

tant l'étoffe imprimée à une température supérieure à 75°, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment.

Enfin, on peut encore employer dans ce cas des laques d'alumine ou d'oxyde d'étain épaissies par de la gomme du Sénégal et additionnées d'une petite quantité d'acide volatil. L'étoffe, étant imprimée, est soumise à l'action de la vapeur d'eau: l'acide volatil est chassé et la laque se trouve fixée sur le tissu.

PRINCIPES IMMÉDIATS CONSTITUANT LES TISSUS DES VÉGÉTAUX

CELLULOSE -- VASCULOSE -- CUTOSE

Payen, à la suite de travaux très-importants sur les tissus des différents végétaux, était arrivé à cette conclusion que ces tissus sont tous constitués par un même principe immédiat, la *cellulose*, pouvant présenter des degrés variables d'agrégation et se trouver plus ou moins imprégné d'une matière, dite *incrustante*, suivant les végétaux et les organes auxquels on s'adresse.

Des recherches ultérieures, dues à M. Frémy, ne sont pas venues confirmer cette simplicité de composition des tissus organiques. Elles démontrent, au contraire, dans les différents organes l'existence de plusieurs principes immédiats parfaitement distincts, et dont les propriétés spéciales ont sans doute une certaine connexion avec le rôle physiologique qu'ils sont appelés à jouer dans la végétation.

Si l'on prend, par exemple, la moelle de sureau, qui a été généralement considérée jusqu'ici comme formée de cellulose pure, et qu'après l'avoir débitée en petits fragments, puis purifiée par des lavages à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on la soumette à l'action du réactif de Schweitzer (liqueur bleue que l'on obtient en faisant passer un grand nombre de fois de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre au contact de l'air), on ne dissoudra qu'une certaine quantité de la substance, environ 37 pour 100. La portion qui a résisté à ce premier traitement, bouillie quelque temps avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, et mise de nouveau en contact avec la liqueur ammoniaco-cuivrique, perdra encore une fraction de son poids, 38 pour 100; mais une partie de la substance, le quart environ, résistera complètement à l'action de ce réactif.

Ainsi, ce traitement bien simple met en évidence dans la moelle de sureau trois principes différents: d'abord deux variétés distinctes de cellulose: l'une, directement soluble dans la liqueur de Schweitzer (*cellulose* proprement dite), l'autre qui ne devient soluble dans ce réactif qu'après l'action des acides (*paracellulose*), et un troisième principe, se distinguant tout à fait des précédents,

et auquel M. Frémy a donné le nom de *vasculose*, parce qu'il constitue en partie certains vaisseaux de l'organisme végétal.

Le tissu utriculaire des champignons et des lichens, débarrassé des sucs qu'il renferme, est formé par une substance à laquelle Braconnot avait donné le nom de *fungine*. Cette substance, de même que la vasculose, est entièrement insoluble dans le réactif de Schweitzer, même après ébullition avec les acides étendus. Ce principe, par ses propriétés chimiques, diffère cependant complètement de la vasculose, et se rapproche au contraire des celluloses dont nous venons de parler. En effet, comme ces dernières, il est attaqué à l'ébullition par les acides sulfurique et chlorhydrique étendus, et se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, en se transformant en glucose. Quant à la vasculose, elle n'est nullement altérée par les acides étendus et sous l'action de l'acide sulfurique concentré, elle prend seulement une coloration brune, en perdant une certaine quantité d'eau. On a donné à ce nouveau principe le nom de *métacellulose*.

À la partie externe de la cuticule qui recouvre les parties aériennes des végétaux, on rencontre une substance affectant la forme d'une pellicule très-ténue, qui, ainsi que la vasculose, ne se dissout pas dans le réactif de Schweitzer et résiste complètement à l'action des acides étendus et concentrés.

Mais elle se différencie de la vasculose en ce qu'elle se dissout à l'ébullition dans les liqueurs alcalines et même à la longue dans les solutions de carbonates alcalins, tandis que la vasculose résiste à ce traitement. De plus, chauffée avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, elle donne de l'acide subérique, et la vasculose traitée de même n'en donne pas. Ce produit a reçu de M. Frémy le nom de *cutose*.

En résumé, l'examen des divers tissus végétaux a révélé l'existence des principes suivants :

1° Les *celluloses*, substances ternaires dont la composition peut être représentée par du carbone et de l'eau, possédant les caractères communs suivants : traitées pendant quelques instants par l'acide sulfurique concentré, elles acquièrent la propriété de bleuir par l'iode et cette coloration disparaît au contact de l'eau. Si l'on prolonge l'action de l'acide sulfurique, les substances cellulosiques se dissolvent, sans se colorer, en se transformant en dextrine d'abord, puis en glucose. Elles ne sont pas altérées lorsqu'on les fait bouillir avec des solutions alcalines faibles, ni lorsqu'on les soumet à froid à l'action d'agents oxydants pas trop énergiques.

Le réactif de Schweitzer permet de distinguer trois espèces de celluloses : l'une se dissout immédiatement dans cette liqueur, c'est la *cellulose* proprement dite; elle constitue la presque totalité des poils de la graine du cotonnier, les fibres des plantes tex-

tiles, le tissu utriculaire de certains fruits comme la pomme, etc.

Une seconde variété ne se dissout dans la liqueur cuivrique qu'après avoir subi l'action de certains réactifs, par exemple, après ébullition dans une eau légèrement acide; c'est la *paracellulose*. Elle forme les cellules épidermiques des feuilles; elle est très-abondante dans le tissu des racines, le bois de sapin, etc.

Enfin, la troisième variété, la *métacellulose*, qui se rencontre dans les champignons et les lichens, est insoluble dans le réactif de Schweitzer, même après l'action des acides.

2° La *vasculose*, qui est caractérisée par les propriétés suivantes : elle n'est nullement altérée lorsqu'on la fait bouillir avec les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, etc., étendus; elle ne se dissout pas dans ces mêmes acides concentrés. Soumise à l'action d'agents oxydants même peu énergiques, elle se transforme en produits acides, solubles dans les alcalis et notamment dans l'ammoniaque. Elle n'est pas attaquée, lorsqu'on la fait bouillir avec des solutions alcalines étendues sous la pression ordinaire; mais elle se dissout facilement lorsqu'on la chauffe sous pression avec ces mêmes alcalis. Comme dans ces dernières conditions la cellulose est peu attaquée, on utilise cette propriété pour isoler les fibres du bois et de la paille et en faire de la pâte à papier.

La vasculose se rencontre dans presque tous les organes des végétaux : elle constitue parfois à elle seule leurs vaisseaux et trachées; elle existe en grande quantité dans le parenchyme cortical des racines, dans le bois, dans le parenchyme de la moelle, elle forme en quelque sorte la charpente des cellules, enveloppant complètement la cellulose, si bien qu'après dissolution de cette cellulose, le tissu, examiné au microscope, a conservé son aspect caractéristique. D'une manière générale, on peut dire que la vasculose est surtout abondante dans les parties des végétaux qui présentent une plus grande dureté; c'est ainsi qu'on la trouve en plus grande abondance dans les bois durs que dans les bois tendres, qu'elle existe en grande quantité dans les concrétions pierreuses des poires et dans l'endocarpe de la noix, de la noisette, de l'abricot, de la pêche, etc., comme le montre le tableau suivant :

	VASCULOSE.	CELLULOSE.	EAU ET SUBST.
			ÉTRANGÈRES AU TISSU.
Bois de peuplier...	23 %	62 %	15 %
— chêne.....	30	48	22
— hûis.....	34	28	38
— ébène.....	35	20	45
— gaïac.....	36	21	43
— fer.....	40	27	33

Coquilles de noix...	44	25	31
— de noisettes	50	31	19
Noix de coco.....	58	25	17
Noyaux d'abricots...	60	26	14
Noix de Bankoul....	62	14	24

La vasculose, chauffée dans une cornue à la température du rouge sombre, se décompose en donnant de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, des goudrons et laisse un résidu de charbon; en même temps il se dégage du formène. C'est à la présence de la vasculose dans le bois qui est soumis industriellement à la distillation qu'il faut rapporter la production de l'alcool méthylique et de l'acide acétique que fournit cette opération. Aussi, l'expérience a-t-elle conduit les industriels à n'employer pour cette distillation que des bois durs qui sont riches en vasculose, comme le chêne, par exemple.

3° La *cutose*, qui se distingue par sa solubilité dans les liqueurs alcalines bouillantes et par la propriété de donner de l'acide sulfurique lorsqu'on l'oxyde en la faisant chauffer avec de l'acide azotique. Soumise à l'action d'agents oxydants faibles, elle devient soluble à froid dans la potasse, mais non dans l'ammoniaque, ce qui la différencie encore de la vasculose.

Nous avons dit que la cutose recouvrait toutes les parties aériennes des végétaux; on peut l'isoler facilement en s'adressant à certaines feuilles persistantes, telles que celles du lierre. Si l'on fait macérer ces feuilles dans de l'eau pendant un temps suffisant, leur parenchyme s'altère et il devient possible de séparer, d'une part, les fibres et les vaisseaux, constituant les feuilles, de l'autre, la cuticule. Cette cuticule est formée de deux membranes de constitution différente soudées ensemble: l'une, représentant la face extérieure de la feuille, est de la cutose; l'autre est composée de paracellulose. Si donc, après avoir traité ces cuticules par l'éther pour enlever les matières cireuses dont elles sont imprégnées, on les fait bouillir quelques minutes avec de l'acide chlorhydrique très-étendu pour transformer la paracellulose en cellulose, puis qu'on les soumette à l'action du réactif de Schweitzer, on obtiendra la cutose à l'état de pureté.

4° Il faut ajouter la *pectose*, qui se dépose surtout sur les parois internes des cellules des fruits et des racines. Cette substance, dont nous nous sommes occupés précédemment, est caractérisée par l'action des acides qui la changent en pectine et par celle des alcalis qui la transforment en pectates.

Les différentes variétés de cellulose présentent la même composition; mais il n'en est pas de même de la vasculose et de la cutose, ainsi qu'on peut le voir par les analyses suivantes

	CELLULOSE.	VASCULOSE.	CUTOSE.
Carbone	44,458	58,140	67,900
Hydrogène.....	6,207	5,411	9,420
Oxygène.....	49,335	36,449	22,680

De ces différents principes immédiats, la première variété de cellulose est celui qui a le plus d'importance à cause des applications industrielles qu'il a reçues; nous allons donc examiner ses principales propriétés.

Cellulose, $C^{12}H^{10}O^{10}$ ou $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.

Le papier à filtre, la charpie, traités par de l'acide acétique étendu, puis par de la potasse, et enfin lavés à l'eau, à l'alcool et à l'éther, peuvent être considérés comme de la cellulose pure. En effet, les opérations que l'on a fait subir industriellement aux différentes fibres végétales pour les amener à cet état les ont débarrassées de tout autre principe immédiat: D'une part, les agents oxydants (chlore, hypochlorites), et les alcalis ont éliminé la vasculose, la cutose et la pectose qui pouvaient accompagner ces fibres; d'autre part, ces mêmes traitements ont transformé la paracellulose en cellulose ordinaire.

La cellulose est une substance blanche solide, dont la densité est comprise entre 1,25 et 1,45. Elle est insoluble dans tous les dissolvants neutres.

Elle se dissout, au contraire, assez rapidement dans le réactif de Schweitzer, que l'on obtient en dissolvant l'oxyde de cuivre hydraté dans l'ammoniaque, ou mieux en faisant agir cet alcali sur de la tournure de cuivre au contact de l'air; lorsque cette liqueur a dissous 3 à 4 pour 100 de son poids de cellulose, elle devient sirupeuse. La cellulose est précipitée de cette solution par l'eau, les acides étendus et certains sels; elle se dépose sous forme de flocons gélatineux, qui, lavés et desséchés, conservent l'état amorphe, mais possèdent toutes les propriétés de la cellulose primitive.

La cellulose, soumise à l'action de la chaleur, se décompose au-dessus de 200°, en laissant du charbon et en fournissant divers gaz, de l'eau, de l'acide formique, un peu d'acide acétique et des goudrons.

Les acides et les alcalis étendus sont sans action à froid sur la cellulose.

Bouillie avec de l'acide azotique ordinaire, elle donne de l'acide oxalique. Sous l'influence de la potasse caustique fondue vers 200°, elle se transforme également en acide oxalique. Nous avons

vu que l'on utilisait aujourd'hui cette réaction pour la préparation de cet acide.

Le chlore et les hypochlorites ont peu d'action à froid; mais si le contact est prolongé, surtout si l'on élève la température, la cellulose est assez rapidement altérée. Il faut tenir compte de ce fait dans le blanchiment des tissus et de la pâte à papier.

Action de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on fait agir, pendant quelques instants seulement, de l'acide sulfurique concentré sur la cellulose, cette substance se gonfle et devient transparente; en même temps elle a acquis la propriété de se colorer en bleu violacé intense sous l'influence de l'iode. Ordinairement, on donne naissance à cette coloration en humectant le tissu avec une solution d'iode de potassium, le laissant sécher, puis le plongeant dans l'acide sulfurique; la coloration disparaît si l'on ajoute de l'eau. Les micrographes utilisent souvent cette réaction sur le porte-objet du microscope pour reconnaître la présence de la cellulose dans une préparation.

Si l'on trempe, pendant trente secondes, du papier non collé dans un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique concentré et de 1 volume d'eau, puis qu'on le lave aussitôt dans une eau légèrement ammoniacale et enfin dans de l'eau pure, ce papier devient à demi translucide, cohérent, et, lorsqu'il est sec, il prend l'aspect et la consistance du parchemin. De là le nom de *parchemin végétal* ou de *papier parchemin* donné à ce produit. Sa résistance à la rupture est environ cinq fois plus grande que celle du papier ordinaire. Quand on en forme une cloison pour séparer deux liquides différents, il n'y a pas filtration au travers du parchemin végétal, comme cela arriverait avec le papier qui a servi à le préparer; il y a endosmose comme avec une membrane animale, c'est-à-dire que les substances cristallisables en dissolution dans le liquide traversent facilement ce papier, tandis que les matières non cristallisables ne passent que beaucoup plus lentement. Aussi Graham l'a-t-il utilisé avec avantage pour ses expériences de dialyse et M. Dubrunfaut pour séparer le sucre des impuretés avec lesquelles il est mélangé dans les mélasses.

M. A. Girard a montré récemment que la première modification chimique qu'éprouve ainsi la cellulose sous l'action de l'acide sulfurique est une hydratation. La cellulose, dont on peut représenter la composition par la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, fixe dans ces conditions un équivalent d'eau et devient $C^{12}H^{11}O^{11}$. M. Girard a donné à ce produit le nom d'*hydrocellulose*.

L'hydrocellulose peut être obtenue facilement en laissant pendant 12 heures du coton cardé au contact de l'acide sulfurique à 45° Baumé. Les fibres du coton se trouvent au bout de ce temps légè-

rement gonflées et douées de propriétés adhésives très-prononcées. Quand elles ont été bien lavées et séchées, elles ont perdu toute consistance; frottées entre les doigts, elles se réduisent en une poussière fine et neigeuse. Elles sont devenues en même temps plus facilement attaquables: elles se dissolvent lorsqu'on les fait bouillir avec une solution de potasse; elles s'oxydent lorsqu'on les maintient à 50° au contact de l'air.

M. Girard pense que le papier parchemin peut être considéré comme produit par la transformation superficielle des fibres du papier en hydrocellulose. Ainsi transformées, ces fibres se soudent alors sur elles-mêmes et le papier deviendrait imperméable. Si le contact de l'acide est exagéré ou le lavage incomplet, la transformation des fibres serait totale et le papier deviendrait cassant.

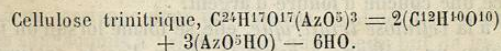
C'est sur cette transformation de la cellulose en hydrocellulose que repose le procédé chimique employé pour épauler les laines. On imbibé celles-ci d'acide sulfurique ou chlorhydrique suffisamment étendu pour ne pas altérer les fibres animales; puis, par une dessiccation à l'étuve, la cellulose des débris végétaux qu'elles renferment se transforme en hydrocellulose, et, par suite de la friabilité de ce produit, la séparation en devient facile.

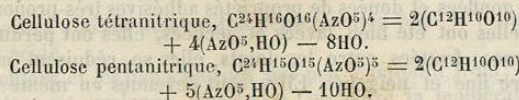
Si l'on prolonge l'action de l'acide sulfurique concentré sur la cellulose, celle-ci se dissout en se transformant d'abord en *dextrine*, puis en *glucose*.

Pour opérer cette transformation, on triture dans un mortier en porcelaine 100 parties de charpie ou de papier à filtre que l'on a imbibé avec 140 parties d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que toute la cellulose ait disparu. A ce moment, on reprend par l'eau le magma gommeux obtenu, et on le sature par de la craie; le liquide filtré et évaporé contient de la dextrine. Si, après avoir repris par l'eau, au lieu de saturer la liqueur acide, on la fait bouillir pendant quelques heures, puis qu'on la sature seulement par la craie, on obtiendra du glucose auquel on a aussi donné pour cette raison le nom de *sucre de chiffons* (Braconnot).

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps de la cellulose avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique très-étendu, on la transforme également peu à peu en dextrine, puis en glucose.

Action de l'acide azotique. — L'acide azotique monohydraté, ou mieux un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, en agissant sur la cellulose, peut, suivant les conditions de l'expérience, donner naissance aux composés suivants:





La cellulose pentanitrique, appelée généralement *coton-poudre* ou *pyroxyle*, se prépare en laissant séjourner pendant 10 à 15 minutes à la température ambiante du coton cardé dans un mélange de 1 volume d'acide azotique fumant et de 3 volumes d'acide sulfurique. Au bout de ce temps, on retire le coton, on le lave à grande eau et on le fait sécher à l'air.

Le coton-poudre a exactement l'aspect du coton; il est seulement un peu plus rude au toucher. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, ainsi que dans le réactif de Schweitzer.

Il s'enflamme à la température de 120°, ainsi que par le choc; il brûle vivement sans laisser de résidu et en dégageant un grand volume de gaz (acide carbonique, oxyde de carbone, azote, vapeur d'eau).

En raison de cette propriété, on a essayé de l'employer comme poudre de guerre. On y a renoncé parce que c'est une poudre brisante qui met rapidement les armes hors de service et que cette substance est sujette à éprouver une décomposition spontanée qui peut donner lieu à de graves accidents.

Comme le pouvoir explosif du coton-poudre est environ cinq fois plus considérable que celui de la poudre ordinaire, qu'il est très-peu hygrométrique et que l'eau ne l'altère pas, on a songé aussi à l'employer dans les travaux de mines; mais il est généralement remplacé aujourd'hui par la dynamite.

La cellulose tétranitrique s'obtient en faisant agir sur le coton un mélange de poids égaux d'azotate de potasse et d'acide sulfurique concentré.

Ce composé se dissout dans un mélange de 80 parties d'éther et de 20 parties d'alcool, en formant un liquide sirupeux qui a reçu le nom de *collodion*. Ce collodion, étendu en couche mince à la surface d'un corps, forme, par l'évaporation de l'éther, une pellicule continue, transparente, imperméable et très-adhésive. On l'emploie en chirurgie pour préserver les plaies du contact de l'air, et par suite de ses propriétés contractiles, pour réunir les bords d'une blessure à la manière du taffetas d'Angleterre. Mais on s'en sert surtout en photographie pour produire sur le verre une pellicule que l'on rend sensible à l'action de la lumière en déposant à sa surface une couche d'iodure d'argent.

Quant à la cellulose trinitrique, elle se forme lorsqu'on fait agir sur le coton un mélange à volumes égaux d'acide azotique ordi-

naire et d'acide sulfurique à une température voisine de 70°. Elle se dissout dans l'acide acétique, mais n'a pas reçu jusqu'ici d'application.

Les celluloses nitriques résultent de l'union de l'acide azotique aux éléments de la cellulose, moins un certain nombre d'équivalents d'eau. La formation de l'eau dans la préparation de ces produits n'est pas douteuse, car le mélange d'acide azotique et sulfurique s'affaiblit bientôt au point de ne plus pouvoir servir à préparer une nouvelle quantité de poudre-coton; d'un autre côté, il ne se dégage aucun gaz et il ne paraît rester aucune matière organique dans le bain acide. L'eau et le pyroxyle sont donc les seuls produits de l'action de l'acide azotique pur ou mêlé d'acide sulfurique sur la cellulose.

La constitution des celluloses nitriques est donc entièrement différente de celle de nombreux composés, dont nous avons parlé précédemment et qui résultent de l'action de l'acide azotique sur la benzine, le phénol, l'acide benzoïque, etc. Ces derniers, au contact de l'acide nitrique, échangent un certain nombre d'équivalents d'hydrogène contre un nombre égal d'équivalents d'acide hypoazotique, AzO^4 . Ce qui démontre cette différence de constitution, c'est la manière dont ces divers composés se comportent avec les agents réducteurs. Les dérivés nitrés, fournis par la benzine, le phénol, etc., traités par ces agents, donnent naissance à des produits azotés, l'oxygène seul étant éliminé, tandis que les celluloses nitriques, sous l'influence de l'acide sulfhydrique, du protochlorure de fer, etc., régénèrent la cellulose avec dégagement de bioxyde d'azote (M. Béchamp).

La mode de formation des celluloses nitriques se rapproche donc de celui des éthers nitriques, et on a pu les assimiler à des éthers nitriques de la cellulose, celle-ci étant considérée comme jouant le rôle d'un alcool polyatomique.

Fabrication du papier.

La fabrication du papier est l'une des applications les plus importantes de la cellulose. En effet, pour faire le papier, on emploie, comme chacun sait, les vieux chiffons de lin, de chanvre ou de coton, ainsi que les fibres de plusieurs autres végétaux. Le meilleur papier est celui qui est fabriqué avec des chiffons de lin et de chanvre; le coton donne une pâte moins résistante.

Pour préparer la pâte à papier, on commence par soumettre les chiffons à un lessivage dans une liqueur alcaline. Les chiffons une fois lavés sont soumis à l'*efflochage*, qui a pour but de les amener à un grand état de division. On obtient ce résultat au moyen d'un