

L'adsorption et ses relations avec le teinture

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **45 (1909)**

Heft 165

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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 Chevreul² 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.

Persoz² qui signalent ce phénomène sans l'étudier d'une façon complète. Walter Crum¹ qui indique l'analogie entre les fibres textiles et le charbon animal.

En 1888, Knecht² 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. Vignon³ publie une étude sur l'adsorption du tannin par la soie.

A partir de 1894, Georgievicz⁴ 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 Glasgow*, 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 $\frac{\sqrt{c}}{s} = \text{constante}$ où c désigne la quantité de colorant dissous restant en solution et s la quantité absorbée par le solide.

En 1896 Walker et Appleyard¹ 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 Bemmelen² 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 Zacharias³, reprenant les résultats expérimentaux de Georgievicz, montre que la fonction exponentielle indiquée par van Bemmelen s'applique aussi à la teinture.

En 1905, W. Biltz⁴ 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 benzopurpîne, 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. Freundlich¹ a publié une étude très importante, où il expose ses recherches sur l'adsorption de diverses solutions de cristoïdes par le charbon de sang. En mai 1907 Freundlich et Losev² démontrent que les matières colorantes sont adsorbées par le charbon de sang comme par les fibres, et en août 1907, Pelet et Grand³ 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, alumine⁴.

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 verschiedenen

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 *quantitativement* 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 coefficient 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 grand 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 où 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 benzène 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 cm^3	Quantité d'acide acétique adsorbé exprimée en millimoles par gr. de charbon.
C	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

β 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 cristaalloïdes 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 %, ce qui présente une erreur faible, les solutions étant très diluées, de 1 à 5 ‰. 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°.

		Concentrations des solutions de bleu de méthylène					
		0,5	1	2	3	4	5 p. 1000
<i>m</i>	<i>v</i>	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 substance 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.

		Concentrations adsorbé en mmgr.						
<i>m</i>	<i>v</i>	0,5	1	2,5	2	2,5	3 ^o /100	
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 naphthol S et l'orangé II.

3. Ponceau cristallisé.

		Concentrations adsorbé en mmgr.						
m	v	0,5	1	2	3	4	5 ‰	
Laine	2 gr. 200	2,3	3,9	6,6	11,6	21,1	26	
		Concentrations adsorbé en mmgr.					7 ‰	
m	v	1	2,5	3,5	5	7 ‰		
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 naphтол.

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

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

5. Acide picrique.

		Concentrations adsorbé en mmgr.					
m	v	0,5	1	1,5	2	2,5	3 ‰
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.

		Concentrations adsorbé en mmgr.				
m	v	1	2	3	4	5 ‰
Laine.	1 gr. 200 cm ³	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).

		Concentrations adsorbé en mmgr.				
m	v	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 β et de $1/p$ de la formule $x = \beta c^{1/p}$ pour les séries d'adsorption ci-dessus nous trouvons :

Matière colorante	Substance adsorbante	β	$1/p$
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 naphthol	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 naphthol, 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 β et de $1/p$ que nous avons trouvées à celles trouvées par Freundlich et Losev :

Valeurs de β et de $1/p$ extraites de Freundlich et Losev.

		β	$1/p$
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	Charbon de sang . . .	—	0,23

(Solut. alcoolique)

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°.

	<i>m</i>	<i>v</i>	Concentrations					
			0.5	1	2	3	4	5
			<i>x</i> 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 ^{0/00}
Laine	2 gr. 200 cc.	7,1	10,6	26	28	36	39

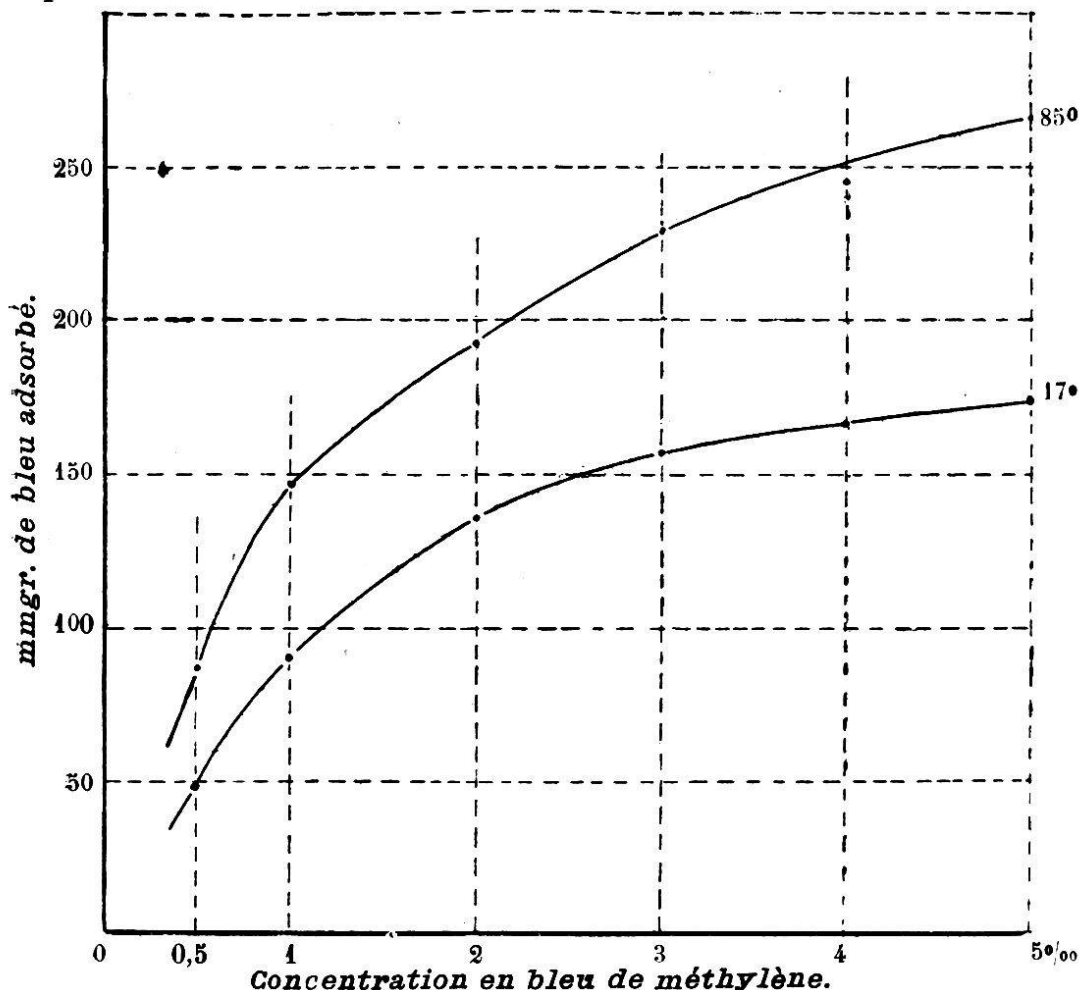
		Concentrations adsorbé en mmgr.	
		2,5	5 ‰/co
Charbon animal . . .	2 gr. 200 cc.	211	263

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

Matière colorante adsorbante		β	$1/\rho$
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 abscisses 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).

La solution primitive contient en % de laine	H ² SO ⁴	H Cl	KOH
	5	7.94	2.5
Après avoir chauffé la laine			
dans la solution, la solution contient	1.40	5.00	1.38
1 ^{re} extraction avec l'eau, chauffé 1 heure	0.84	1.36	0.49
2 ^e » » »	0.34	0.67	0.28
3 ^e » » »	0.08	0.38	0.16
4 ^e » » »	—	0.18	0.11
5 ^e » » »	—	0.17	0.07
6 ^e » » »	—	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 où 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 β 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 décroît 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 méthylène sont moins solides que les teintures 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 Rötheli¹, 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 retenant 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 à purifier le charbon de sang en le traitant par HCl, H²So⁴, 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 dégraisage sommaire, nous les avons préalablement 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 ensemble, 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 ‰). 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 inversement. 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 Nos 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) <i>Laines non travaillées.</i>				
N ^{os}				
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) <i>Laines en écheveaux.</i>				
12.	Laine de Hambourg, N ^o 6, 5 fils.	9,10	47	4,8
13.	Laine Cachemire, N ^o 40, 8 fils	9,08	52	6,1
14.	Laine anglaise N ^o 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 ^o 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)	1 ^{er} lavage				2 ^e lavage						
	H ₂ O ‰	B-M fixé mmgr. par 5 gr. laine sèche.	Ponceau fixé mmgr. p. gr. laine sèche.	Eau ‰	Cendres ‰	B-M	Ponceau	Eau ‰	Cendres ‰	B-M	Ponceau
N ^o 19 Gobelin . . .	9.38	65	—	13.36	1.67	67.00	2.8	11.8	1.40	70	1.0
N ^o 18 Andalouse . . .	9.17	80	5.1	12.79	1.85	83.0	2.6	11.3	1.88	83	0.4
N ^o 12 Hambourg . . .	9.17	47	4.8	12.59	1.26	52.8	2.8	11.4	1.30	52	2.0
N ^o 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*, 2^e supplément, Paul Dutoit, Article *Fausses solutions*. — Cotton et Mouton. *Les ultra-microscopes*. Paris. — Zsigmondy. *Zur Erkenntniss der Kolloïden*. — A. Muller. *Allgemeine Chemie der Kolloïden*. — *Zeitschrift für Kolloïden*, 1906-1908. Tome I à III. — Larguier des Bancelles. *Le mécanisme du mordantage*. *Rev. gén. Mat. Col.* 1908, juillet.

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