore d'étude critique de ces procédés de dosages. Nous avons constaté des cas où le colorimètre a donné de meilleurs résultats que le dosage volumétrique, ce fut entre autres le cas de la benzopurpurine en présence du coton dont le dosage volumétrique par le violet cristallisé n'a pas réussi ; au contraire la méthode optique a donné de mauvais résultats dans la détermination de l'adsorption du violet cristallisé, tandis que nous avons parfaitement réussi en le dosant au moyen de l'écarlate de crocéine.

Dans les dosages de la matière colorante pure, la méthode volumétrique permet une approximation de 3 $^0/_0$, ce qui présente une erreur faible, les solutions étant très diluées, de 1 à 5 $^0/_{00}$. Dans les dosages optiques, il est fréquent de constater des différences de teintes avant et après l'adsorption, elles peuvent provenir du fait que le colorant présente une tendance à la précipitation ou qu'une partie de l'adsorbant s'est dissous dans le bain ou enfin que le colorant dissocié a été adsorbé inégalement.

Les divers résultats que nous avons obtenus sont consignés dans les pages suivantes :

### I^re^ série avec le *bleu de méthylène.*

Le bleu de méthylène et la silice précipitée, calcinée, pure nous ont donné :

Bain de 200 cm³, 5 jours de contact à 17°, 1 gr. silice calcinée.

| Concentration du bain avant l'adsorption mmgr. bleu de méthylène. | Concentration du bain après l'adsorption mmgr. bleu de méthylène. | Quantité de bleu de méthyl. adsorbé en mmgr. |
|---|---|---|
| 100 | 52 | 48 |
| 200 | 133 | 67 |
| 400 | 322 | 78 |
| 600 | 518 | 82 |
| 806 | 718 | 82 |
| 1000 | 912 | 88 |

En appliquant la formule $x = \beta C^{1/p}$, on trouve $\beta = 27$, $^1/p = 0.14$. A ces valeurs correspondent les valeurs de $x$

calculées théoriquement de 45, 63, 73, 83, 88 et 93 mgr. au lieu de 48, 67, 78, 82, 82, 88 mgr. trouvées pour les différentes concentrations.

Les autres valeurs obtenues pour le bleu de méthylène sont résumées dans les tableaux suivants :

1. **Bleu de méthylène.**

Essais de la température ordinaire 17°.

| | m | v | Concentrations des solutions de bleu de méthylène 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 p. 1000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | absorbé en milligr. : $x =$ | | | | | |
| Silice précipitée pure . | 2 | 100 | 49.2 | 90.9 | 136.3 | 157.5 | 166.7 | 175.8 |
| Silice précipit. calcinée. | 1 | 200 | 48 | 67 | 78 | 82 | 82 | 88 |
| Terre d'infusoires. . . | 2 | 100 | 28.8 | 31 | 33 | 34 | 34.9 | 34.9 |
| Kaolin blanc hydraté . | 2 | 100 | 24.2 | 25.7 | 27.3 | 31.8 | 30.3 | 32.6 |
| Alumine hydratée. . . | 2 | 100 | 2.6 | 7.9 | 14.9 | 20.1 | 23.3 | 23.8 |
| Oxyde de fer hydraté . | 2 | 100 | 4.25 | 8.54 | 14.7 | 19.9 | 21.9 | 22.7 |
| Charbon animal . . . | 2 | 200 | 100 | 146 | 183 | » | 199 | 214 |
| Laine. . . . . | 1 | 200 | 36 | 38 | 42.4 | » | 45 | » |

*m* désigne le nombre de gr. de sudstance absorbante.
*v* le volume de la solution.

Les dosages du bleu de méthylène restant en solution ont été exécutés avec le ponceau cristallisé.

II^e SÉRIE. *Safranine.*

Mêmes conditions que précédemment.

| | m | v | Concentrations adsorbé en mmgr. 0,5 | 1 | 2,5 | 2 | 2,5 | 3 °/oo |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Charbon de sang. . | 0,5 | 100 | 50 | 98 | 146 | 184 | 215 | 231 |
| Laine . . . . . | 1 | 100 | 38,6 | 43 | 47 | 51 | 53 | 57 |
| Silice calcinée. . . | 2 | 100 | 42,4 | 69 | 74 | 78 | 82 | 87 |
| Terre d'infusoires . | 2 | 100 | 27 | 31 | 32 | 33 | 33,5 | 34 |

La safranine a été dosée par le jaune naphtol S et l'orangé II.

### 3. *Ponceau cristallisé.*

| | m | v | Concentrations adsorbé en mmgr. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 °/oo |
| Laine . . . . | 2 gr. | 200 | 2,3 | 3,9 | 6,6 | 11,6 | 21,1 | 26 |

| | m | v | Concentrations adsorbé en mmgr. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2,5 | 3,5 | 5 | 7 °/oo |
| Charbon animal. | 2 gr. | 200 | 115 | 128 | 146 | 148 | 160 |

Le dosage du ponceau s'effectue le mieux par le bleu de méthylène.

### 4. *Jaune naphtol.*

| | m | v | Concentrations adsorbé en mmgr. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 3 | 4 °/oo |
| Charb. de sang . | 0,5 gr. | 200 cc. | 100 | 180 | 229 | 240 | 247 | 260 |

Le jaune naphtol a été titré par le bleu de méthylène.

### 5. *Acide picrique.*

| | m | v | Concentrations adsorbé en mmgr. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 °/oo |
| Acide picrique . | 0,25 | 200 | 50 | 92,4 | 108 | 116 | 124 | 129 |

L'acide picrique a également été titré par le bleu de méthylène.

### 6. *Violet cristallisé.*

| | m | v | Concentrations adsorbé en mmgr. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 °/oo |
| Laine. . . . . | 1 gr. | 200 cm³ | 40 | 47 | 50 | 54 | 58 |
| Silice calcinée . . | 2 gr. | 100 » | 100 | 195 | 261 | 302 | — |
| Charbon de sang . | 0,25 | 100 » | 24 | 36 | 38 | 39 | 41 |
| Amidon . . . . | 2 gr. | 100 » | 11,4 | 14 | 18 | 19 | 21 |
| Coton . . . . | 2 gr. | 100 » | 12 | 15 | 21 | — | — |
| Coton engallé . . | 2 gr. | 100 » | 38,7 | 45 | 49 | 53 | 56 |

Le violet cristallisé a été dosé par l'écarlate de crocéine (Kalle).

7. *Carmin d'indigo* (disulfonate de sodium).

| | m | v | Concentrations adsorbé en mmgr. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 ‰ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Laine . . . . | 2 gr. | 100 cc. | 13 | 19 | 23 | 27 | 30 |
| Charbon animal. | 0,25 | 100 | 55 | 62 | 70 | 72 | 73 |

Le carmin d'indigo a été dosé par le permanganate de potassium.

Si nous déterminons les valeurs de $\beta$ et de $^1/_p\gamma$ de la formule $x = \beta c^{1/p}$ pour les séries d'adsorption ci-dessus nous trouvons :

| Matière colorante | Substance adsorbante | $\beta$ | $^1/_p$ |
|---|---|---|---|
| Bleu de méthylène . . | Silice précipitée. . . | 37 | 0,14 |
| » | » calcinée . . . | 37 | 0,14 |
| » | Terre d'infusoires . . | 9,47 | 0,11 |
| » | Kaolin. . . . . | 7,75 | 0,12 |
| » | Alumine . . . . . | 5 | 0,15 |
| » | Oxyde de fer hydraté. | 5 | 0,15 |
| » | Charbon animal. . . | 45,5 | 0,12 |
| » | Laine . . . . . | 21 | 0,12 |
| Safranine . . . . . | Charbon de sang . . | 273 | 0,15 |
| » | Laine . . . . . | 24 | 0,15 |
| » | Silice calcinée . . . | 22,3 | 0,15 |
| » | Terre d'infusoires . . | 9,5 | 0,11 |
| Ponceau cristallisé . . | Charbon animal. . . | 27,9 | 0,15 |
| Jaune naphtol . . . | Charbon de sang . . | 260 | 0,11 |
| Acide picrique . . . | » » | 138 | 0,25 |
| Violet cristallisé. . . | Laine . . . . . | 22 | 0,15 |
| » | Silice calcinée . . . | 75 | 0,15 |
| » | Charbon de sang . . | 66 | 0,15 |
| » | Amidon . . . . . | 14 | 0,32 |
| » | Coton . . . . . | 1,6 | 0,3 |
| » | Coton engallé . . . | 8,3 | 0,2 |
| Carmin d'indigo. . . | Laine . . . . . | 0,7 | 0,5 |
| » | Charbon de sang . . | 60 | 0,15 |

Nous devons remarquer que les colorants basiques sont seuls susceptibles d'être adsorbés, outre le charbon, la laine et la soie, par le coton, la silice, le coton engallé, l'amidon, le kaolin, l'alumine et l'oxyde de fer. Les colo-

rants acides, ponceau cristallisé, jaune naphtol, acide picrique, carmin d'indigo ne sont adsorbés que par la laine, la soie et les diverses variétés de charbon animal.

Il est intéressant de comparer les valeurs de $\beta$ et de $^1/p$ que nous avons trouvées à celles trouvées par Freundlich et Losev :

Valeurs de $\beta$ et de $^1/p$ extraites de Freundlich et Losev.

| | | $\beta$ | $^1/p$ |
|---|---|---|---|
| Ponceau cristallisé . . | Charbon de sang. . . | 236 | 0,15 |
| Bleu patenté . . . . | Laine. . . . . | 25,5 | 0,159 |
| » | Charbon de sang. . . | 236 | 0,15 |
| » | Soie . . . . . | 10,9 | 0,163 |
| Fuchsine nouvelle . . | Charbon de sang. . . | 9.06 | 0,186 |
| » | Soie . . . . . | 33,7 | 0,125 |
| » | Coton. . . . . | 5,83 | 0,253 |
| Acide picrique . . . | Charbon de sang. . . | — | 0,24 |
| Acide picrique . . . (Solut. alcoolique) | Charbon de sang. . . | — | 0,23 |

Dans son étude théorique de l'adsorption, Freundlich a déduit que la température n'avait qu'une influence minime sur l'adsorption, nous avons en collaboration de L. Grand montré que cette influence est assez considérable.

Voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus à la température constante de 85° pendant 5 jours.

**Bleu de méthylène.**

Essais à 85°.

| | | | Concentrations 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $m$ | $v$ | $x$ absorbé en mmgr. | | | | | |
| Silice précipitée pure . | 1 | 200 | 87 | 147 | 192 | 232 | 245 | 266 |
| Silice précipit. calcinéc. | 1 | 200 | 85 | 142 | 194 | 233 | 253 | 273 |
| Terre d'infusoires . . | 2 | 100 | 31.5 | 40.5 | 55.9 | 62.3 | 70.6 | 73 |
| Charbon animal . . . | 2 | 200 | 100 | 193 | 261 | 270 | 276 | 265 |
| Laine . . . . . | 1 | 200 | 38 | 56 | 59 | 74 | 77 | 86 |

Ponceau (essais à 85°).
Concentrations
adsorbé en mmgr.

| | | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 °/₀₀ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Laine . . . . | 2 gr. 200 cc. | 7,1 | 10,6 | 26 | 28 | 36 | 39 |

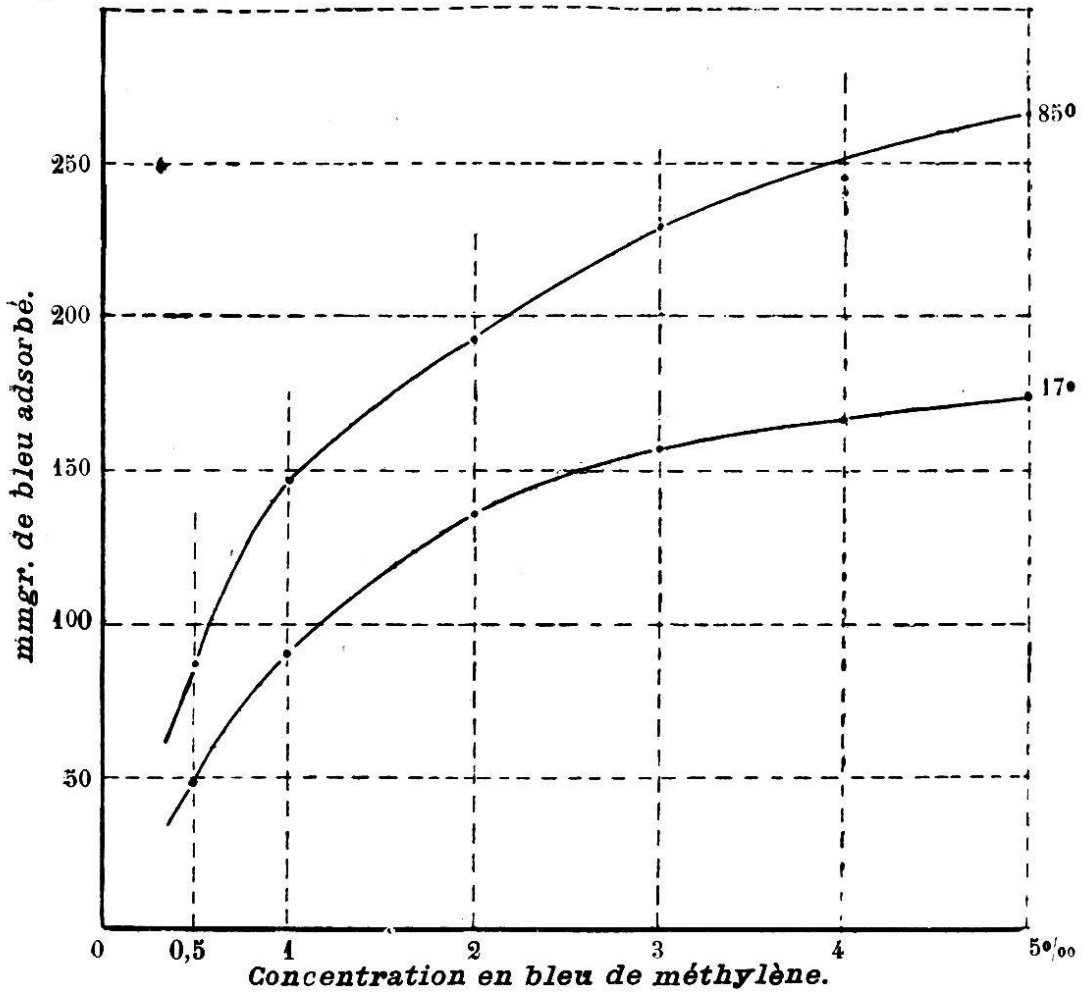
| | | Concentrations adsorbé en mmgr. 2,5 | 5 °/oo |
|---|---|---|---|
| Charbon animal . . | 2 gr. 200 cc. | 211 | 263 |

Si nous calculons les valeurs de $\beta$ et $1/p$ correspondant à ces derniers résultats nous obtenons :

| Matière colorante adsorbante | | $\beta$ | $1/p$ |
|---|---|---|---|
| Bleu de méthylène . . | Charbon animal . . . | 28,3 | 0,255 |
| » | Silice précipitée . . . | 40 | 0,3 |
| » | » calculée. . . . | 40 | 0,3 |
| » | Terre d'infusoires . . | 6,11 | 0,3 |

Dans tous nos essais les quantités d'adsorbants indiquées sont calculées à l'état sec. L'eau hygroscopique a été dosée suivant la nature du produit de 85° (laine) à 110° charbon.

Les résultats que nous avons obtenus peuvent être représentés graphiquement en portant en ordonnées les quantités de colorants adsorbés et en abcisses les concentrations. On obtient une série de courbes concaves du côté de l'axe des $x$ ainsi que le représente la figure suivante qui exprime les valeurs de la silice calcinée à 10° et à 85°.



Si nous analysons les résultats obtenus, nous remarquons tout d'abord que les concentrations auxquelles ces expériences sont exécutées sont toutes très élevées, beaucoup plus élevées que celles que l'on utilise en général dans la pratique. Aux concentrations maxima la fibre présente fréquemment des couleurs très foncées mordorées et bronzées. C'est aux concentrations minima que l'épuisement du bain est le plus complet.

Au sortir du bain les textiles étaient lavés à l'eau plusieurs fois et lorsque l'eau de dégorgeage était très peu colorée, le lavage était arrêté. Nous ne voulons pas discuter ici la question de solidité des teintures obtenues, les résultats signalés par les divers auteurs sont très divergents alors que Freundlich et Sisley ont pu enlever complètement le colorant déposé sur la laine, d'autres n'y sont pas parvenus. Nos expériences rentrent dans ce dernier cas, tous les essais que nous avons tenté pour décolorer la laine, le charbon, la silice ont été infructueux, le liquide qui l'écoulait était toujours coloré, il est vrai faiblement coloré, et le solide, laine ou silice, présentait la couleur de la teinture.

Jusqu'à présent il n'existe pas de mesure de la quantité de couleur enlevée à chaque lavage ; Knecht seul a déterminé l'acide chlorhydrique, sulfurique et la potasse caustique enlevée à la laine par des lavages à l'eau.

Ces résultats sont fort intéressants :

Extraction de substances adsorbées (E. Knecht).

| | $H^2SO^4$ | HCl | KOH |
|---|---|---|---|
| La solution primitive contient en % de laine | 5 | 7.94 | 2.5 |
| Après avoir chauffé la laine dans la solution, la solution contient | 1.40 | 5.00 | 1.38 |
| 1re extraction avec l'eau, chauffe 1 heure | 0.84 | 1.36 | 0.49 |
| 2e » » » | 0.34 | 0.67 | 0.28 |
| 3e » » » | 0.08 | 0.38 | 0.16 |
| 4e » » » | — | 0.18 | 0.11 |
| 5e » » » | — | 0.17 | 0.07 |
| 6e » » » | — | 0.02 | |
| Total dissous dans l'eau | 2.66 | 7.78 | 2.49 |
| Retenu par la laine | 2.34 | 0.16 | 0.01 |

Si l'on examine l'ensemble des substances dont l'adsorption a été étudiée il semble que l'on peut distinguer deux cas principaux: le premier serait celui des substances qui pourraient être facilement éliminées par lavages après adsorption, le second celui de substances qui seraient retenues énergiquement par l'adsorbant soit sous forme insoluble ou sous la forme soluble, ce serait l'*adsorption tinctorielle.*

A cet égard, il est intéressant d'examiner les valeurs déjà connues des constantes d'adsorption, nous avons vu que les substances cristalloïdes donnaient un exposant compris entre 0.25 et 0.425. Les matières colorantes, au contraire, que nous devons considérer comme des termes de passage entre les cristalloïdes et les colloïdes donnent un exposant compris entre 0.1 et 0.25 (pour la température ordinaire de 17°). Ainsi que ce fait a déjà été remarqué par Georgievicz, il semble que la valeur de l'exposant mesure en quelque sorte l'attraction de la fibre par le colorant. Dans les cas ou l'adsorption est faible, l'exposant atteint une valeur élevée; si au contraire l'adsorption est forte, l'exposant prend une valeur plus faible. C'est ainsi que nous trouvons pour les teintures suivantes, que l'on considère avec raison comme peu solides, des valeurs d'exposant assez élevées.

| | |
|---|---|
| Carmin d'indigo et laine . . | 0.6 |
| Violet cristallisé et coton . . | 0.3 |
| Fuchsine et coton. . . . . | 0.253 |
| Acide picrique et laine . . . | 0.25 |

Freundlich admet que la valeur de l'exposant varie peu d'un corps adsorbant à l'autre, c'est en général le cas; toutefois il existe quelques différences, par exemple celles trouvées pour le carmin d'indigo.

La constante $\beta$ varie d'un corps à un autre et sert en quelque sorte de mesure du pouvoir adsorbant du corps considéré et détermine la quantité retenue.

La couleur qui adhère à l'adsorbant semble former une couche à la surface des particules du solide, cette couche est retenue par une attraction moléculaire avec une certaine force. Cette force attractive varie avec les éléments de la couche tinctorielle, très forte même au contact des particules du solide, elle diminue progressivement jusqu'à la couche externe qui se trouve en équilibre, d'une part avec le solide, d'autre part avec la solution. Cette manière de voir permet de se rendre compte des phénomènes de dégorgeage dans lesquels la quantité de couleur enlevée décroit d'une façon continue. Plusieurs auteurs admettent que le colorant se trouve condensé à la surface du solide, nous croyons plutôt qu'il n'est qu'attiré et qu'il ne subit pas de transformation (polymerisation) moléculaire. En effet, dans les teintures de la laine par le bleu de méthylène, le bleu retenu à la surface est la base et non le chlorhydrate, or cette base est soluble dans l'eau et si l'on extrait cette base par l'alcool, on obtient un produit parfaitement soluble dans l'eau. Au contraire, le produit extrait de teintures à la fuchsine est également insoluble dans l'eau. Ces faits tendent d'une part à expliquer pourquoi les teintures de la laine par le bleu de métylène sont moins solides que les teinture à la fuchsine, et d'autre part prouvent que le corps n'est pas condensé mais simplement retenu et attiré à la surface.

Il est aussi un point très important qui a été remarqué par un grand nombre d'auteurs, entre autres Knecht, Georgievicz, Freundlich, etc. Lorsqu'on teint avec une solution d'un colorant basique qui se trouve en solution à l'état de sel (en général chlorhydrate) il y a décomposition du sel et fixation de la base colorante avec mise en liberté de l'acide inorganique. Ce fait a fait couler énormément d'encre et cette réaction a été fréquemment la cause d'interprétations fort différentes. Knecht constatait que l'acide restant dans le bain se trouvait neutralisé par des subs-

tances de nature basique, cette observation est également corroborée par des mesures de conductibilité dues à Reychler. Freundlich a montré qu'en prenant les précautions nécessaires on obtenait l'acide libre tandis que le plus souvent on constatait la solubilisation de certains éléments de la laine.

Divers auteurs ont admis que, dans la teinture du colorant basique, il devait y avoir hydrolyse du colorant (Zacharias), d'autres dissociation ionique (Freundlich, Vignon), d'autres enfin, précipitation colloïdale ; nous discuterons plus loin ces manières de voir.

Dans le cas des colorants acides, la molécule entière du colorant est adsorbée, tant la partie inorganique qu'organique. Toutefois Knecht admet que dans la teinture avec le sel de magnésium du ponceau cristallisé, il doit y avoir dissociation, tandis que Gnehm et Rötheli[1], Georgievicz Freundlich n'ont pas constaté de séparation dans la fixation du colorant et cela même pour le bleu patenté qui est un sel de Ca.

En terminant ce chapitre de l'adsorption, il convient de faire remarquer que ce phénomène a donné un appui très solide aux partisans de la théorie physique de la teinture, sans toutefois, comme nous le discuterons ultérieurement, qu'il constitue une preuve positive et irréfutable. On doit convenir que le fait que la quantité de colorant fixé varie avec la concentration, la température, etc., ne peut s'accorder avec la conception d'une combinaison chimique définie dans laquelle les constituants sont en proportions constantes.

Comme annexe à ce chapitre de l'adsorption, nous résumerons quelques observations faites en cours de l'étude.

Nous avons remarqué que les adsorbants qui contiennent le plus d'eau hygroscopique retenaient la plus grande

[1] Gnehm et Rötheli. *Z. für angew. Chemie 1898*, p. 210.

quantité de colorant, et nous nous sommes demandé si la quantité du colorant adsorbé n'était pas en relation avec l'eau hygroscopique contenue dans l'adsorbant. Cette idée, déjà émise par Zacharias, n'avait été accompagnée d'aucune preuve.

Il est de fait que jusqu'à maintenant la preuve n'existe pas et nous n'avons aucun résultat positif montrant que cette idée soit fondée, toutefois il est ressorti de nos essais des renseignements très intéressants qui nous ont fait comprendre combien il est difficile de concevoir un corps adsorbant *pur*.

En effet, les corps adsorbants, silice, charbon, laine, etc., chaque fois qu'ils sont plongés dans un liquide contenant des électrolytes, adsorbaient partiellement ces dernières substances, en retenaient une faible quantité que de longs lavages n'éliminaient que très partiellement, de telle façon que nous ignorons encore maintenant ce que c'est qu'un adsorbant pur. Nous allons discuter la chose avec des exemples qui nous ont été fournis par le charbon animal et la laine.

Le charbon de sang ainsi que les variétés de charbon animal du commerce que nous avons étudié pris tels quels montraient une puissance d'adsorption à peu près égale pour le bleu de méthylène et le ponceau cristallisé.

Nous avons cherché a purifier le charbon de sang en le traitant par HCl, $H^2So^4$, NaOH. Nous avons remarqué qu'il est beaucoup plus facile d'éliminer par lavages NaOH adsorbé par le charbon que les acides. Des mois et des mois de lavage continu ne suffisent pas pour enlever les acides, tandis que quelques lavages suffisent pour NaOH. Ce fait intéressant montre une analogie complète avec ce que Knecht a observé pour la laine.

Après purification du charbon, aussi complète que possible, nous avons adsorbé des solutions équivalentes et de même volume de ponceau cristallisé et de bleu de méthylène.

Après adsorption nous avons constaté que le bleu de méthylène était adsorbé en quantité plus considérable que le ponceau. C'est une nouvelle analogie avec la laine, et l'ensemble de ces faits fait comprendre l'énorme influence des substances étrangères accompagnant les charbons.

En ce qui concerne la laine, nos essais ont porté sur un grand nombre d'échantillons soit comme laines non travaillées soit comme laines en écheveaux ; ces dernières étaient des produits pris dans le commerce tandis que les premières provenaient de la fabrique de drap Meyer à Moudon (Suisse). Il était indispensable de laver à fond les échantillons de laine pour éliminer les dernières traces d'électrolytes qu'elles pouvaient contenir. Dans ce but les laines brutes ont été placées dans de petits sacs de canevas et comme plusieurs d'entre elles n'avaient subi qu'un dégraissage sommaire, nous les avons prélablement lavées en bain de savon tiède, frottées de savon, lavées en eau tiède puis en eau froide. Ce traitement a été répété trois fois dans les mêmes conditions ; il a été ensuite appliqué une fois séparément aux laines filées, qui ont été réunies, ensuite aux laines brutes et toutes ensembles, à deux reprises, ont été savonnées et lavées dans le même récipient, d'abord à l'eau tiède puis à l'eau froide. Enfin, tous ces échantillons ont été soumis à un lavage prolongé à l'eau distillée, puis séchés à l'air et placés dans des flacons fermés à l'émeri. L'eau a été dosée en séchant à l'étuve, à 85°, environ 1 gramme de chaque laine placé dans un flacon à peser. Ce dosage a été effectué le même jour et dans des conditions identiques pour toutes les laines afin d'éliminer les erreurs dues aux variations de l'humidité de l'air.

Comme l'indique le tableau ci-dessous. la quantité d'eau hygroscopique contenue dans la laine et dosée comme il vient d'être dit, varie de l'une à l'autre dans les limites de 8.11 à 12.60 %.

[1] Cf. Pelet et Andersen, *Revue des matières colorantes*, 1908.

Dans une première série d'essai, nous avons pesé 3 grammes de chaque sorte de laine et les avons placés dans des flacons fermés en présence de 200 cm³ d'une solution de bleu de méthylène pur, d'une concentration telle que chaque flacon renferme 0.3 gr. de colorant (1.5 °/₀₀). Dans la seconde série d'essais 5 grammes de laine ont été placés au contact d'une solution de ponceau cristallisé à 0.2 gr. pour 200 cm³. Dans les deux cas le contact a duré 5 jours à la température de 18°. La titration du colorant non adsorbé était effectuée pour le bleu de méthylène au moyen d'une solution de titre connu de ponceau cristallisé et inversément. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant (cf. p. 98).

Il serait prématuré de tirer de ces résultats des conclusions générales, tout d'abord parce que le nombre des laines en expériences est bien restreint; puis il faudrait rechercher si la composition des diverses laines essayées est identique ou non, problème singulièrement ardu étant donné l'état encore rudimentaire de nos connaissances sur les textiles. Il faudrait déterminer aussi dans quelle mesure les lavages successifs modifient le pouvoir adsorbant et s'il existe pour chaque laine un pouvoir adsorbant limite caractéristique pour chacune d'elles. Le résultat le plus important de ces essais est que le bleu de méthylène est régulièrement adsorbé en quantité beaucoup plus grande que le ponceau; ce qui est conforme au fait qu'en présence d'eau la laine est légèrement négative.

Nous nous proposons de poursuivre des essais dans cette direction et nous résumons quelques renseignements déjà obtenus. Nous avons repris quatre des laines en écheveaux de nos essais précédents N^os^ 19, 18, 12 et 15 et leur avons fait subir un nouveau lavage en savonnant trois fois en eau tiède puis laissant deux fois 24 heures dans l'eau de savon, faisant suivre d'un lavage à fond en eau ordinaire et enfin passage dans l'eau distillée une nuit durant. Les

| DÉSIGNATION DES ÉCHANTILLONS DE LAINE | Eau en p. 100 dans la laine séchée à 85°. | Bleu de méthylène en mmgr. fixé par 1 gr. de laine sèche. | Ponceau en mmgr. fixé par 1 gr. de laine sèche. |
|---|---|---|---|
| a) *Laines non travaillées.* | | | |
| Nos | | | |
| 1. Laine mérinos de Port-Philippe (Australie) extra-supérieure, lavée à dos et à chaud | 10,28 | 28 | — |
| 2. Laine d'Allemagne du Sud, lavée à dos | 10,20 | 28 | — |
| 3 Laine d'Italie, lavée | 10,40 | 33 | — |
| 4. Laine de Hongrie, finesse moyenne, lavée à dos | 9,82 | 36 | — |
| 5. Laine suisse, blanche, lavée | 9,52 | 42 | — |
| 6. Laine de Port-Philippe, supérieure, croisée, lavée à froid | 10,55 | 22 | 5,1 |
| 7. Laine Nouvelle-Zélande, croisée, lavée à froid | 10,41 | 26 | 5,6 |
| 8. Laine de Port-Philippe, croisée, extra-longue, lavée | 10,08 | 27 | 2,6 |
| 9. Laine de Buenos-Ayres, croisée, commune, lavée | 10,97 | 33 | 5,1 |
| 10. Laine grossière du Haut-Valais (Suisse), grosses fibres droites, provenant de moutons à nez noirs | 12,60 | 36 | 6,8 |
| 11. Laine brune suisse, lavée | 10,05 | 47 | 8,9 |
| b) *Laines en écheveaux.* | | | |
| 12. Laine de Hambourg, N° 6, 5 fils | 9,10 | 47 | 4,8 |
| 13. Laine Cachemire, N° 40, 8 fils | 9,08 | 52 | 6,1 |
| 14. Laine anglaise N° 20, 6 fils | 8,64 | 60 | 4,0 |
| 15. Laine anglaise (feutrée, qualité moyenne) | 8,11 | 63 | 8,9 |
| 16. Laine Botany | 9,46 | 65 | 6,5 |
| 17. Laine décatie, N° 36, 8 fils | 10,08 | 69 | 5,9 |
| 18. Laine andalouse | 9,17 | 80 | 5,1 |
| 19. Laine Gobelin, 4 fils | 9,38 | 65 | — |
| 20. Laine Terneau, supra, 4 fils | 9,40 | 69 | — |

laines une fois séchées, nous avons dosé l'eau et les cendres et prélevé 5 gr. de laine qui ont été plongés 5 jours dans 200 cm³ d'une solution de ponceau à 1.5 ‰ et 3 gr. plongés dans une solution de même volume et de même teneur en bleu de méthylène. Les laines ont été ensuite traitées de la même façon que précédemment et lavées, séchées à l'air puis plongées dans des solutions de ponceau et de bleu de méthylène. Nous devons remarquer que par ces derniers lavages les laines commençaient à se feutrer,

Les résultats obtenus sont les suivants :

| Désignation des laines Résultats obtenus auparavant (p. 98) | | | | 1er lavage | | | | 2e lavage | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H^2O$ % | B-M fixé mmgr. par 5 gr. laine sèche. | Ponceau fixé mmg. p. gr. laine sèche. | Eau % | Cendres % | B-M | Ponceau | Eau % | Cendres % | B-M | Ponceau |
| N° 19 Gobelin . . | 9.38 | 65 | — | 13.36 | 1.67 | 67.00 | 2.8 | 11.8 | 1.40 | 70 | 1.0 |
| N° 18 Andalouse . | 9.17 | 80 | 5.1 | 12.79 | 1.85 | 83.0 | 2.6 | 11.3 | 1.88 | 83 | 0.4 |
| N° 12 Hambourg . | 9.17 | 47 | 4.8 | 12.59 | 1.26 | 52.8 | 2.8 | 11.4 | 1.30 | 52 | 2 0 |
| N° 15 Anglaise . . | 8.11 | 63 | 8.9 | 12.86 | 1.80 | 70.0 | 3.2 | 11.0 | 1.46 | 72 | 0.6 |

Ces résultats montrent que le ponceau fixé diminue sensiblement et le bleu de méthylène fixé augmente légèrement. Ces faits peuvent s'expliquer par l'adsorption d'une faible quantité de NaOH contenu à l'état dissocié dans le savon.

Nous avons entrepris une étude méthodique des propriétés du charbon animal et de la laine, les résultats d'ensemble seront publiés ultérieurement.

Pour compléter ce chapitre de l'adsorption, il suffira d'indiquer quelles sont les substances douées du pouvoir adsorbant. Ce sont en tout premier lieu les différents textiles qui jouissent de propriétés adsorbantes fort différentes, maxima dans le cas de la laine et la soie, elles diminuent beaucoup pour les fibres végétales. Conjointement aux fibres, les diverses variétés de charbons décolorants jouissent de propriétés adsorbantes très variables d'une espèce à l'autre, minima avec le noir de fumée elles sont au contraire très grandes pour les charbons de sang, charbons

animaux purifiés et les variétés de charbons décolorants[1] de la chem. Fabr. de Stassfust. Quant aux substances minérales douées de propriétés adsorbantes ce sont en général les dérivés insolubles d'éléments à valence élevée (silice et ses variétés, oxydes de fer et de chrome, alumine hydratée, etc.) et dont les oxydes ou autres dérivés sont susceptibles de former des solutions colloïdales. Les dérivés insolubles des métaux divalents tels $CaCO^3$, $MgCO^3$, etc., n'ont pas de propriétés adsorbantes nettement marquées.

## CHAPITRE II

## L'électrisation de contact et ses relations avec la teinture.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de montrer les relations que la teinture présente, d'une part, avec les précipitations des solutions colloïdales et, d'autre part, avec les lois de l'électrisation de contact.

Nous résumerons brièvement les propriétés des solutions colloïdales renvoyant le lecteur pour plus de détails aux travaux originaux ou aux publications sur cette matière[2].

On désigne sous le nom de fausse solution ou solution colloïdale les liquides en apparence homogène mais contenant en suspension des particules solides nommées *micelles* ou *granules*. Les micelles sont invisibles à l'œil, mais visibles à l'ultramicroscope, leur grandeur varie de 6 $\mu\mu$ à 200 $\mu\mu$[3].

---

[1] Produits obtenus comme déchets de fabrication et qui nous ont été procurés par la fabrique même, grâce à l'obligeance de M. le Prof. P. de Wilde.

[2] *Dict. Wurtz.* 2e supplément. Paul Dutoit. Article *Fausses solutions.* — Cotton et Mouton. *Les ultra-microscopes.* Paris. — Zigsmondy. *Zur Erkentniss der Kolloïden.* — A. Muller. *Allgemeine Chemie der Kolloïden.* — *Zeitschrift fur Kolloïden.* 1906-1908. Tome I à III. — Larguier des Bancels. *Le mécanisme du mordançage. Rev. gén. Mat. Col.* 1908, juillet.

[3] $1\ \mu\mu = \frac{1}{1\,000\,000}$ mm.

Les micelles sont électrisés positivement ou négativement, animés d'un mouvement oscillatoire (mouvement brownien) et d'un mouvement de translation.

Sous l'influence du courant électrique les micelles des fausses solutions positives sont transportées à la cathode, celles des fausses solutions négatives à l'anode (cataphorèse),

A l'origine, on a cru qu'une fausse solution devait être soit positive soit négative ; on sait maintenant que dans de nombreux cas la fausse solution d'un même corps peut dans certaines conditions être positive ou négative et que ce signe dépend essentiellement de la nature du liquide intermicellaire ou du revêtement des micelles en substances adsorbées.

La fausse solution formée dans un solvant neutre paraît dans la plus grande généralité des cas négative, lorsque la constante diélectrique des micelles est plus petite que la constante diélectrique du liquide (Règle de Cohen).

En milieu acide ou en présence d'ions polyvalents positifs, la fausse solution est généralement positive ; en milieu basique ou en présence d'ions polyvalents négatifs, la fausse solution est négative.

Les fausses solutions sont susceptibles de floculer, c'est-à-dire de précipiter et de former des *gels*.

La floculation est produite par une fausse solution de signe inverse. En ajoutant peu à peu une solution négative B à une solution positive A, cette solution rendue de moins en moins stable, ne tarde pas à précipiter. La précipitation est totale pour une proportion convenable de A et de B. En ajoutant B en excès, le floculat peut être solubilisé et le mélange des fausses solutions posséderait alors le signe de B, tandis qu'au commencement de l'opération il était de signe inverse. Le gel est neutre au point de précipitation optima.

La floculation est également produite par l'addition

d'électrolytes, Ce sont les ions de signe inverse (ions floculateurs) qui provoquent la floculation, leur action est d'autant plus puissante que leur valence est plus élevée. Toutefois les ions monovalents H et OH font exception à la règle de la valence, leur action floculante est beaucoup plus élevée que ne l'indiquerait leur valence unique.

La floculation par les électrolytes correspond également à une neutralisation des micelles.

Les règles de l'électrisation de contact sont dues à J. Perrin qui, dans une étude remarquable[1], a signalé le parallélisme étroit qui existe entre la floculation des fausses solutions et l'électrisation de contact.

Ces règles peuvent être résumées de la façon suivante :

Lorsqu'un solide en poudre et insoluble est en contact avec un liquide ionisant, il se produit une différence de potentiel. Dans la règle, le solide est électrisé positivement en milieu acide et négativement en milieu alcalin ; en tout cas le potentiel du solide est toujours élevé par les acides et diminué par les alcalis. Les ions polyvalents de signe opposé à celui de la paroi diminuent l'électrisation de la paroi et parfois même en renversent le signe. Ces ions polyvalents de signe inverse adhèrent solidement et forment une teinture que l'eau de lavage n'enlève que lentement.

Il y a donc un parallélisme absolu entre la floculation des colloïdes et l'électrisation de contact : les ions qui floculent une fausse solution, déchargent les parois.

Dans son étude, J. Perrin remarquait déjà qu'il devait exister une analogie probable entre ces propriétés et les phénomènes de teinture et affirmait déjà que la teinture méritait d'être étudiée en tenant compte de ces vues nouvelles.

---

[1] J. Perrin. *Journal de Chimie physique*. II 601 et III 50.

Si nous recherchons dans la littérature des travaux sur la teinture, les études antérieures qui se rapprocheraient le plus de cette action des électrolytes, nous trouvons en tout premier lieu les travaux de P. Hermann [1] sur la fixation de l'alumine par les textiles au dépens de $Al^2(SO^4)^3$ en présence de qualités variables d'acides ou de bases. Hermann a remarqué cette action et il en a déduit sa théorie ionique du mordançage. Cette théorie était d'ailleurs très incomplète, les travaux dans cette direction n'ont pas été poursuivis et l'étude d'Hermann a passé presque inaperçue.

L'action des acides et des bases était connue depuis ongtemps mais interprétée en général par des explications où l'on tenait compte avant tout de la différence de solubilité, un certain nombre d'explications étaient fantaisistes, nous n'en citerons qu'une pour mémoire : W. Suida remarquait que la laine, sous l'action de la soude, devenait plus acide !

*Influence des acides sur la teinture* [2].

Dans ces essais, nous avons placé en contact pendant cinq jours à 17°, les quantités pesées d'adsorbant, charbon de sang ou laine et des solutions de même volume et de même concentration de colorant mais contenant des quantités variables d'acides. Le mélange contenu dans un flacon fermé était fréquemment agité.

Au bout de cinq jours nous opérions le dosage du colorant non adsorbé, le ponceau cristallisé (type de colorant acide) était dosé par le bleu de méthylène et le bleu de méthylène (type de colorant basique) par le ponceau.

---

[1] *Färber Zeitung. loc. cit.*

[2] Pelet et Andersen. *Comptes-rendus Académie des Sciences*, décembre 1907.

**Tableau I.**

| | Acide ajouté | $HCl\frac{n}{10}$ | $H^2SO^4\frac{n}{10}$ | $H^3PO^4\frac{n}{10}$ |
|---|---|---|---|---|
| Charbon de sang 1 gr. 100 cc. ponceau cristallisé contenant 0,3718 gr., après addition d'acide, le volume liquide est complété à 200 cc. | cc | Ponceau absorbé en mmgr. | | |
| | 30 | 104 | 96 | 91 |
| | 20 | 96 | — | — |
| | 8 | 86 | 86 | 80 |
| | 0 | 74 | 74 | 74 |
| Laine 5 gr., soit 4,715 gr., séchée à 85°. 100 cc. ponceau crist. à 0,1860 gr. Ce volume est complété à 200 cc. après addition d'acide. | 28 | 171 | 153 | 102 |
| | 18 | 158 | 139 | 80 |
| | 8 | 109 | 79 | 80 |
| | 0 | 44 | 42 | 42 |
| Laine 5 gr. (4,715 gr , séchée à 85°). Bleu de méthylène 100 cc. contenant 0,25 gr., après addition d'acide, le volume est complété à 200 cc. | | Bleu de méthylène absorbé en mmgr. | | |
| | 30 | 17 | — | — |
| | 20 | 20 | 27 | 32 |
| | 10 | 20 | 37 | 79 |
| | 0 | 156 | 156 | 152 |

Les nuances des laines des essais précédents après lavages étaient en correspondance avec les quantités adsorbées.

Ces recherches se résument comme suit :

*Les acides augmentent la teinture des colorants acides et diminuent la teinture des colorants basiques.*

Cette action peut être interprétée par analogie aux règles de l'électrisation de contact, *elle serait due aux ions* $H+$.

*Influence des alcalis sur la teinture.*

Les essais ont été faits dans les mêmes conditions que les précédents :

**Tableau II**

| | Colorant absorbé mmgr. |
|---|---|
| Charbon 1 gr. 100 cc. ponceau c. 0.3718 gr. 10 cc. NaOH $\frac{n}{10}$. Volume étendu à 200 cc. . . . . | 66 |
| Laine 5 gr. 100 cc. ponceau c. 0.1850 gr. 10 cc. NaOH $\frac{n}{10}$. Volume étendu à 200 cc. . . . . | 24 |
| Laine 5 gr. 100 cc. bleu méthylène 0.25 gr. 10 cc. NaOH $\frac{n}{10}$. Volume étendu à 200 cc. . . . . | 249 |

Les nuances des laines après lavages étaient en correspondance avec les quantités adsorbées.

Le résultat qui concorde avec les règles de l'électrisation de contact montre que *les bases agissent d'une façon inverse des acides, elles diminuent la teinture des colorants acides et augmentent celle des colorants basiques. Cette action serait due aux ions OH —.*

### *Influence des sels sur la teinture*[1].

Nous avons fait les essais quantitatifs suivants, ils sont exécutés dans les mêmes conditions que les précédents :

Laine 2 gr., bleu de méthylène 200 cc. à 0.5 ‰.

| Le bain est additionné de | Quantité de bleu de méthylène adsorbe en mmgr. |
|---|---|
| 0.3 gr. $Na^2SO^4$ | 77.7 |
| 0.3 gr. $Na^2HPO^4$ | 97.5 |
| 0.2 gr. $BaCl^2$ | 68.7 |
| Quelques gouttes $PtCl^6H^2$ | (79.2)? |
| Aucune addition | 74.5 |

La valeur 79.2 obtenue par addition de chlorure de platine est le résultat de plusieurs dosages avec le ponceau. le colorimètre donne des résultats entièrement différents,

[1] Pelet et Grand. *Kolloïdzeitschrift, II,* septembre 1907.

Nous considérons cette valeur 79.2 mmgr. comme inexacte, le dosage par le ponceau a été influencé par HCl ou le platine ou toute autre cause. La preuve de cette erreur de dosage est en outre fournie par la laine lavée au sortir du bain qui est la moins colorée de toutes. Les nuances des laines se succèdent dans l'ordre suivant, de la plus foncée à la plus claire.

Laines teintes en présence de

| 1° $Na^2HPO^4$ | 2° $Na^2SO^4$ | 3° Sans addition | 4° $BaCl^2$ | 5° $PtCl^6H^2$ |
|---|---|---|---|---|
| plus foncée | | | | plus claire |

De ces résultats il ressort nettement que d'une part les ions négatifs $SO^{4--}$ et $PO^{4---}$ ont augmenté la teinture du bleu de méthylène (colorant basique), tandis que les ions positifs $Ba^{++}$ et $Pt^{++++}$ l'ont diminuée.

Les ions des électrolytes agissent donc en teinture comme dans les précipitations colloïdales en suivant la règle de la valence.

2e *série.* — 2 gr. de laine sont placés dans 200 cc. de ponceau cristallisé à 0,5 °/oo

| Le bain est additionné de | Quantité adsorbée en mmgr. |
|---|---|
| $Na^2SO^4$ 0.3 gr. | 11 4 |
| $Na^2HPO^4$ 0.3 gr. | 0 |
| 2 gttes $PtCl^6H^2$ | 20 |
| Sans addition | 13.1 |

Les observations sont ici l'inverse de celles que nous avons faites avec le bleu de méthylène. Les nuances des laines correspondent avec les résultats obtenus allant de la plus claire à la plus foncée ; nous avons celles teintes en présence de :

| $Na^2HPO^4$ | $Na^2SO^4$ | Sans addition | $PtCl^6H^2$ |
|---|---|---|---|
| plus claire | | | plus foncée |

L'essai avec $BaCl^2$ n'a pas pu être fait parce que ce sel précipite le ponceau.

Nous avons encore exécuté les deux séries suivantes (III et IV) :

III. Silice 1 gr., bleu de méthylène 200 cc. solution à 1 $^0/_{00}$.

| Le bain est additionné de | Quantité adsorbée en mmgr. |
|---|---|
| $Na^2SO^4$ 0.2 gr. | 69.6 |
| $Na^2HPO^4$ 0.2 gr. | 79.7 |
| $BaCl^2$ 0.2 | 64 |
| Sans addition | 67 |

IV. Charbon animal 1 gr. 200 cc. solution de ponceau cristallisé à 1 $^0/_{00}$.

| Le bain est additionné de | Quantité adsorbée en mmgr. |
|---|---|
| $Na^2SO^4$ 0.2 | 67.5 |
| $Na^2HPO^4$ 0.2 | 57.5 |
| Sans addition | 70.1 |

En résumé les ions négatifs ont augmenté la teinture du bleu de méthylène (colorant basique), les ions positifs la diminuent, c'est le contraire dans le cas du ponceau.

*La teinture des colorants basiques est activée par les ions de signe contraire (ions négatifs), les ions plurivalents ont une action prépondérante.*

*Les ions de même signe que le colorant (ions positifs) retardent la teinture et cela d'autant plus que la valence est plus élevée.*

*Un énoncé symétrique s'applique à la teinture des colorants acides.*

Dans ces énoncés, ainsi que le lecteur l'aura immédiatement remarqué, nous avons donné un signe au colorant, par exemple le bleu de méthylène colorant basique est devenu colorant « positif », car sans l'exprimer nettement nous l'avons déjà assimilé à un colloïde positif. Ce serait l'inverse pour le ponceau.

L'ensemble de ces conclusions sont de nouveau à comparer avec les règles de l'électrisation de contact et celles de la coagulation des colloïdes. Il y a là plus qu'une simple analogie et bien que la teinture soit un phénomène très complexe, il est soumis à des conditions de même ordre que les deux phénomènes auxquels nous les comparons.

Nous venons de préciser l'action des électrolytes en

teinture, pour interpréter ces résultats d'une façon exacte, il conviendrait de déterminer d'une façon précise non seulement comment les électrolytes agissent, mais sur quoi ils agissent. En effet, dans la teinture nous avons en présence le colorant et le textile. On peut concevoir les cas suivants.

1° Le colorant est seul en fausse solution. (Le textile serait inerte).

2° Le textile serait assimilé à un gel et fonctionnerait comme une grande paroi de Perrin. (Le colorant serait un électrolyte).

3° Le colorant serait en fausse solution et le textile fonctionnerait comme un gel ou comme une grande paroi.

Cette dernière hypothèse paraît la plus simple et la plus rationnelle; elle considère immédiatement la teinture comme une précipitation mutuelle de deux colloïdes de signe contraires. La plupart des auteurs qui se sont occupés de cette question ont admis cette manière de voir et mon collègue, M. J. Larguier des Bancels, dans une très intéressante étude[1], discute le mécanisme du mordançage en se plaçant également à ce point de vue. Nous même avons également partagé cette manière de voir, mais il importe de remarquer que si les choses se passaient de cette façon, il serait impossible de teindre la laine considérée comme un colloïde négatif sans addition d'un électrolyte. Une teinture de la laine par le ponceau cristallisé ne serait possible qu'après addition de sel ou d'acide. Nous arrivons donc à cette nécessité que les matières colorantes acides *doivent être des électrolytes*.

Nous pouvons donc concevoir un quatrième cas, dans lequel le textile est assimilé à un gel, la matière colorante à un électrolyte qui serait fixé suivant les lois de l'adsorption.

---

[1] *Revue mat. col.* 1908. Juillet.

Il convient donc d'examiner maintenant les propriétés des textiles et des matières colorantes.

Nous terminons ce chapitre par une discussion sur la nature colloïdale des textiles, que nous ferons suivre de quelques applications qui sont la conséquence des faits exposés au chapitre II. Nous discuterons la nature des solutions des matières colorantes dans le chapitre IV.

Plusieurs auteurs ont déjà assimilé les textiles à des gels, les textiles étant considérés comme des gels auxquels on aurait enlevé la plus grande partie de leur eau et qui ne pourraient se gonfler indéfiniment au contact de l'eau, caractère qui les différencierait des colloïdes hydrophiles, tels que la gélatine. Cette différence permettrait de classer les textiles et les adsorbants analogues sous le titre général de *xérocolloïdes* (colloïdes secs) si cette conception se justifie, les textiles prendraient ainsi place entre les gels et les solides à grandes parois, formant la série suivante :

fausses solutions
gels
xérocolloïdes (textiles et adsorbantes)
solides à grandes parois

dont les analogies ressortent de ce que nous avons dit précédemment.

Cette analogie entre les gels et les textiles peut aussi expliquer les vues suivantes.

Justin Mueller considère que le feutrage de la laine est fonction de ses propriétés colloïdales.

Zacharias fait reposer sa théorie de la teinture sur la nature colloïdale des textiles.

Biltz montre expérimentalement l'analogie entre les gels et les textiles.

Enfin Freundlich et Losev et Pelet et Grand démontrent dans leurs études sur l'adsorption l'analogie entre les substances minérales insolubles en poudre et les variétés de charbon avec les fibres.

Nous pouvons donner maintenant quelques preuves nouvelles de l'électrisation de contact des adsorbants.

Nous avons vu dans l'étude de l'adsorption que le bleu de méthylène était adsorbé par l'alumine et l'oxyde de fer hydraté. Ce fait paraissait au premier abord singulier puisque l'oxyde de fer et l'alumine forment des fausses solutions positives et qu'ils sont l'un et l'autre de nature basique.

Nous devons toutefois remarquer que C.-O. Weber avait également montré que les colorants basiques se fixent sur l'alumine.

Une étude plus complète de cette observation nous a montré que l'alumine et l'oxyde de fer que nous avions utilisés dans nos essais malgré nos nombreux lavages retenait des traces d'électrolytes. Les eaux de lavage ne tournaient pas le tournesol, mais en chauffant le produit sec dans un tube il abandonnait de l'eau et cette eau condensée sur les parois était légèrement alcaline. Ce fait démontrait que l'alumine précipitée par un excès d'ammoniaque en avait adsorbé une petite quantité qui, grâce aux ions HO —, communiquait à l'alumine une charge négative suffisante pour fixer le colorant positif. En effet, l'alumine chauffée ne se teint pas par le bleu de méthylène, de même que l'alumine parfaitement pure ou mordancée par des ions positifs, tandis que ces produits fixent les colorants acides.

Nous avons donc le cas d'un corps adsorbant qui peut, suivant les conditions de sa préparation, présenter un signe ou l'autre.

Nous avons fait d'autres observations analogues; c'est ainsi que dans nos premiers essais nous avons constaté ce fait curieux que les différents charbons que nous avons employés retenaient des quantités sensiblement égales de ponceau cristallisé et de bleu de méthylène.

Voici quelques résultats :

| | Eau °/₀ | Cendres °/₀ | Bleu de méthyl. adsorbés en mmgr. pour 2 gr. d'adsorb. | Ponceau cristallisé adsorbés en mmgr. pour 2 gr. d'adsorb. |
|---|---|---|---|---|
| Charbon d'os pulvérisé . . . . | 7.91 | 83.56 | 47.2 | 48.3 |
| » » granulé . . . . | 6.07 | 78.39 | 55.8 | 47.7 |
| » » purissimum siccum | 11.96 | 10.69 | 131.9 | 128.3 |
| » de sang. . . . . | 17.86 | 9 84 | > 500 | > 500 |

Dans nos recherches ultérieures nous avons cherché à purifier l'un des charbons, nous avons choisi dans ce but le charbon de sang et nous l'avons traité par les acides, une partie aussi par NaoH puis nous avons lavé à l'eau distillée longuement jusqu'à ce qu'on ne constate plus la réaction du chlore de H Cl avec Ag $NO^3$.

Après trois mois de lavages journaliers

0,25 gr. de charbon de sang pur adsorbait 44.2 mmgr. Bleu de méthylène
18.8 » Ponceau cristallisé

Le charbon traité par NaOH, puis lavé, adsorbait les mêmes quantités de colorants que ci-dessus.

Cet essai est très important, car il montre une nouvelle analogie entre la laine et le charbon relativement purifié, c'est-à-dire que les colorants basiques se fixent en quantité beaucoup plus grande que les colorants acides.

Je dois remarquer que le charbon de sang purifié plongé dans l'eau pure présentait encore une conductibilité spécifique appréciable, prouvant ainsi la présence d'électrolytes encore adsorbés.

Dans l'étude de la fixation du ponceau cristallisé et du bleu de méthylène nous avons vu également l'influence des lavages. Dans le cas du charbon, comme de la laine, l'eau semble entraîner des ions positifs (ou augmenter les ions négatifs à la surface du corps). Il résulte de ces observations que nous ne connaissons pas encore ce que nous pourrions appeler un adsorbant pur, puisqu'ils retiennent toujours des traces d'électrolytes et que nous ne savons pas déterminer à quel moment ils sont complètement éliminés.

Si nous revenons maintenant au cas de la teinture nous examinerons quel signe affecte la laine dans diverses solutions. J. Larguier des Bancels[1] a cherché à déterminer directement le signe de la laine par cataphorèse, dans ce but il a placé la laine finement coupée dans un tube en U afin d'observer son déplacement sous l'influence du courant. Le résultat a été nul, la laine trop lourde tombait rapidement au fond du tube. Le résultat fut également nul en pulvérisant la laine préalablement congelée dans l'air liquide.

Nous sommes donc obligés de raisonner par analogie et d'admettre que dans l'eau pure la laine s'électrise négativement, cette analogie est déduite d'une part de la règle de Cohen et du fait que les fausses solutions d'albumine sont négatives dans l'eau pure.

La charge négative de la laine peut se vérifier de la façon suivante, en ajoutant à la laine plongée dans l'eau la solution de la combinaison d'un colorant acide à un colorant basique[2] la laine dissocie la combinaison des deux colorants et fixe le colorant positif seul. Cette expérience très nette a donné un résultat positif avec les combinaisons de colorants suivants :

| Acides | basiques |
|---|---|
| Jaune naphtol et | Bleu de méthylène, |
| Eosine | » |
| Rouge congo | » |

Si aux bains précédents on ajoute quelques gouttes de soude caustique ou si la laine a été au préalable plongée dans un bain légèrement alcalin, on constate que la laine au sortir du bain présente toujours et seulement la teinte du colorant basique, le colorant acide restant en solution. En exécutant l'expérience inverse, soit en ajoutant au bain

[1] Communication inédite.

[2] Pelet-Jolivet. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences,* Paris décembre 1907, et *Kolloid Zeitschrift* 1908.

quelques gouttes d'acide ou en mordançant la laine dans un bain acide, on observera la fixation du colorant acide sur la laine tandis que le colorant basique reste en solution.

De ces faits, nous sommes fondés d'admettre que la laine est négative en solution neutre et alcaline et devient positive en solution acide; elle se comporte donc comme une grande paroi étudiée par J. Perrin.

Les mêmes phénomènes s'observent avec le charbon, avec cette différence toutefois que l'on ne peut constater que le changement de couleur de la solution. Il convient aussi d'employer de faibles quantités de charbon sans cela il y a décoloration totale.

Quant à la silice qui ne fixe que les colorants basiques, il est impossible de réaliser la même expérience, le colorant basique seul est fixé et cela quelquefois même en présence d'acides. Dans ce dernier cas j'ai pu obtenir des teintures violacées indiquant une fixation du bleu et du ponceau à la fois mais alors l'interprétation devient plus délicate, il est nécessaire d'admettre qu'il y a teinture successive et que le ponceau s'est fixé grâce à l'adsorption préalable du bleu de méthylène.

Un certain nombre de cas analogues peuvent être expliqués de la même façon :

1. Teinture de la laine dans un mélange de bleu de méthylène et de ponceau. En bain neutre ou alcalin, même si le ponceau est en léger excès et si l'on opère rapidement, le bleu se fixe seul. En bain acide, même si le bleu est en excès, le ponceau se fixe seul, toutefois dans ce dernier cas, suivant les conditions dans lesquelles on opère, on constate la fixation d'un peu de bleu, surtout si l'on opère lentement et si l'excès de bleu est considérable.

2. En 1900, M. Kœchlin a trouvé qu'un tissu partiellement imprégné de NaOH, donnait avec le même colorant basique des teintes plus foncées aux points ayant reçu l'alcali.

3. Les doubles colorations employées en bactériologie sont en général des mélanges de colorants acides et basiques, lorsqu'on obtient une double coloration on peut admettre que les éléments cellulaires qui ont fixé le colorant basique étaient mordancés par des ions OH — tandis que ceux fixant le colorant acide étaient revêtus de ions positifs H +. (Colorants de Romanowsky, Giemsa, Marino.) Les dépôts simultanés des deux colorants peut dans certains cas être réalisés (Réactions du sang de Ehrlich).

4. On peut également appliquer sur la même fibre successivement une série de colorants et procéder ainsi à une série de *remontages*. Il est donc possible de teindre successivement avec plusieurs colorants basiques, ou plusieurs acides ou encore en alternant. Pour fixer le colorant, il conviendra de mordancer en acide avant chaque bain de colorant acide et de passer en alcali avant de teindre au colorant basique.

Il va sans dire que dans cet exemple, comme d'ailleurs dans toute cette étude[1], nous ne discutons pas la question de la solidité de la teinture.

L'ensemble de ces faits prouve l'analogie des fibres avec les gels et les grandes parois, nous sommes donc fondés d'admettre que la charge du textile dépend de la nature du bain.

## CHAPITRE III

## Les relations entre l'adsorption et l'électrisation de contact.

Nous désirons montrer que l'adsorption et l'électrisation ne sont que les deux faces, en apparence sans liens entre elles, du même problème. Dans le chapitre premier nous avons constamment étudié l'adsorption en solution neutre ou tout au moins supposée neutre, il convient maintenant d'examiner l'adsorption en présence d'électrolytes[2].

[1] Voir également Pelet. *Revue Mat. Color.* Mai 1908. p. 97.

[2] Voir B. Beccari. *Dissertation.* Lausanne. — Pelet. *Archives des sc. phys. et natur.* Genève. Janvier 1909.

Dans ce but nous avons exécuté deux séries d'essais.

*1re série.*

Dans cette série le poids de textile et le volume du bain sont constants pour le même essai, la concentration de colorant est croissante ainsi que la quantité d'électrolytes.

Les essais sont comparés à une série neutre et sont faits dans les mêmes conditions que précédemment, 5 jours à 17°. Le volume du bain était de 200 cc.

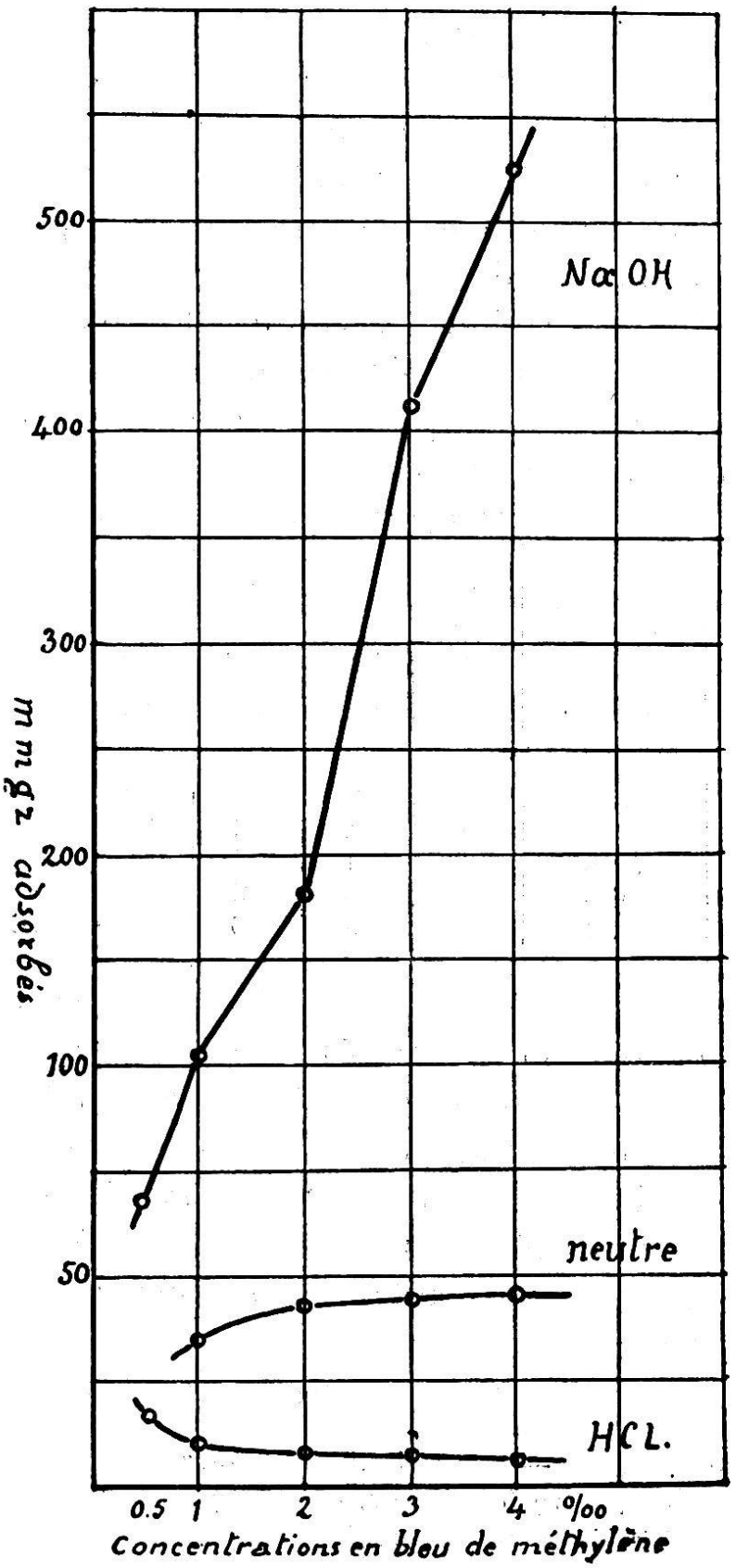
Le dosage du bleu était exécuté par le ponceau cristallisé; toutefois, comme précédemment, il convient de neutraliser l'aide ou la base par la quantité exactement correspondante de base ou d'acide.

| Concentrations du bleu de méthylène °/oo | I 2 gr. laine série témoin sans addition. Bleu adsorbé en mmgr. | II 3 gr. laine. | | III 3 gr. laine. | | IV 1 gr. laine. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HCl $\frac{n}{10}$ cc. | Bleu adsorbé mmgr. | $H^2SO^4 \frac{n}{10}$ cc. | Bleu adsorbé mmgr. | NaOH $\frac{n}{10}$ cc. | Bleu adsorbé mmgr. |
| 0.5 | — | 2 | 52 | 2 | 53 | 2 | 71.2 |
| 1 | 71.4 | 4 | 34 | 4 | 38.5 | 4 | 105 4 |
| 2 | 80.4 | 8 | 21 | 8 | 22.5 | 8 | 183 |
| 3 | 86.4 | 12 | 18 | 12 | 21 | 12 | 417 |
| 4 | 94.4 | 15 | 13 | 16 | 20.5 | 16 | 550 |

Nous avons été obligé dans chaque série de même nature d'employer des quantités différentes de laine, 3 gr. en bain acide, car dans ce cas la laine fixe peu de colorant, et 1 gr. en bain alcalin, sans cela nous eussions constaté une décoloration totale du liquide. Il est nécessaire, pour comparer tous ces résultats, de les ramener à la quantité fixée par gramme de textile ; nous obtenons les valeurs suivantes pour un gramme de laine.

| | Quantité de bleu adsorbé aux concentrations | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 °/oo |
| Bain neutre . . | — | 35.7 | 40.2 | 43.2 | 47.2 |
| » acide HCl . | 17.3 | 11.3 | 7 | 7 | 4.3 |
| » » $H^2SO^4$. | 17.6 | 12.8 | 7.5 | 7 | 6.8 |
| » alcalin NaOH | 71.2 | 105.4 | 183 | 417 | 550 |

Si l'on représente ces résultats graphiquement nous obtenons les courbes suivantes :



Dans ce graphique les ordonnées sont doublées de 0 à 100.

Adsorption du bleu de méthylène à des concentrations croissantes en phosphate de soude $Na^2HPO^4$.

2 gr. de laine, bain de 200 cc.

| | Concentrations du bleu de méthylène | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 ‰ |
| Addition de gr. $Na^2HPO^4$ | 0.02 | 0.4 | 0.6 | 0.08 | 0.10 | 0.10 |
| Bleu adsorbé mmgr. | 83.9 | 126.7 | 132.9 | 140.0* | 182.9* | 187* |

* Dans les trois derniers flacons on remarque un faible précipité de bleu de méthylène.

*2e série.*

Etude de l'adsorption à des concentrations croissantes de colorant en présence de quantités constantes d'adsorbant et d'électrolyte. Les essais sont faits dans les mêmes conditions que les précédents. Volume de la solution 200 cc.

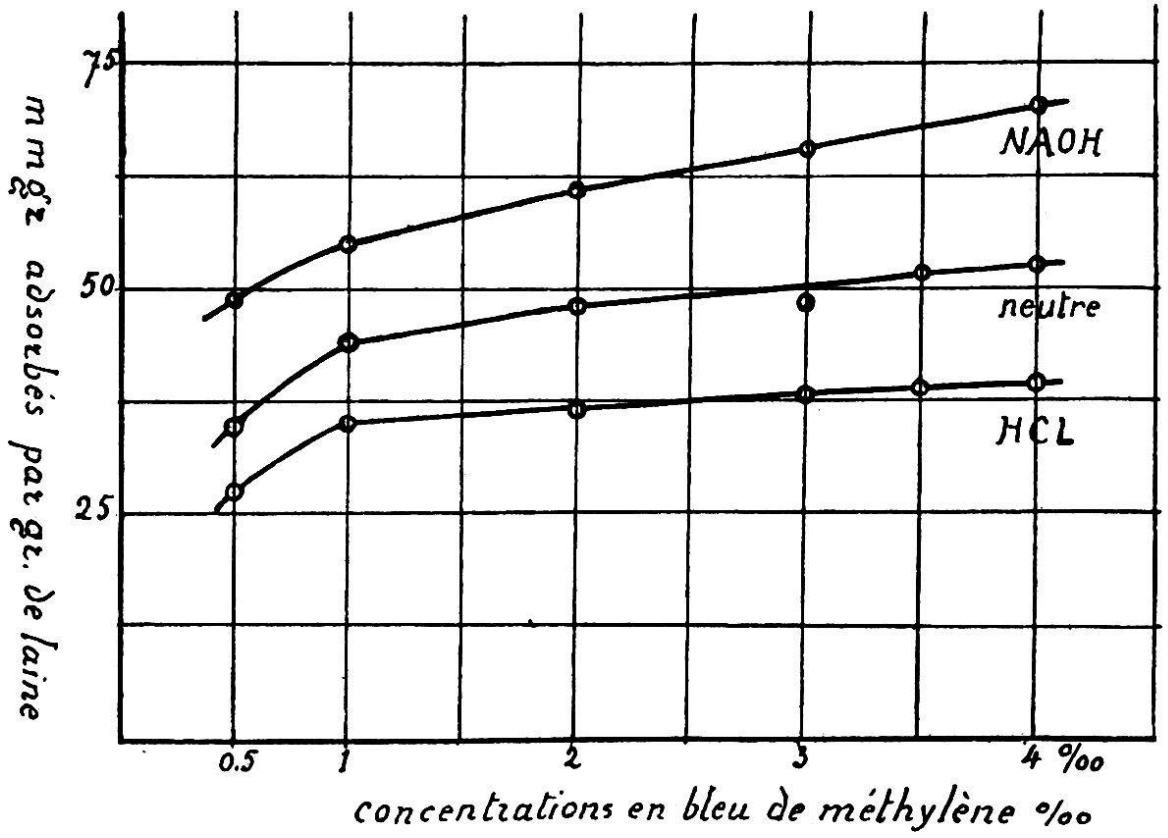
| | Bleu de méthylène. | | | |
|---|---|---|---|---|
| Concentrations du bleu de méthylène | I série témoin sans addition 3 gr. laine. | II Bain additionné de 2 cc. HCl n/10 3 gr. laine. | III Bain additionné de 2 cc. NaOH n/10 2 gr. laine. | 3 cc NaCH n/10 |
| 0.5 | 98 | 81.9 | 98* | 98* |
| 1 | 132 | 102.5 | 110 | 146 |
| 2 | 145 | 109.1 | 127 | 151 |
| 3 | 143 | 114.0 | 133.9 | 152 |
| 3.5 | 159 | 118.7 | — | — |
| 4 | 160 | 119.0 | 142.1 | 156 |

Dans les résultats marqués * le colorant était complètement adsorbé, c'est pourquoi nous n'avons pris que 2 gr. de laine.

Si nous rapportons toutes ces valeurs à 1 gr. de laine, nous obtenons :

| | Concentration du bleu de méthylène | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 3.5 | 4 °/oo |
| | Bleu adsorbé mmgr. par gr. de laine. | | | | | |
| En bain acide 2 cc. HCl. . | 27.3 | 34 | 36.7 | 38 | 39.5 | 39.6 |
| » neutre . . . . . | 33 | 44 | 48 | 48 | 53 | 53.1 |
| » basique 2 cc. NaOH | 49 | 55 | 63.5 | 66.9 | — | 71 |

Ces résultats sont représentés graphiquement dans la figure ci-dessous :




Si l'on détermine les constantes d'adsorption de la formule $x = \beta\ c^{1/p}$ on trouve :

| | $\beta$ | $1/p$ |
|---|---|---|
| En bain acide . . . | 27 | 0.105 |
| » neutre . . . | 21 | 0.10 |
| » basique. . . | 0.32 | 0.12 |

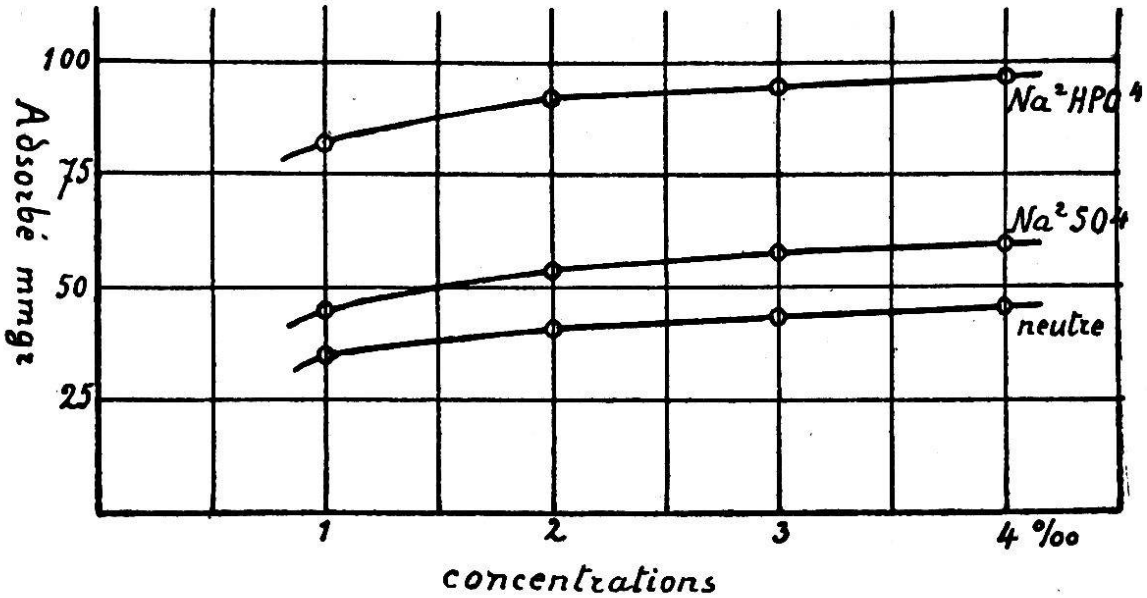
Etant donnée l'approximation relative des dosages en présence des acides ou bases on peut considérer que $1/p$ ne varie pas (ou très peu) et que les acides ou les bases ne font que déplacer la courbe d'adsorption parallèlement. En comparant les valeurs obtenues à celles de la première

série, nous en déduisons que la teinture est augmentée ou diminuée proportionnellement à la concentration des ions H + et OH —.

Bleu de méthylène en présence de sels. Volume de la solution 100 cc. 1 gr. laine.

| Concentration du bleu °/oo | Témoin | Additions de 0.06 $Na^2SO^4$ | 0.06 $Na^2HPo^4$ |
|---|---|---|---|
| | | Bleu adsorbé en mmgr. | |
| 1 | 35 | 45.6 | 81.1 |
| 2 | 40 | 52.2 | 91.3 |
| 3 | 43 | 56.2 | 95.6 |
| 4 | 47 | 59.4 | 98.6 |

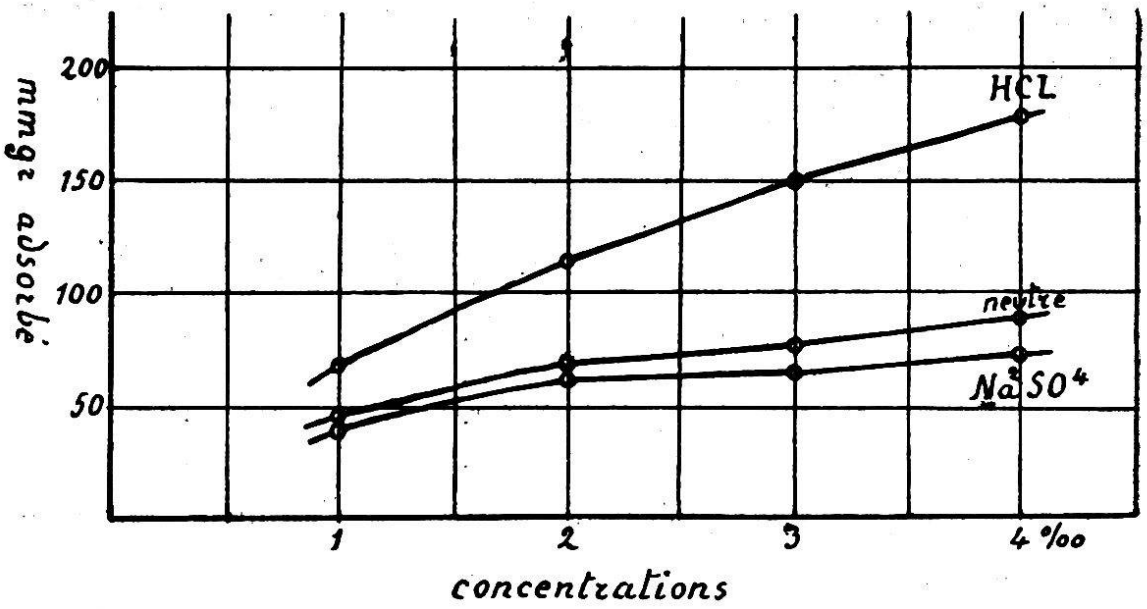
Ces valeurs sont représentées graphiquement dans la figure suivante :




Nous avons également exécuté quelques essais avec le ponceau cristallisé. Le ponceau se fixait en plus faibles quantités que le bleu de méthylène, nous avons pris 5 gr. de laine, 5 jours, 17°, volume du bain 200 cc.

| Concentrations °/oo | Ponceau cristallisé. I Addition de $H^2SO^4$ n/10 3 cc. | II Sans addition | III Addition de 0.12 gr. $Na^2SO^4$ anhydre. |
|---|---|---|---|
| 1 | 65 | 41.7 | 36.2 |
| 2 | 113 | 62.8 | 59.8 |
| 3 | 150.2 | 76.5 | 64.0 |
| 4 | 178 | 86.5 | 70.8 |

Le graphique[1] ci-dessous exprime les valeurs obtenues.




Nous terminerons cette série par un essai analogue avec le charbon de sang purifié.

0.25 gr. charbon de sang. 5 jours. 17°. Volume 200 cc.

| Concentrations ‰ | Ponceau cristallisé. Addition de 3 cc. HCl n/10 | Addition de 12 gr. $Na^2SO^4$ anhydre |
|---|---|---|
| | Ponceau adsorbé mmg. | |
| 1 | 89.7 | 83 |
| 2 | 118 | 106.3 |
| 3 | 146 | 135 |
| 4 | 182 | 164 |

L'ensemble de ces résultats peut se résumer ainsi :

Les ions de signe contraire augmentent la teinture.

Les ions de même signe la retardent.

Cette *action est proportionnelle à la concentration des ions considérés.*

## CHAPITRE IV

## Etude des matières colorantes en solutions[2].

Ainsi que nous l'avons remarqué il est indispensable de connaître l'état des matière colorantes en solutions, ces

[1] Dans ce graphique lire $H^2SO^4$ au lieu de HCl.

[2] Voir aussi Pelet-Jolivet et A. Wild. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, octobre 1908. — *Bull. soc. chim. de France*, t. III, p. 1087. — *Kolloïdzeitschrift*, octobre 1908. N° 5.

dernières n'ont pas jusqu'à présent fait l'objet d'une étude générale[1] et nous connaissons très mal ou pas du tout leurs propriétés essentielles.

Au point de vue où nous nous sommes placés, nous chercherons à élucider si les matières colorantes sont des électrolytes ou des solutions colloïdales.

Le lecteur ne voudra bien chercher ici qu'une étude préliminaire, suffisante pour nous orienter dans le domaine théorique de la teinture.

Lorsque l'on parcourt les travaux sur la théorie de la teinture on constate que certains auteurs assimilent les matières colorantes à des électrolytes et s'appuient pour cela sur les recherches de Miolati, Hantzsch, etc., qui ont étudié la conductibilité de quelques colorants (violet cristallisé, fuchsine).

D'autres au contraire, tenant compte des observations ultramicroscopiques de Rælhmann et Michælis et des mesures de pression osmotique de Krafft, considèrent les matières colorantes comme des fausses solutions (voir à ce sujet Teague et Buxton. *Z. f. phys. Chemie.* 1907).

Bref, il existe à l'heure présente une grande confusion sur la nature des solutions colorantes et quelque peu de clarté dans ce domaine s'impose.

Ce chapitre se divise en deux parties, la première étudie les propriétés des solutions de matière colorante comme électrolytes, la seconde examine ces solutions à l'ultramicroscope, soit seules, soit en présence de sels.

### *Conductibilité de matières colorantes.*

Les colorants que nous avons choisis sont:

---

[1] Cette partie de notre travail était rédigée lorsque nous avons pris connaissance d'une étude de Freundlich et Neumann. *Zur Systematik der Farbstofflösungen. Kolloïd-Zeitschrift,* août 1908. Ces auteurs considèrent spécialement l'état colloïdal des matières colorantes, ils n'ont pas fait de mesure de conductibilité.

Colorants basiques : fuchsine et bleu de méthylène.
» acides : jaune naphtol S et ponceau cristallisé à l'état d'acides et de sels de Na et Mg.
» directs : rouge congo.

*A)* Fuchsine chlorhydrate de rosaniline. La conductibilité de la fuchsine a été déterminée en premier par Miolati, nous avons tenu à la déterminer de nouveau, les résultats que nous avons obtenus sont très rapprochés de ceux de Miolati. Toutes les mesures ont été faites à 25°, les unités sont exprimées en ohms réciproques. La cuve contient 50 cm³ d'une solution de fuchsine à 1.5 °/₀₀.

Les résultats aux différentes dilutions sont les suivants :

| Volume | Conductibilité spécifique à 25° | Conductibilité équivalente |
|---|---|---|
| 273 | 0.001693 | 98.3 |
| 546 | 0.000853 | 98.8 |
| 1092 | 0.000424 | 98.6 |
| 2184 | 0.000215 | 99.9 |

La grandeur de la conductibilité moléculaire de solutions diluées permet de considérer la fuchsine comme entièrement dissociée probablement en ion Cl et en ion rosaniline.

*B)* Conductibilité du bleu de méthylène (chlorhydrate de tétraméthylthionine).

| Volume | Conductibilité équivalente |
|---|---|
| 200 | 102.2 |
| 400 | 107.0 |
| 800 | 110.0 |
| 1600 | 112.5 |
| 3200 | 113.1 |

Pour le bleu de méthylène également, il y a lieu d'admettre la dissociation complète en deux ions ; un ion Cl et un ion organique.

On peut aussi émettre l'hypothèse qui a été fréquemment

avancée que les colorants basiques sont hydrolysés en solution aqueuse.

$$B - Cl + H/OH = B - OH + H.Cl.$$

D'après les résultats que nous avons obtenus, on peut déjà mettre en doute cette hypothèse par le fait que cette hydrolyse serait presque constante et ne varierait pas avec la dilution.

Toutefois cette question de l'hydrolyse étant d'une importance considérable et pouvant jouer un grand rôle dans la teinture, il convient d'examiner la chose de très près, et cela d'autant plus que l'on aurait pu admettre une hydrolyse partielle très faible.

Afin de résoudre ce problème, nous avons eu recours à la nouvelle méthode de recherche des ions hydrogènes en solution due à Bredig. Cette méthode est basée sur la catalyse de l'éther éthyl-diazoacétique par les ions H.

$$N^2 CH COOC^2 H^5 + H^2 O = OHCH_2 COOC^2 H^5 + N^2$$

L'éther éthyl-diazoacétique a été préparé par la méthode indiquée par Bredig[1], purifié et conservé avec les soins voulus.

Nous avons, au moyen de cet éther, exécuté une série de recherches comparatives de catalyse avec des acides HCl, etc., de l'eau distillée et de la fuchsine.

La solution de fuchsine reste complètement indifférente en présence de l'éther diazoacétique. La réaction est d'ailleurs très sensible, l'acide chlorhydrique au volume 10000 dégage 5.1 $cm^3$ de gaz après une demi-heure tandis que soit la fuchsine (volume 200) soit l'eau distillée après demi-heure également ne dégagent pas de gaz en quantité appréciable.

Nous pouvons donc conclure que la solution de fuchsine ne contient pas d'ions H, par conséquent il n'y a pas d'hydrolyse.

---

[1] Bredig. *Kinetik des Diazo-Essigesters*. Heidelberg, 1907.

La vitesse de migration de l'ion Cl à 25° étant 75.8, les conductibilités moléculaires pour la fuchsine et le bleu de méthylène à 25° étant respectivemeet 99.9 et 113.1 nous pouvons déterminer la vitesse de migration de l'ion organique

ion rosaniline . . . . . 99.9 — 75.8 = 24.1
ion bleu de méthylène (base) . . . 113 — 75.8 = 37.3

*Conductibilités du ponceau cristallisé.*

Le ponceau cristallisé, comme sel de Na, a été purifié par cristallisations, nous avons en outre préparé le sel de magnésium et l'acide du ponceau cristallisé.

*Ponceau cristallisé acide.*

| Volume | Conductibilité équivalente |
|---|---|
| | μ |
| 100 | 344.7 |
| 200 | 353.3 |
| 400 | 360.0 |
| 800 | 365.5 |
| 1600 | 368.1 |
| 3200 | 369.9 |

*Ponceau cristallisé comme sel de sodium.*

| Volume | Conductibilité équivalente |
|---|---|
| | μ |
| 100 | 82.4 |
| 200 | 85.0 |
| 400 | 87.0 |
| 800 | 88.1 |
| 1600 | 89.2 |

*Ponceau cristallisé comme sel de magnésium.*

| Volume | Conductibilité équivalente |
|---|---|
| | μ |
| 50c | 75 |
| 1000 | 78.6 |
| 2000 | 81.3 |

*Conductibilités du jaune naphtol S.*

Le jaune naphtol S, sel de sodium du commerce, a été purifié par une série de cristallisation, nous avons ensuite, avec ce produit, préparé l'acide du jaune naphtol S et le sel de magnésium.

Nous nous sommes ensuite assurés que les produits étaient purs.

*Jaune naphtol S comme acide.*

| Volume | Conductibilité équivalente |
|---|---|
| 100 | 245.1 |
| 200 | 274.1 |
| 400 | 306 |
| 800 | 332.9 |
| 1600 | 351.0 |
| 3200 | 364.5 |

*Jaune naphtol sel de Na.*

| Volume | Conductibilité équivalente |
|---|---|
| 100 | 96.4 |
| 200 | 101.1 |
| 400 | 106.8 |
| 800 | 107.4 |
| 1600 | 110.1 |
| 3200 | 113.1 |

*Jaune naphtol sel de magnésium.*

| Volume | Conductibilité équivalente |
|---|---|
| 100 | 95.7 |
| 200 | 105.0 |
| 400 | 111.1 |
| 800 | 117.6 |
| 1600 | 122.7 |
| 3200 | 125.4 |

Les colorants acides, jaune naphtol et ponceau cristallisé soit à l'état d'acide, de sel de Na ou de Mg. se comportent comme des électrolytes et sont entièrement dissociés en leurs ions en solutions diluées. Nous sommes arrivés à

une conclusion analogue avec le rouge congo, toutefois pour ce dernier produit les valeurs que nous avons obtenues pour la conductibilité moléculaire démontraient que si le rouge congo pouvait être encore considéré comme un électrolyte, le produit que nous avions employé contenait encore des impuretés. Le rouge congo utilisé avait été purifié par de multiples cristallisations sans doute encore insuffisantes.

De l'ensemble de ces résultats nous pouvons conclure que les matières colorantes en solution sont des électrolytes. Ce résultat, spécialement pour le rouge congo, n'est pas sans nous étonner, étant donné que si les colorants acides et basiques expérimentés traversent facilement les parois des dialyseurs, le rouge congo se comporte comme une fausse solution, il ne traverse pas le parchemin et de plus présente à l'ultra-microscope de nombreux micelles.

*Etude ultramicroscopique des matières colorantes.*

Les matières colorantes ont été employées telles que nous les possédions, les unes sont pures, les autres contiennent quelques impuretés. Les solutions ont été en général préparées à 5 $^0/_{00}$ et l'examen ultramicroscopique a été exécuté environ 15 jours après la préparation des solutions. Chaque solution avait été au préalable soigneusement filtrée.

L'appareil dont nous nous sommes servi est un ultramicroscope de Reichert, oculaire 8, objectif 5, éclairage bec Auer.

Lorsque l'on examine une solution nettement colloïdale, le champ de l'ultramicroscope est complètement rempli de micelles vibrantes et se déplaçant très rapidement. Tout autre est l'aspect des solutions de matières colorantes dans la plus grande généralité des cas. On distingue de ci de là quelques rares micelles nageant très librement, d'autrefois aussi quelques cristaux immobiles se sont déposés sur le porte-objet. Il est impossible de considérer de telles solu

tions comme des solutions nettement colloïdales. Les micelles si peu nombreux ne sont certes pas le constituant principal de la solution, ils ne sont là, semble-t-il, qu'à l'état adventice.

Par conséquent nous considérons comme solution colloïdale de matière colorante toute solution qui, dans le champ de l'ultramicroscope, au grossissement que nous avons indiqué, contient au moins une *cinquantaine* de micelles. Le compte s'établissait facilement, nous divisions par la pensée le champ du microscope en 4 quadrants et nous comptions les micelles présents dans l'un des quadrants.

Voici le résumé de nos observations. Nous indiquons également entre parenthèses celles des solutions de matières colorantes dont la filtration s'est effectuée particulièrement lentement.

*Fuchsine,* nombre des micelles $>$ 50, on distingue quelques particules cristallines irrégulières immobiles

*Bleu de méthylène* = rien.

*Safranine,* micelles rares peu mobiles.

*Bleu de nuit,* quelques micelles (10 environ) quelques masses cristallines.

*Vert molachite* = rien.

*Violet cristallisé,* micelles rares.

*Chrysoïdine,* micelles au nombre de 20 environ (filtration très lente).

*Rhodamine B,* liquide paraît trouble (présence probable de micelles amicroniques, à moins que le trouble ne soit dû à la florescence) micelles rares, quelques particules immobiles.

Rhodamine 6G, micelles au nombre de 30 à 40.

Anisoline 3 B » » » »

*Eosine A, Fluorescéine,* ne donne rien, la solution est verte et paraît trouble.

Ponceau cristallisé, micelles rares, quelques cristaux.

Bleu alcalin, pas de micelles, quelques cristaux immobiles (filtration très lente).

Vert lumière SJ bleuâtre, une dizaine de micelles quelques cristaux.

Bleu helvétie, une 20e de micelles peu visibles.

Orange II, quelques micelles et quelques cristaux.

Roccelline, rouge chromazone, jaune carbazol, jaune oriol, rouge congo, benzo-purpurine, présentent tous un grand nombre de micelles.

Si l'on classe les solutions colorantes en non colloïdales, demi-colloïdales et colloïdales nous trouvons :

*Solutions colloïdales :* fuchsine, roccelline, rouge chromazone et colorants directs.

*Solutions demi colloïdales :* safranine, bleu de nuit, chrysoïdine. Rhodamine 6G. Anisoline 3 B. Violet cristallisé, ponceau cristallisé, vert lumière, bleu helvétie, orange II.

*Solutions non colloïdales :* bleu de méthylène, vert malachite, éosine fluorescéine, bleu alcalin.

Nous considérons cette classification comme provisoire, il est indispensable de reprendre cette partie de notre étude d'autant plus que nos observations divergent sensiblement pour de nombreux colorants des résultats de Ræhlmann et Michælis et des conclusions de Teague et Buxton et de Freundlich et Neumann.

Nous devons remarquer que dans une étude préliminaire que nous avions faite avant celle-ci (étude faite avec moins de précautions et d'expérience) nous avions trouvé que le bleu alcalin, la safranine, le violet cristallisé présentaient un très grand nombre de micelles. Le bleu alcalin est considéré par Teague et Buxton, Freundlich et Neumann, Ræhlmann et Michælis comme formant une solution très colloïdale, il dialyse à peine et filtre très lentement.

Bref, cette classification approchée, ainsi d'ailleurs que celles établies par Teague et Buxton, Freundlich et Neumann ne nous paraissent pas avoir une importance capitale au point de vue de la teinture. On constate, en effet, dans les unes comme dans les autres (sauf les colorants directs) que des colorants très voisins dans leurs propriétés tinctoriales, sont assez différents dans leur nature colloïdale.

Nous croyons que le caractère essentiel des colorants est non pas leur état plus ou moins colloïdal que la facilité avec laquelle ils passent à l'état colloïdal au contact des textiles et des adsorbants en présence d'électrolytes. Cette appréciation n'est, pour le moment du moins, pas susceptible d'une preuve directe.

*Etude des matières colorantes à l'ultramicroscope en présence de quelques électrolytes.*

Cette étude nous a paru nécessaire, elle nous a fourni divers renseignements intéressants.

Comme le lecteur le remarquera dans la plupart des cas nous trouvons des résultats qui sont conformes à ceux prévus par les règles de coagulation des fausses solutions, dans quelques cas cependant, ils s'en écartent. Ces résultats divergents peuvent provenir d'observations insuffisantes comme aussi du fait que dans les matières colorantes, nous pouvons être en présence non seulement de réactions colloïdales mais aussi de modification dans la solubilité du colorant et quelquefois de réactions chimiques.

Nous nous sommes contenté de noter les résultats obtenus tels que nous les avons observés, quelques-uns présentent un intérêt tel que nous avons fréquemment regretté de ne pas disposer d'un appareil permettant de les photographier et de les reproduire.

Nous opérions comme suit : nous placions une goutte de solution de matière colorante sur le porte-objet entre deux chevalets formés chacun d'un demi verrelet distant de 1 cm. et collé au porte-objet au moyen de baume de Canada. Le verrelet reposait de deux côtés sur les chevalets, il n'écrasait par la gouttelette et permettait d'introduire par le côté une gouttelette du réactif avec une baguette de verre.

Sauf indication contraire, nous avons employé la solution colorante à 5 ‰ et les réactifs normaux au dizième.

Fuchsine + NaCl. Il se forme un amas de fin cristaux d'un demi centimètre[1] de longueur et d'un dizième de mm. de large, ils sont disposés parallèlement les uns aux autres et une fois formés ne se déplacent plus.

[1] Les dimensions indiquées sont très approximatives, elles sont données telles que nous les avons appréciées et vues dans le champ de l'ultramicroscope avec le grossissement indiqué.

Dans un autre essai, dans lequel le réactif ne pénètre que progressivement dans la solution colorante, on ne constate pas que le nombre des micelles augmente mais chaque micelle s'accroît en dimensions au dépens de la solution; quand les micelles sont assez gros, ils se déposent en formant des cristaux hexagonaux allongés de 2 mm. de long sur 1 mm. de large.

Fuchsine + $Na^2SO^4$. Le liquide se divise en trois parties; dans l'une la fuchsine ne semble pas avoir reçu de $Na^2SO^4$, dans l'autre, à l'opposé, le $Na^2SO^4$ est en excès entre deux, il existe une couche de contact où l'action se produit. Cette couche de contact se déplace lentement en s'avançant vers la première.

Dans la couche de contact il se forme des micelles cristallins en très grand nombre, ces cristaux, une fois développés, restent rapprochés et parallèles. Dans la partie où $Na^2SO^4$ prédomine, la fuchsine est agglomérée en magmas immobiles irréguliers et rouges. Entre ces masses on distingue des particules micellaires plus claire. Dans la partie qui a reçu le moins de $Na^2SO^4$ la fuchsine, après une demi-heure, a formé un dépôt de petits cristaux étoilés hexagonaux.

Fuchsine + $Na^2HPO^4$. Les solutions sont complètement mélangées, on distingue une quantité de petits micelles.

Fuchsine + $K^4FeCy^6$. Sur la ligne de contact on distingue une foule de micelles animés de mouvements rapides, dans la partie où $K^4FeCy^6$ prédomine, il se dépose comme une masse filamenteuse immobile formant un réseau aggloméré.

Fuchsine + $BaCl^2$. Les micelles augmentent de grandeur et forment des cristaux irréguliers, à la fin tout

est cristallin et l'on distingue un grand nombre de cristaux (200 à 400). Ces cristaux sont mélangés de masses filamenteuses.

Cette observation est contraire aux règles de la coagulation des colloïdes, elle peut s'expliquer par une diminution de la solubilité de la fuchsine due à la présence d'un sel à ion commun. Nous avons fait une observation analogue dans les teintures de la laine par le bleu de méthylène en présence de divers sels.

Fuchsine + HCl. Les micelles ne semblent pas augmenter en nombre mais les mouvements sont plus rapides.

Fuchsine + $Na^2CO^3$. Il se forme une quantité de micelles se déposant en amas.

*Bleu de méthylène.*

+ NaCl, on ne distingue pas de micelles ; il y a tendance à se former des cristaux irréguliers.

+ $Na^2SO^4$, même observation que pour NaCl.

+ $K^4FeCy^6$, on distingue quelques micelles peu nombreux, peu mobiles et formant au fond des amas granuleux. Dans la partie qui a reçu le moins de réactif on distingue des cristaux rayonnants

+ $BaCl^2$, formation de fins cristaux 1 mm. de long $^1/_{10}$ mm. de large se rassemblant en cercles irréguliers.

+ $Na^2CO^3$, la solution blanchit et dépose de nombreux grains verdâtres.

*Safranine.*

+ $Na^2SO^4$, on ne voit rien de particulier, peut-être tendance à former des cristaux.

+ $Na^2HPO^4$, formation de nombreux micelles ne se déposant que lentement en un point, on distingue une formation de cristaux en longues aiguilles de $\frac{1}{2}$ cm.

+ $K^4 FeCy^6$, sur la ligne de contact quantité d'aiguilles de 5 mm. sur $^1/_{10}$ mm.
+ $BaCl^2$, liquide paraît plus trouble et plus lumineux, sur la ligne de contact le trouble s'éclaircit et dépose des granules immobiles et des petits cristaux de 1 mm. sur $^1/_2$ mm.
+ $Na^2 CO^3$, micelles très petits peu visibles, dépôt.

*Vert malachite.*

$Na^2 SO^4$, aucun changement.
$Na^2 HPO^4$, petits micelles mobiles.
$K^4 FeCy^6$, précipité épais où l'on ne distingue rien.
$BaCl^2$, micelles petits peu mobiles.
$Na^2 CO^3$, dépôt indistinct, dans les points où il y a moins de réactif on distingue des micelles.

*Bleu de nuit.*

NaCl, dépôt grisâtre, uni, sans micelles.
$Na^2 SO^4$, on distingue une 30e de micelles, mais on voit principalement un dépôt gris uni au fond.
$Na^2 HPO^4$, précipité gris.
$KyfeCy^6$, » »
$BaCl^2$, micelles assez nombreux, là où il y a beaucoup de $BaCl^2$, précipité gris.
$Na^2 Co^3$, précipité brun, pas de micelles.

*Violet cristallisé.*

NaCl, micelles en foule.
$Na^2 SO^4$, liquide paraît plus clair, on ne voit qu'un faible dépôt.
$Na^2 HPO^4$, micelles en foule.
$KyfeCy^6$, masse trouble.
$BaCl^2$, liquide s'éclaircit et paraît trouble, aucun micelle.
HCl = rien.
$Na^2 Co^3$, liquide plus lumineux et trouble.

*Chrysoïdine.*

NaCl, les micelles augmentent, le trouble lumineux apparaît.
$Na^2SO^4$, micelles plus nombreux, liquide trouble.
$Na^2HPO^4$, micelles nombreux.
$KyfeCy^6$, quantité de micelles se rassemblent en réseau.
HCl, précipité se dépose.
$Na^2Co^3$, » »

*Rhodamine B.*

NaCl liq. paraît plus trouble, le nombre des micelles n'augmente pas.
$Na^2SO^4$ et $Na^2HPO^4$, mêmes observations, le nombre des micelles n'augmente pas.
$K^4FeCy^6$, précipité sableux s'arrangeant en réseau de mailles.
$Na^2Co^3$, liquide plus trouble.
$BaCl^2$, » »
HCl, rien.

*Rhodamine 6G.*

$Na^2HPO^4$, trouble jaune sans augmentation de micelles.
$KyfeCy^6$ et $BaCl^2$, mêmes observations.

*Anisoline 3 B.*

$Na^2HPO^4$. Le nombre des micelles augmente.
$BaCl^2$, liquide plus trouble.
$K^4FeCy^6$, grand nombre de micelles, précipité.

*Eosine A.*

HCl, précipite à la couche de contact quelques micelles.
$Na^2HPO^4$, rien.
$BaCl^2$, liquide plus clair, les micelles se rassemblent et se déposent.

*Fluoresceine.* $BaCl^2$, $Na^2HPO^4$, NaCl, rien.

*Ponceau cristallisé.* NaCl, $Na^2SO^4$, $K^4FeCy^6$, ne produisent rien de particulier.
$BaCl^2$, forme de magnifiques cristaux rayonnants en étoiles à multiples rayons, couvrant environ 1 $cm^2$.

$PtCl^6 H^2$, formation de micelles se déposant en petits amas.

*Bleu alcalin.*

NaCl, formation de petits cristaux.
$Na^2 SO^4$, forme quelques cristaux.
$BaCl^2$, précipité granuleux.
$Na^2 Co^3$, forme des cristaux en masse.
HCl, précipité.
$K^4 FeCy^4$, on distingue des micelles qui se déposent en cristaux ramassés.

*Vert lumière SF bleuâtre.*

NaCl, les micelles augmentent et forment quelques cristaux.
$Na^2 SO^4$, pas de micelles, gros cristaux.
$Na^2 CO^3$, micelles nombreux, les cristaux augmentent également.
$K^4 FeCy^6$, augmentation des micelles, des cristaux et dépôt.
HCl, cristaux augmentent.
$BaCl^2$, une foule de micelles se déposent en cristaux de 5 mm./1 mm.

*Bleu Helvétie.*

NaCl, n'augmente pas le nombre des micelles mais il se forme des cristaux.
$Na^2 HPO^4$, même observation.
$Na^2 Co^3$, » »
$BaCl^2$, une foule de micelles se rassemblent et se déposent en amas pulvérulents.

*Orange II.*

HCl, rien de particulier.
NaCl, $Na^2 HPO^4$, $Na^2 Co^3$, n'augmentent pas les micelles, mais forment quelques cristaux.
$BaCl^2$, formation de fins cristaux aciculaires 3mm. sur $^1/_{10}$mm.

*Roccelline.*

NaCl, $Na^2 SO^4$, HCl, rien de particulier.
$Na^2 Co^3$, micelles augmentent, se déposent en amas cristallins.

$BaCl^2$, précipités en tas formé de petits grains, là où il y a le moins de $BaCl^2$ on distingue des cristaux rouges arrondis, 1 ½ mm. sur 1 mm.

*Rouge chromazone.* NaCl, augmente un peu les micelles, puis il se forme des cristaux déposés en amas.

$Na^2HPO^4$, les micelles n'augmentent pas en nombre, des cristaux se forment.

$BaCl^2$, chaque micelle paraît grossir, devenus lourds les micelles se déposent en formant des cristaux séparés 1 mm./1 mm.

$Na^2Co^3$, précipité dans lequel on ne distingue rien.

HCl, forme des cristaux en amas.

*Jaune oriol.* HCl, micelles augmentent en nombre, il se produit un dépôt.

$BaCl^2$, les micelles se déposent en amas dans lesquels ou distingue quantité de petits cristaux

NaCl, dépôt grenu quelques cristaux.

$Na^2HPO^4$, micelles diminuent mais il apparaît un ou deux gros cristaux.

$Na^2CO^3$, micelles diminuent, dépôt.

*Jaune carbazol*

NaCl, $Na^2Co^3$, rien.

HCl, des cristaux se déposent.

$Na^2Co^3$, micelles augmentent, mais ils sont plus petits.

$BaCl^2$, micelles set ransforment en petits cristaux 2mm. sur 0.2 mm. Ces cristaux sont allongés et pointus aux extrémités.

*Rouge congo.*

HCl, précipité bleu, dépôt fin à peine visible, micelles plus petits et plus nombreux.

$BaCl^2$, dépôt; dans la couche de contact, cristaux. 1 mm. sur 1,5 mm.

NaCl, rien de particulier.

$Na^2HPO^4$, micelles plus petits.

$Na^2Co^3$, micelles plus nombreux.
*Benzopurpurine*. HCl, dépôt cristallin en amas.
$BaCl^2$, dépôt cristallin.
NaCl, dépôt augmente.
$Na^2HPO^4$, rien de particulier.
$Na^2Co^3$, cristaux.

Au cours de ces observations nous avons employé quelquefois les expressions de trouble lumineux ou de trouble-clair. Ces expressions vagues, dans le langage ordinaire, s'expliquent très bien à l'ultramicroscope. La solution de matière colorante est transparente, c'est-à-dire paraît obscure à l'ultramicroscope, puisqu'aucun rayon de lumière latéral n'est diffusé dans l'axe visuel. Lorsque l'addition d'un électrolyte produisait ce que nous désignons par trouble-lumineux il se formait probablement des micelles amicroniques invisibles mais qui diffusaient davantage de lumière.

Le lecteur aura sans doute été surpris de la formation si fréquente de cristaux par l'action des sels.

Il va sans dire que nous n'avons pas voulu faire une étude cristallographique et que nous avons appelé cristaux ce qui nous paraissait être tel. Il n'en est pas moins certain que nous avons constaté fréquemment la formation de cristaux au dépens des micelles et que nous avons vu des micelles cristallins. Ces faits apportent des confirmations intéressantes aux vues de von Weimarn [1] sur l'état cristallisé de la matière solide.

Le résumé d'ensemble de nos recherches est donc que les matières colorantes existent à la fois à l'état d'ions en solution et quelquefois simultanément à l'état colloïdal et que de plus, sous l'action d'électrolytes, elles passent à l'état colloïdal très facilement. Si les matières colorantes possé-

[1] P. P. von Weimarn. *Kolloïd Zeitschrift* 1908 II et III. *Sur l'état cristallisé de la matière.*

dent à la fois la propriété de prendre les états extrêmes des solutions, elles doivent nécessairement affecter les états intermédiaires, états moléculaires, associé ou amicronique. Ceci nous amène à une nouvelle conclusion très importante : *qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre la solution proprement dite et la fausse solution, il y a gradation continue de l'une à l'autre.*

## CHAPITRE V

## Le mécanisme de la teinture.

La nature électrolyte des colorants, que nous venons d'examiner, nous conduit à admettre leur intervention en teinture au même titre que les sels dont nous avons interprété l'action, il est possible qu'ils électrisent par contact les fibres et les adsorbants. Si cette conception est fondée, on doit pouvoir par l'action du seul colorant augmenter ou diminuer le dosage du textile ou même renverser le signe de ce dernier.

Nous devons, au préalable, nous demander quel sera l'ion du colorant capable d'exercer cette action. Pour expliquer ce point, nous nous servirons utilement du raisonnement que fait J. Perrin pour interpréter l'action des acides et des bases dans l'électrisation de contact des grandes parois. J. Perrin a émis l'hypothèse que l'action si puissante des ions H et OH des acides et des bases est due à la petitesse, ou ce qui revient au même, à la grande mobilité des ions H et OH comparativement aux autres ions. Ces ions H et OH plus petits ou plus mobiles s'approcheraient davantage de la paroi et la chargeraient suivant leur signe plus ou moins fortement. Cette hypothèse est logique étant donné la vitesse de migration des ions H et OH beaucoup plus grande que celle des autres ions : on

peut en outre admettre l'hypothèse que ces derniers se combinent au dissolvant en formant des solvates.

Bien que les matières colorantes ne puissent être assimilées complètement aux acides et aux bases, nous pensons qu'une hypothèse analogue à celle de J. Perrin peut, dans le cas qui nous occupe, permettre d'interpréter utilement les faits. Reportons-nous à la théorie que nous avons émise sur la nature des colorants en solution. Ils seraient dissociés en deux ions, l'un l'ion inorganique très petit ou très mobile comparativement à l'autre, l'ion organique très gros. Dans cette idée, l'ion inorganique, et cela quelle que soit la nature du colorant basique ou acide, interviendra vis-à-vis de la fibre de la même façon que les ions H et OH, il pourra, suivant sa nature, augmenter, diminuer ou même renverser la charge du textile ou de l'adsorbant.

Cette charge varierait donc suivant :

1° *La nature de l'ion inorganique considéré, les anions augmentant la charge de l'adsorbant, les cations la diminuant ou même la renversant.*

2° *La vitesse de migration relative du même ion inorganique.*

3° *La puissance des ions, les ions tri ou tétravalents étant plus actifs que les ions bivalents et ceux-ci que les monovalents.*

Il importait de vérifier expérimentalement ces déductions et d'apporter dans la mesure du possible quelques preuves.

Dans toutes nos mesures nous avons constamment observé que le bleu de méthylène se fixait sur la laine en quantités beaucoup plus grandes que le ponceau cristallisé et ce fait se retrouve pour d'autres colorants basiques ou acides.

Voici quelques résultats obtenus aux concentrations de 2 °/₀₀, ils ne sont pas absolument comparables, les adsorptions étant exécutées dans des conditions différentes.

| | gr. | Colorant | Valeur du bain | colorant adsorbé mmgr. |
|---|---|---|---|---|
| Laine | 1 | bleu de méthylène | 200 | 42.4 |
| | 2 | safranine . . . | 100 | 51 |
| | 1 | violet cristallisé . | 200 | 47 |
| | 2 | ponceau cristallisé | 200 | 11.6 |
| | 2 | carmin d'indigo . | 100 | 19 |
| | 1 | jaune napthol S . | 200 | 22.5 |

On constate que les trois premiers de cette série qui sont des colorants basiques se fixent en quantité plus grande que les trois derniers qui sont des colorants acides.

Ce fait peut s'expliquer comme suit : l'ion inorganique du colorant basique (Cl) augmente la charge négative de la laine, ce qui confère à cette dernière la propriété d'adsorber davantage de colorant. Dans le cas du colorant acide, l'ion inorganique (K) diminue tout d'abord la charge négative de la laine, puis renverse le signe de cette dernière en la chargeant positivement. Il est évident que la charge positive de la laine sera relativement moins grande en valeur absolue que la charge négative, ce qui expliquerait pourquoi les colorants basiques sont adsorbés en quantité plus considérable que les colorants acides. Nous ne voulons pas dire par là que la charge des ions + doit être nécessairement équivalente à celle des ions — et que ces charges respectives soient les seules causes qui conditionnent l'adsorption des colorants.

Dans la première partie de ce travail exécutée antérieurement à celle-ci, le lecteur a pu constater que le charbon animal adsorbe des quantités, à peu de choses près, égales de bleu de méthylène et de ponceau cristallisé. Ce fait est probablement dû à ce que nous avions employé un charbon décolorant du commerce probablement lavé aux acides, traitement qui a pour effet, comme nous l'avons démontré, d'augmenter l'adsorption du ponceau et de diminuer celle du bleu de méthylène. Nous avons repris le même charbon et l'avons lavé pendant plusieurs semaines jusqu'à ce que

les eaux de lavages présentent une très faible conductibilité. Des essais d'adsorption de bleu de méthylène et de ponceau cristallisé par ce charbon bien lavé, nous ont conduit à un résultat semblable à celui de la laine ; c'est-à-dire le bleu de méthylène est adsorbé en quantité plus grande que le ponceau.

Dans les mêmes conditions 0,25 gr. de charbon lavé adsorbait :

44.2 mmgr. de bleu de méthylène
et 18.8 » de ponceau cristallisé.

Sisley (Lyon) a décrit tout récemment une observation intéressante[1]. Il remarque qu'en solution très diluée les colorants acides ne teignent plus la soie, mais si l'on ajoute au bain quelques gouttes d'un acide, le textile est alors susceptible de se teindre. Cette observation paraît au premier abord surprenante mais elle peut s'expliquer facilement dans les hypothèses que nous avons émises.

Dans la première partie de l'expérience, la concentration des ions inorganiques (K), grâce à la grande dilution, est assez faible pour que la charge négative du textile soit seulement diminuée et tant que le textile ou l'adsorbant sont encore négatifs, il est impossible que le colorant acide également négatif soit adsorbé. En ajoutant une petite quantité d'acide, les ions H + électriseront l'adsorbant par contact et dès qu'ils seront à la concentration suffisante, le chargeront positivement et par conséquent rendront la teinture possible.

Nous avons dit que la vitesse de migration relative du même ion inorganique modifierait la charge du textile et par suite l'adsorption. On sait en effet que la vitesse de migration des ions augmente avec la température, il doit en résulter une adsorption plus grande, c'est en effet ce

[1] Sisley. *Bull. Soc. chim. de France* et *Revue des matières colorantes*, octobre 1908.

que nous avons trouvé quantitativement [1] et l'on savait par expérience depuis longtemps, il existe une énorme différence entre une teinture à chaud et la même teinture à froid.

Il nous reste à prouver que l'ion inorganique des colorants joue un rôle analogue à celui que nous avons observé pour les électrolytes. M. N. Andersen a bien voulu se charger des expériences suivantes [2] :

Dans ce but nous avons préparé la série de dérivés colorants suivants :

*Acide libre du ponceau cristallisé.* — Nous avons, dans un premier essai, tenté de mettre en liberté cet acide par l'action de l'acide chlorhydrique moyennement concentré sur son sel de Na. Malgré plusieurs cristallisations successives, le produit obtenu, brûlé sur la lame de platine, laissait toujours des cendres. Nous avons alors cherché une autre méthode. Sisley, qui a préparé cet acide [3], utilisait son sel de calcium, qu'il scindait par $H_2SO_4$ en solution alcoolique. Nous avons précipité, par une solution de nitrate de plomb, le sel de Na du ponceau et obtenu ainsi un produit pulvérulent, rouge foncé : le sel de plomb du ponceau. Ce précipité a été lavé très soigneusement à la trompe, séché, dissous dans une grande quantité d'eau bouillante et scindé par la quantité exactement nécessaire d'acide sulfurique. Le précipité de sulfate de plomb a été filtré et la solution, contenant l'acide libre du ponceau, concentrée fortement. Elle ne donnait de précipité ni avec $H_2SO_4$, ni avec $H_2S$.

De la solution saturée à chaud l'acide du ponceau se sépare par refroidissement sous forme d'une boue d'un beau

[1] Page 90.

[2] L. Pelet-Jolivet et N. Andersen. *Bull. Soc. chim. de France* 1908 p. 1907 et *Compte-rendu de l'Académie des Sciences*. Paris, novembre, 1907.

[3] *Rev. gén. des mat. color.* 1901, p. 261 et *Bull. de la Soc. chim.* 1901, p 862.

rouge très foncé retenant l'eau avec une très grande énergie, et qui, desséchée, prend de beaux reflets d'un vert doré. Dissous dans une petite quantité d'acétone, il cristallise par addition d'un volume double d'éther, dans lequel il est insoluble. Recueilli, lavé à l'éther et desséché, cet acide a l'aspect d'une poudre cristalline rouge sombre, très soluble dans l'eau en rouge sang. Sisley[1] a déterminé sa solubilité dans l'eau : 209,6 gr. au litre ; et dans une solution à 5 °/₀₀ de $H_2 SO_4$ : 180 gr. au litre.

Un séchage à 100-105° à poids constant indiquait une teneur en eau de 12,12 °/₀ dans ce produit. Nous en avons préparé une solution centinormale contenant 2,29 gr. d'acide sec au litre.

*Sel de Na du ponceau cristallisé.* — Nous nous somcontenté de faire recristalliser une fois dans l'eau le sel déjà très pur dont nous disposions. La teneur en eau déterminée à 100-105° à l'étuve était de 19,17 °/₀.

Nous en avons préparé une solution centinormale à 2,51 gr. de sel sec au litre, et une autre solution, cinq centième normale, pour permettre une comparaison avec la solution du sel de magnésium, très peu soluble.

*Sel de Mg du ponceau cristallisé.* — Nous avons d'abord préparé du chlorure de Mg pur en saturant de l'acide chlorhydrique par de la magnésie, obtenue elle-même en précipitant une solution de $Mg\ SO_4$ par $NH_3$, lavant et calcinant le produit. Nous avons ajouté à une solution de sel de Na du ponceau un excès d'une solution de $Mg\ Cl_2$ - le sel de Mg du ponceau a précipité aussitôt sous la forme d'une poudre cristalline rouge brunâtre qui a été recueillie, lavée, puis dissoute dans une grande quantité d'eau bouillante, d'où le sel a cristallisé par refroidissement en paillettes d'un vert jaunâtre à reflets dorés. La teneur en eau, déterminée par chauffage à l'étuve à 100-105°, était de 15,0 °/₀.

[1] *Bull. de la Soc. chim.* I, 1902, p. 909.

Ce sel étant assez peu soluble, nous avons dû nous contenter d'en préparer une solution cinq centième normale à 0,48 gr. de sel sec au litre.

*Sel d'aluminium du ponceau cristallisé.* — Nous avons ajouté un excès d'alumine pure, exempte d'ammoniaque, à une solution bouillante de l'acide libre du ponceau, porté un moment à l'ébullition, filtré et évaporé. Ce sel d'aluminium, qui nous paraît être un sel acide, se présente sous l'aspect d'une poudre rouge foncé à reflets vert doré, très soluble dans l'eau. Sa teneur en eau était de 19,4 %, et nous en avons préparé deux solutions, l'une centinormale, l'autre cinq centième normale.

*Acide libre du jaunenaphtol S.* — Cet acide 2-4 dinitronaphtol 1-7 sulfonique décrit depuis longtemps (Knecht), a été préparé[1] en dissolvant son sel de sodium dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant. Il cristallise par refroidissement en aiguilles d'un jaune clair, très soluble dans l'eau. Le produit, recueilli, lavé avec HCl concentré puis avec un peu d'eau, a été redissous dans l'eau; la solution, fortement concentrée à chaud, a laissé cristalliser l'acide par refroidissement en un magma de petites aiguilles que nous avons séparé des eaux-mères, lavé à la trompe et desséché longuement au bain-marie afin d'éliminer sûrement les dernières traces d'HCl. Cela fait, le produit a été encore une fois cristallisé dans l'eau et séché à l'air. Teneur en eau déterminée à 100-105° : 17,7 %. Nous avons préparé une solution centinormale de cet acide, à 1,57 gr. au litre.

*Sel de Na du jaune naphtol S.* — Nous disposions d'un produit très pur qu'il ne nous a pas paru nécessaire de traiter à nouveau. Teneur en eau déterminée à 100-105° : 7,65 %. Nous avons préparé une solution centinormale de ce sel, à 1,79 gr. au litre.

*Sel de magnésium du jaune naphtol S.* — Nous l'avons

[1] *Caro. Berl. Ber.* 14, p. 2029.

préparé en saturant l'acide par l'oxyde de Mg pur. Très soluble dans l'eau, il cristallise difficilement. Teneur en eau déterminée à 100-105°; 20,02 %. Nous en avons préparé une solution centinormale à 1,68 gr. de sel sec au litre.

*Chlorhydrate de rosaniline.* — La Fuchsine Diamant du commerce représente le produit déjà à l'état pur et nous avons pu, après dosage de l'eau et de l'acide chlorhydrique, l'employer telle quelle.

Nous avons préparé une solution $\frac{N}{100}$ de fuchsine à 0.8435 gr. de fuchsine sèche au litre.

*Sulfate de rosaniline.* — Nous avons préparé ce sel par l'action de la quantité exactement nécessaire de sulfate d'argent sur une solution de fuchsine. Le sulfate de rosaniline est beaucoup moins soluble encore que le chlorure. Il forme des cristaux de même apparence; séché à 100-105°, il perdait 10,9 % de son poids. Nous en avons préparé une solution $\frac{N}{100}$ à 0,875 gr. de sulfate sec au litre.

*Chlorhydrate de safranine (tolu).* — Le produit commercial dont nous sommes partis provenait de la fabrique badoise, après recristallisations nous nous en sommes servis pour préparer une solution $\frac{N}{100}$ de chlorhydrate de safranine à 1,7525 gr. de sel sec au litre.

*Sulfate de tolusafranine.* — Ce sel, qui a l'aspect d'une poudre cristalline vert mousse foncé a été obtenu par l'action du sulfate d'argent sur la quantité calculée de chlorure de tolusafranine. Il perdait 12,2 % de son poids à 100-105°. Nous en avons préparé une solution $\frac{N}{100}$ à 1,815 gr. de sulfate sec au litre.

*Base de la tolusafranine.* — Nous l'avons obtenue par l'action de la quantité calculée d'eau de baryte sur une solution du sulfate de tolusafranine. Cet hydrate, très soluble dans l'eau, forme une poudre vert sombre à reflets

métalliques. Teneur en eau déterminée à 100-105°: 15,2 %. Nous avons préparé une solution $\frac{N}{100}$ de cet hydrate, à 1,66 gr. de substance sèche au litre.

*Phosphate de tolusafranine.* — Pour le préparer, nous avons dissous 1,66 gr. de la base de la tolusafranine dans la quantité d'acide orthophosphorique nécessaire pour former le phosphate tertiaire de la safranine. La solution, étendue à 1 litre, nous a donné ainsi une solution $\frac{N}{200}$ de phosphate.

Au moyen de ces solutions colorantes nous avons préparé une série de bains de teinture dans des conditions identiques. Les quantités de textiles exactement pesées étaient placées au contact de la solution colorante à 17°, pendant 4 jours. Au bout de ce temps les fibres étaient retirées du bain et lavées à l'eau froide, jusqu'au moment où l'eau de lavage s'échappait à peine colorée. Le colorant restant dans le bain était ensuite dosé soit par le colorimètre, soit par la méthode volumétrique. Le dosage volumétrique, qui donne de bons résultats quand il s'agit de doser le colorant pur à l'état de sel de sodium, conduit ici comme en présence d'électrolytes divers, à des résultats moins exacts. Quant au colorimètre, il donne des résultats encore plus incertains, tant à cause des différences de nuances que de la difficulté des mesures.

Bref, les renseignements fournis par nos dosages doivent être considérés comme approximatifs, mais ce qu'il importe, c'est que les dosages volumétriques et colorimétriques fournissent des résultats de même ordre et de même sens et qu'ils sont contrôlés par les teintes de la laine.

C'est en effet ce que nous avons obtenu, les résultats sont très nets pour les colorants acides, on distingue une grande différence entre les nuances des laines teintes par les dérivés du même colorant. Pour les colorants basiques,

la différence est moins grande et aussi moins nette, mais l'ensemble des résultats n'en sont toutefois pas infirmés [1].

### 1re *Série.*

Bain de 200 CC., 5 gr. de laine soigneusement lavée, à 12 % d'eau hygroscopique, soit 4,4 gr. laine sèche.

| | Titre de la solution | Quantité de color. adsorbé mmgr. |
|---|---|---|
| Acide libre du jaune naphtol S | $\frac{N}{100}$ | 205 |
| Sel de Na » » | $\frac{N}{100}$ | 35 |
| Sel de Mg » » | $\frac{N}{100}$ | 70 |

Les quantités fixées sont rapportées à l'acide du jaune naphtol S.

### 2e *Série.*

Mêmes conditions que précédemment.

| | Titre | Quantité fixe |
|---|---|---|
| Ponceau cristallisé à l'état acide | $\frac{N}{100}$ | 290 mgr. |
| » » de sel de Na | $\frac{N}{100}$ | 65 |

### 3e *Série.*

Mêmes conditions que précédemment, le sel de magnésium du ponceau cristallisé étant peu soluble, nous avons préparé une solution plus diluée.

| | Titre | Quantité fixée |
|---|---|---|
| Sel de sodium du ponceau cristallisé | $\frac{N}{500}$ | 30 mgr. |
| Sel de magnésium » | $\frac{N}{500}$ | 45 |

### 4e *Série.*

Volume du bain 250 CC., 5,551 gr. laine, correspondant à 5 gr. laine séchée à 85° (9.92 % eau).

---

[1] Une nouvelle preuve nous est fournie par la méthode des ascensions capillaires qui conduit à des résultats conformes à ceux prévus par la théorie (voir procès-verbaux, séance du 6 janvier 1909, *Bull. Soc. Vaud. S. N.*).

| | Titre | Quantité fixée |
|---|---|---|
| Acide du ponceau cristallisé | $\frac{N}{100}$ | 138 (125) |
| Sel d'aluminium » | $\frac{N}{100}$ | 159 (139) |

*5e Série.*

Mêmes conditions que dans la série précédente.

| | Titre | Quantité fixée |
|---|---|---|
| Acide du ponceau cristallisé | $\frac{N}{500}$ | 14 (13) |
| Sel de magnésium » | $\frac{N}{500}$ | 7,8 (6) |
| Sel d'aluminium » | $\frac{N}{500}$ | 14,6 (21) |

Les chiffres entre ( ) de ces deux dernières séries indiquent les valeurs trouvées par le colorimètre. Les dosages de jaune naphtol S, comme celle du ponceau, cristallisé ont été exécuté par le bleu de méthylène.

Les résultats obtenus sont conformes aux règles que nous avions supposées précédemment, les cations monovalents Na favorisent moins la teinture que les cations bivalents Mg et ceux-ci moins que les cations Al. L'ion H, comme cela est connu, ne suit pas la règle de la valence, sa puissance est beaucoup plus grande.

Les colorants basiques nous ont donné les résultats suivants :

*6e Série.*

Volume du bain 250 CC., 3,33 gr. laine correspondant à 3 gr. de laine sèche.

| | Titre | Quantité fixée |
|---|---|---|
| Chlorure de rosaniline (fuchsine) | $\frac{N}{400}$ | 122 mgr. |
| Sulfate de rosaniline | $\frac{N}{400}$ | 202 |

Le dosage est ici obtenu par le colorimètre seul.

*7e Série.*

Volume du bain 200 CC., 3,33 gr. laine.

| | Titre | Quantité fixée |
|---|---|---|
| Hydrate de safranine (tolu) | $\frac{N}{200}$ | 84 (91) |
| Chlorure » » | $\frac{N}{200}$ | 58 (69) |
| Sulfate » » | $\frac{N}{200}$ | 70 (69) |
| Phosphate » » | $\frac{N}{200}$ | 68 (72) |

La safranine a été dosée par le jaune nahptol S [1], les valeurs entre ( ) expriment les résultats obtenus au colorimètre. On remarque que les valeurs obtenues par le phosphate et le sulfate de safranine sont très rapprochées, or les teintes des laines étaient très différentes. Celle obtenue par le phosphate était beaucoup plus foncée que celle fournie par le sulfate.

Nous pouvons donc admettre également que dans le cas de colorants basiques, la règle de la valence se vérifie, l'anion Cl active moins la teinture que l'anion bivalent $SO_4$ et celui-ci moins que l'anion trivalent $PO_4$. Comme il fallait s'y attendre, l'ion OH exerce une action relativement beaucoup plus puissante que ne l'indique sa valence.

Nous avons donc, croyons-nous, fourni la preuve des déductions qui ressortaient de notre hypothèse et au surplus nous avons montré comme Georgievicz le supposait et comme Léo Vignon, Walker et Appleyard l'avaient indiqué précédemment que la dissociation joue un rôle capital en teinture.

Une des conséquences nécessaires de notre étude doit être la suivante : les substances uniquement en fausse solution ne doivent pas se fixer sur les fibres, ou si elles se fixent ce ne peut être que d'une autre façon, en plus petite quantité ou moins solidement.

C'est en effet ce que nous avons remarqué en essayant

[1] Voir Pelet et Garuti, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.* 1907, p. 1.

de teindre, sans y réussir, par l'acide humique. W. Biltz[1] dans ses travaux sur l'adsorption, montrant l'analogie des colloïdes et des colorants, remarquait déjà que les teintures obtenues par les solutions colloïdales n'étaient pas solides.

Le rouge congo, à l'état acide conduit à des résultats analogues. Ce produit, n'est pas dissocié et ne forme qu'une solution qui ne teint pas les fibres à la température ordinaire, tandis que son sel de sodium, le rouge congo ordinaire, dont les solutions sont à la fois électrolytes et colloïdales teignent. Ceci nous amène à parler des colorants directs pour coton. Tous ces produits, tant qu'ils sont des électrolytes, et c'est le cas lorsqu'ils sont à l'état de sel de sodium, se comportent comme des colorants acides; le mécanisme de leur fixation ne diffère pas du cas de ces derniers.

Le rouge congo acide, à chaud, possède cette particularité, bien qu'il forme une solution colloïdale de couleur bleue, de teindre les fibres en rouge. Dans l'état actuel de nos connaissances nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer cette expérience et surtout de justifier l'explication que nous pourrions proposer.

Plusieurs acides dérivés des colorants azoïques se comportent comme le rouge congo à chaud. Nous devons remarquer que ces divers cas de teinture à chaud, s'ils restent encore inexpliqués, ne sont cependant pas contraires à nos théories.

En ce qui concerne les colorants directs, il eût été désirable d'apporter une preuve directe, comme nous l'avons fait pour les colorants acides ou basiques, cela ne nous a pas été possible, grâce d'une part aux difficultés d'expérience et d'autre part à l'impossibilité de la préparation de sels contenant des ions métalliques bi- ou trivalents.

---

[1] *Berl. Bern.* 1905.

Il nous reste maintenant pour terminer notre étude à nous résumer en exposant le mécanisme de la fixation des colorants acides et basiques. Remarquons toutefois qu'Hermann [1], en énonçant sa théorie ionique de la teinture a le premier émis quelques vues dans lesquelles il tenait compte de ce qui a été plus tard interprété par l'électrisation de contact. De même Freundlich et Losev, à la suite de leur étude de l'adsorption, ont cherché à expliquer la teinture par les colorants basiques, acides et directs. Nous sommes en plein accord avec l'explication donnée par Freundlich et Losev, en ce qui concerne les colorants basiques et acides et nous avons dit que les colorants directs pouvaient être assimilés aux colorants acides.

La théorie que nous formulons relie les faits révélés par l'adsorption à ceux dérivés de l'électrisation de contact et explique comment se produit la teinture, elle ne résout aucunement la question de savoir si le colorant est combiné chimiquement ou adhère simplement à la fibre, questions que nous discuterons ultérieurement.

La laine plongée dans l'eau, serait comme nous l'avons supposé, chargée négativement. Pour expliquer d'une façon satisfaisante la fixation des colorants basiques, dans laquelle on constate que l'acide reste dans le bain, nous sommes obligés, puisqu'il n'y a pas hydrolyse, de faire intervenir la double couche électrisée d'ions H + et OH — que Quincke, Helmholtz, Pellat et Perrin admettent exister à la surface des corps solides et insolubles au contact des liquides.

La laine serait donc entourée de cette double couche d'ions H et OH et suivant l'orientation de chaque couche présenterait une charge positive ou négative. Si, à la laine plongée dans l'eau, on ajoute une solution de colorant basique ou acide, il se passera les phénomènes suivants :

*Colorants basiques.* — Représentons le colorant par

[1] *Färber-Zeitung* 1904.

B — $x$ où B représente le cation organique de grosse dimension et $x$ l'anion inorganique plus léger et plus mobile. L'anion s'approche davantage du textile et augmente la charge négative de ce dernier, circonstance qui favorise la fixation de l'ion organique. Cette fixation est la conséquence d'une sorte de floculation colloïdale provoquée par la fibre. L'ion organique en se fixant s'unit aux ions OH de la double couche, tandis que l'anion s'unit aux ions H en formant de l'acide libre que l'on retrouve dans le bain. L'addition d'électrolytes au bain de teinture aura pour effet d'augmenter ou de diminuer la charge du textile et par conséquent la quantité de colorant fixé. Cette action varie comme nous l'avons précédemment indiqué, les bases activent la teinture, les acides la paralysent. Quant aux sels, les ions polyvalents ont une action plus puissante que les ions de moindre valence et les sels tels que $Na^2SO4$, $Na^2HPO^4$, $K^4FeCy^6$ activeront la teinture tandis que les sels à ions polyvalents de même signe paralysent la teinture d'autant plus que les ions possèdent une valence plus élevée tels $BaCl^2$, $CaCl^2$, $AlCl^3$, $FeCl^3$.

*Colorants acides.* — Représentons le colorant acide par A — $m$, où $m$ désigne le cation inorganique plus petit et plus mobile comparativement à l'anion organique A. L'ion $m$ s'approche davantage de la laine et diminue sa charge négative ; puis, s'il est à une concentration suffisante renversera le signe de la laine, puis la chargera positivement. L'anion organique est alors attiré ; il se fixe sur le textile en quelque sorte mordancé par les ions positifs. Cette fixation est accompagnée, grâce à l'action de la fibre, du passage du colorant à l'état colloïdal. Dans la teinture des colorants acides, le colorant est adsorbé en entier, ainsi que l'ont remarqué Gnehm et Rœtheli et Freundlich et Losev.

Le cation du colorant exerce une action d'autant plus grande que sa valence est plus grande, ainsi que nous l'avons montré précédemment.

Quant aux électrolytes que l'on peut ajouter au bain de

teinture, ils agiront par leurs ions pour faire varier la charge du textile et par conséquent son pouvoir adsorbant. Les acides grâce aux ions H activent la teinture, les bases la paralysent ; quant aux sels, les ions polyvalents ont une action plus puissante que les ions de faible valence et les sels tels que $BaCl^2$, $AlCl^3$, etc. activent la teinture grâce à la présence d'ions positifs polyvalents de signe contraire à l'anion organique, tandis que l'addition de $Na^2SO^4$, $Na^2HPO^4$, $K^4FeCy^6$, etc., grâce aux anions polyvalents la retardent.

Ce que nous venons d'exposer relativement à la teinture peut servir à expliquer d'autres phénomènes analogues tels, la décoloration par le charbon animal, le tannage, le mordançage, etc., d'une façon générale tous les cas où se trouvent en présence un corps de la même nature que les colorants (électrolyte à ions disparates) et des substances adsorbantes.

Le mordançage présentera probablement quelques divergences provenant de l'hydrolyse si fréquente dans les solutions salines employées comme mordants, mais dans ses grands traits le phénomène restera le même. Il en sera de même, ainsi que le remarquait mon collègue M. J. Larguier des Bancels, de nombreuses réactions de la chimie biologique.

On peut enfin se demander s'il existe d'autres séries de corps que les colorants et les mordants actuellement connus qui seraient capables de se fixer sur les fibres. On peut certainement prévoir d'autres produits qui pourraient jouer le même rôle, tels seraient les sels complexes du cobalt et du chrome étudiés par Werner et Pfeiffer et qui constituent à nos yeux, d'après les mesures de conductibilité électrique de Werner des produits à ions inégaux. Ces substances seraient également capables de se fixer sur les fibres.