

COUP D'ŒIL GÉNÉRAL
SUR LE
DÉVELOPPEMENT DES INDUSTRIES CHIMIQUES
DANS LE
CANTON DU VALAIS
et plus spécialement sur la fabrication de
L'INDIGO SYNTHÉTIQUE

Communication faite à l'assemblée générale de la Murithienne de 1914, à Saas-Grund par le Dr Frédéric Reverdin.



Je ne vous apprendrai certainement rien, Messieurs et chers Collègues, en vous disant que le canton du Valais a pris depuis un certain nombre d'années un grand développement au point de vue industriel et que la chimie est pour une bonne part dans ce fait; puisque nous devons nous réunir cette année dans une des régions les plus admirables de votre canton, les plus riches en beautés naturelles et en glaciers, ces immenses réservoirs de la force employée dans les usines de la grande vallée, j'ai pensé qu'il pourrait être intéressant de montrer quel parti on a su tirer de votre houille blanche; je voudrais vous parler plus spécialement des produits manufacturés qui, sortant de vos usines, grâce à cette force emmagasinée dans vos montagnes, servent aux usages les plus variés dans l'industrie et dans l'agriculture.

En effet, si de grandes usines hydroélectriques ont été installées dans le but de fournir non seulement de la lumière dans les différentes parties de votre canton, mais aussi de la force à vos chemins de fer, à vos tramways et à des industries diverses, les plus considérables ont été équipées pour être utilisées dans

l'industrie chimique ; tel est le cas de l'Usine de Chippis appartenant à « l'Aluminium Industrie Gesellschaft de Neuhausen », disposant de 100.000 chevaux employés à des fabrications électro-chimiques, de celle de la Lönza utilisant à Gampel et à Viège une force considérable pour les fabrications du carbure et de la cyanamide, de la Société d'électro-chimie de Paris possédant une usine à Martigny et projetant l'utilisation des forces de Fully, de la Société pour l'Industrie chimique de Bâle dont l'exploitation est à Monthey, et de bien d'autres de moindre envergure.

Les marchandises manufacturées dans ces différentes usines sont presque exclusivement destinées à être exportées et contribuent dans une mesure très large à augmenter le total des exportations de la Suisse en produits de l'industrie chimique, qui a été en 1913 de 84-85 millions de francs en y comprenant l'aluminium mais non pas les ferro-alliages dont la statistique n'est pas connue.

Les exportations du Valais sont de ce fait, depuis quelques années en augmentation constante ; la diversité des marchandises qu'elles concernent est grande et il serait impossible dans une causerie comme celle que je me suis proposé de vous faire aujourd'hui de parler avec quelques détails de tous ces produits ; je suis donc obligé de me contenter de vous dire quelques mots seulement des principaux, en me réservant de traiter ensuite et un peu plus longuement un sujet qui m'est aussi plus familier, je veux parler de la fabrication de l'indigo synthétique récemment introduite en Valais et représentant déjà un élément très important dans ses exportations.

Les produits chimiques fabriqués en Valais qui me paraissent les plus intéressants sont le carbure de calcium et la cyanamide, l'aluminium et les ferro-alliages, l'acide nitrique, le sodium et l'indigo. Avant de vous parler plus en détail de ce dernier, permettez-moi de jeter un rapide coup d'œil sur les autres.

L'industrie du carbure de calcium a passé par de nombreuses vicissitudes avant d'arriver à la prospérité qu'elle atteint aujourd'hui, vicissitudes qui sont nées d'une production trop intensive à certains moments, des accidents et des difficultés auxquels a donné lieu dans les débuts l'emploi de l'acétylène et enfin des prix de vente peu rémunérateurs. En 1897, il y a donc 17 ans, la Suisse n'exportait que 735 tonnes de carbure à 44 fr. les 100 kgs ; l'année dernière elle en a exporté 31.700 tonnes, ce qui représente à fr. 22,40 les

100 kgs une valeur de fr. 7.007.860. Le Valais, à lui seul, exportait en 1905, 3065 tonnes seulement, en 1910, 13.264 tonnes représentant plus de deux millions et demi de francs.

Le carbure de calcium s'obtient dans des fours électriques de divers systèmes en fondant ensemble du charbon et de la chaux qui doivent l'un et l'autre être aussi purs que possible; il se produit dans cette réaction du calcium métallique qui se combine, au fur et à mesure de sa formation et instantanément avec le carbone, pour fournir finalement le carbure de calcium que l'on retire du four par un trou de coulée.

Le prix de revient du carbure dépend naturellement du prix de l'énergie électrique; il a été considérablement abaissé depuis les débuts de la fabrication grâce aux progrès de toute nature réalisés, puisqu'on l'estimait autrefois à fr. 300 la tonne et qu'il est actuellement de fr. 130 environ. On emploie le carbure pour produire l'acétylène destiné à l'éclairage et à la soudure oxyacétylénique, ainsi que pour la fabrication de la cyanamide.

L'éclairage à l'acétylène qui s'était développé au début de la fabrication du carbure, n'a peut-être pas donné tout ce qu'on en espérait, mais en revanche l'emploi de l'acétylène pour la soudure autogène constitue pour le carbure un débouché qui a considérablement augmenté depuis quelques années. En utilisant en effet, dans le chalumeau, un mélange d'oxygène et d'acétylène, on arrive à des températures excessivement élevées qui permettent la soudure des métaux dans des conditions très favorables et ce nouveau procédé rend de grands services.

La fabrication de la cyanamide est aussi pour le carbure un débouché important quoique moins rémunérateur, car le carbure doit être livré à très bas prix pour pouvoir être utilisé dans ce but.

On prépare la cyanamide en faisant réagir sur le carbure en poudre, chauffé dans le four électrique à une température de 800° à 1000° l'azote extrait de l'air; au bout d'un certain temps, le chauffage peut être suspendu, car la réaction se poursuit d'elle-même.

La cyanamide constitue un engrais azoté¹⁾ qui doit être employé par enfouissement dans le sol en automne ou au printemps et dont les effets sont comparables à ceux des nitrates, quoique

1) L'azote de la cyanamide revient à fr. 1,42 le kg.

de plus longue durée, ce qui est un avantage; elle peut être aussi employée concurremment avec d'autres produits chimiques dans le but d'obtenir un engrais complet.

Quoique l'introduction de cette nouvelle matière fertilisante n'ait pas été sans difficultés, car elle eut, comme tout produit nouveau, à lutter contre la routine et présentait aussi, dans son emploi, certains inconvénients qui ont été éliminés depuis, on peut dire aujourd'hui que la cyanamide est victorieuse et que l'avenir de sa fabrication est assuré. Témoin sa production qui a été en 1912-1913 de 115.000 tonnes environ, témoin son emploi en Allemagne qui a passé de 23.000 tonnes en 1911-1912 à 60-70.000 tonnes en 1913!

La production de l'Usine de Martigny, qui seule fabrique en Suisse cet engrais était estimée en 1912 à 6000 tonnes et elle a certainement augmenté beaucoup depuis.

Enfin la cyanamide, en cas de mévente, présente l'avantage de pouvoir être facilement transformée en ammoniacque, qui sous la forme de sulfate d'ammoniacque trouve un emploi assuré comme engrais. La production mondiale du sulfate d'ammoniacque était en 1911 de 1.181.000 tonnes représentant une valeur de 410 millions de francs et elle augmente chaque année de 10 % environ.

Transportons-nous maintenant par la pensée et en remontant la vallée du Rhône, de Martigny à Chippis, nous y trouverons également une usine en pleine prospérité, c'est celle de l'Aluminium-Industrie A.-G. de Neuhausen, qui a débuté en 1908 et qui produit actuellement plusieurs milliers de tonnes d'aluminium. Elle utilise dans ce but 75.000 chevaux pris sur la Navizance et sur le Rhône et disposera encore de 25.000 chevaux en aménagement sur la Borgne.

L'aluminium dont la consommation a augmenté ces dernières années dans une proportion très considérable est produit par l'électrolyse de l'alumine pure, que l'on retire elle-même de la bauxite, minerai d'alumine et de fer.

On introduit peu à peu l'alumine dans un bain de cryolithe (fluorure double d'alumine et de soude) en fusion, dans lequel on fait passer un courant électrique; celui-ci maintient le bain

1) Cette société a fabriqué en 1913 douze millions de kilogs d'aluminium dont la moitié au moins sortent de son usine du Valais.

liquide tout en décomposant l'alumine en ses éléments l'oxygène et l'aluminium métallique; ce dernier se dépose au fond de la cuve doublée de graphite aggloméré pour être ensuite dirigé par un trou de coulée dans des lingotières lui donnant la forme voulue.

L'aluminium, ce métal blanc, d'une nuance légèrement bleuâtre est, comme vous le savez, particulièrement léger, sa densité est en effet trois fois plus faible que celle des métaux ordinaires; il est très bon conducteur de la chaleur, il est malléable, et on peut le laminier aisément. Sa ténacité varie avec son état physique, c'est ainsi que le métal coulé ne résiste qu'à 10-12 kgs par mm², tandis que le métal écroui supporte 25-28 kgs.

L'aluminium est facilement oxydable, mais la mince pellicule d'oxyde qui se forme à sa surface y adhère si bien qu'elle protège le métal lui-même à la manière d'un vernis.

Par suite de la multiplicité de ses emplois, l'aluminium est utilisé sous les formes les plus variées, on le livre en lingots, en barres, en limaille, en fils, en feuilles, etc. et aussi en alliages.

Ses applications se sont, peu à peu et à mesure que le prix baissait, répandues dans les industries les plus diverses. La construction des automobiles, l'aviation, la marine, les instruments de chirurgie, la batterie de cuisine, la pyrotechnie, l'industrie électrotechnique, les industries chimiques, etc., mettent à profit les propriétés remarquables de ce métal. On fabrique même avec l'aluminium du papier qui est utilisé en particulier, à la place du papier d'étain, pour envelopper le chocolat ainsi que d'autres produits alimentaires. En 1912, on notait déjà que cette fabrication, permettant de produire 42 m² de papier avec 1 kg. de métal, avait absorbé 1200 tonnes d'aluminium. L'industrie livre actuellement ce métal dans un état de pureté très grand, le produit commercial renferme en effet 990-995 % de métal pur, tandis qu'autrefois sa teneur ne dépassait guère 920-960 ‰.

L'utilisation de l'aluminium s'est tellement développée que l'on estime, à l'heure qu'il est, la force totale équipée en vue de sa production à la somme énorme de 335,000 HP, dont, hâtons-nous d'ajouter, une partie seulement est peut-être réellement employée dans ce but.

En 1885, le prix de l'aluminium était de 50 fr. environ le kg., en 1895, il était déjà tombé à 3 fr. 75 et l'on en fabriquait 1400

tonnes; en 1911 il ne valait plus que 1 fr. 40 et l'on en produisait près de 47,000 tonnes. La production actuelle en 1913 peut être estimée à plus de 50,000 tonnes et le prix en est de 1 fr. 80 à 2 fr.

Au point de vue économique, nous relevons dans la statistique fédérale du commerce de la Suisse, que notre pays a exporté en 1913 pour près de 13 1/2 millions de francs d'aluminium et d'ouvrages en aluminium; le Valais, grâce à la fabrication effectuée dans l'Usine de Chippis, ainsi que dans celle, bien moins importante, des frères Giuliani, à Martigny, concourt pour une bonne part à ce total respectable.

La fabrique d'aluminium de Chippis emploie aussi une partie de sa force à produire l'acide nitrique par la méthode toute moderne qui consiste à combiner l'azote de l'air avec l'oxygène dans un arc électrique à haute tension. Elle exploite dans ce but une invention brevetée, due à M. Mosciki et qui fut élaborée à Fribourg.

La mise au point de ce procédé, qui n'a pas été sans avoir à vaincre de grandes difficultés techniques a été obtenue l'année dernière seulement, grâce à la persévérance et à l'habileté de l'un des directeurs de l'Usine de Chippis. Cette exploitation industrielle permet de livrer un acide nitrique de haute concentration, soit de l'acide à 95-96 %, susceptible de concurrencer le produit ordinaire obtenu par la décomposition du salpêtre, c'est donc encore un produit intéressant qui vient augmenter le chiffre des exportations du Valais en substances chimiques.

Il faut en outre envisager cette nouvelle fabrication comme devant être le point de départ d'une production très considérable de produits azotés, provenant non seulement de l'oxydation de l'azote, mais aussi d'autres méthodes de fixation de ce gaz fourni par l'atmosphère.

Ajoutons que cette nouvelle industrie est susceptible d'un très grand développement en Valais et qu'elle est capable de rendre de grands services au pays même, puisqu'elle lui fournira à des conditions avantageuses les engrais azotés dont on fait encore dans votre canton un usage beaucoup trop restreint.

La fabrication des ferro-alliages, tels que le ferro-silicium et le ferro-chrome, dont les débouchés dans l'industrie métallurgique sont importants, est également pratiquée avec succès en Valais

par l'Usine de la Lonza à Viège et par la Société électrométallurgique, le Meteor, à Martigny; cette dernière transporte son exploitation en Norvège.

Enfin, disons encore quelques mots du sodium dont nous aurons du reste l'occasion de parler de nouveau et plus en détail à propos de l'indigo artificiel.

Le sodium métallique est produit en Valais par deux usines importantes, à Monthey par celle de la Société pour l'industrie chimique de Bâle et à Martigny par celle de la Société d'électrochimie de Paris. La première utilise le sodium pour sa fabrication d'indigo et la seconde en exporte une grande quantité qui passe, dit-on, par l'Allemagne pour aller terminer sa carrière dans l'Afrique du Sud sous la forme de cyanure dans les exploitations aurifères. On fabrique en outre à Martigny avec le sodium un agent de blanchiment très apprécié, le peroxyde de sodium.

Après ce rapide coup d'œil sur les industries chimiques pratiquées en Valais qui m'ont paru devoir retenir quelque temps notre attention, permettez-moi de passer maintenant sans autre transition à la question de l'indigo dont la fabrication synthétique est l'une des plus belles conquêtes de la chimie des matières colorantes.

L'INDIGO

L'indigo végétal, dont l'emploi en teinture remonte à la plus haute antiquité, puisqu'on a trouvé sur des momies égyptiennes, vieilles d'environ 5000 ans, des tissus teints en bleu d'indigo, n'a été utilisé en Europe qu'à partir du XVI^e siècle.

Antérieurement à l'emploi de ce colorant, on se servait pour teindre en bleu du « pastel » ou « *Isatis tinctoria* », crucifère renfermant le même principe colorant que l'indigotier: « l'indigotine », plante que l'on rencontrait dans bien des contrées d'Europe et même dans le Valais; les cultivateurs de cette plante firent une grande opposition à l'introduction de l'indigo dont ils redoutaient à juste titre la concurrence; ils incitèrent même les gouvernements à proscrire l'emploi de ce nouveau produit et réussirent si bien que la consommation de l'indigo ne s'est développée que très lentement. On alla jusqu'à rendre passible de la peine de mort quiconque employait cette nouvelle drogue, pernicieuse et corrosive, au dire

des cultivateurs de « pastel » et appelée dans un édit d'Henri IV : « nourriture du diable ».

On ne va plus jusque-là maintenant pour entraver le développement d'un nouveau produit, mais le procédé qui consiste à faire passer pour toxiques des substances chimiques destinées à en concurrencer d'autres, trouve de nos jours encore des imitateurs et l'on pourrait citer des exemples à ce sujet.

L'indigo est retiré de diverses variétés de plantes (il y en a un nombre considérable) portant le nom « d'indigofera », ce sont des légumineuses papilionacées, cultivées dans les régions chaudes du globe et qui renferment dans leurs feuilles « l'indigotine », ce principe colorant d'un usage si général.

Parmi ces variétés l'« indigofera tinctoria », cultivé au Bengale est la plus répandue; c'est vers la fin de février qu'on sème la graine dans une terre bien préparée en automne et vers le milieu de juin la plante atteint 1-1 $\frac{1}{2}$ mètre avec une tige de 65 mm. environ.

L'abondance des pluies ou la sécheresse sont également nuisibles à la récolte de cette plante, qui est souvent aussi détruite par les insectes, de telle sorte qu'il n'est pas rare de devoir semer trois à quatre fois.

Au milieu de juin on fait une première coupe et après deux à trois mois on peut recommencer.

Les plantes dont les feuilles renferment le colorant en quantité variable sont alors traitées pour son extraction dans les factoreries. On fait macérer le végétal dans une cuve, en plaçant les tiges verticalement et en y introduisant de l'eau qui doit être en particulier exempte de substances organiques; la macération dure de neuf à quatorze heures et lorsque l'eau pénètre les feuilles, l'extraction du principe colorant s'accélère, il se produit une fermentation, caractérisée par la formation d'une écume et par un dégagement gazeux (acide carbonique, méthane et hydrogène).

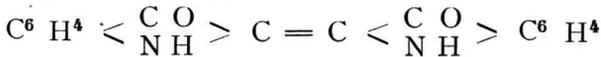
Lorsque la plante a été suffisamment macérée, on tire le liquide de la cuve et l'on constate que la feuille, jaunâtre au début, est devenue bleuâtre. On introduit alors le liquide fluorescent, orangé vif à vert olive, dans une seconde cuve, la cuve à battage. Celle-ci est munie d'une roue qui met le liquide en mouvement; après 2 à 3 heures il se couvre d'une écume épaisse, passant du

vert au bleu indigo sombre. Lorsque cette écume laisse déposer rapidement le précipité et que le liquide reste clair, le battage est terminé. On laisse alors l'indigo se déposer, on décante, on tamise à deux reprises, pour éliminer mécaniquement du dépôt, des impuretés telles que débris de plantes et terre, puis on chauffe le tout, pendant une demi-heure environ, à 85-100° afin d'empêcher la putréfaction et de dissoudre des matières brunâtres qui altèrent la qualité du colorant, on décante de nouveau et on filtre sur du feutre. Le précipité ainsi recueilli, est pressé de manière à obtenir des pains de 7 1/2 à 8 1/4 centimètres d'épaisseur, que l'on divise ensuite en cubes de 7 1/2 à 8 centimètres de côté; ces pains renferment encore 80 % d'eau, on les sèche dans une construction élevée et bien aérée, ce qui dure deux à trois mois, on constate pendant le séchage un fort dégagement d'ammoniaque et les pains, avant d'être emballés et expédiés, sont brossés, car ils se recouvrent pendant ce dernier traitement d'une végétation cryptogamique.

Au point de vue chimique, on admet que la formation de la matière colorante dans les plantes à indigo est due à un principe particulier que l'on appelle l'«indicane», qui est constitué par la condensation du glucose et d'une combinaison dénommée: *indoxyle*. Cette dernière est un produit azoté correspondant à la formule:



L'indoxyle a la propriété de fournir par condensation de deux molécules et par oxydation, avec élimination de deux molécules d'eau, l'*indigotine* ou *indigo bleu*.



Les agents réducteurs, c'est-à-dire les agents chimiques qui lui additionnent de l'hydrogène, convertissent l'indigo bleu en *indigo blanc*, appelé aussi *indigo réduit*, lequel est soluble dans les alcalis. C'est, dans le procédé de teinture employé pour l'indigo, cette combinaison réduite qui se fixe sur la fibre et qui au contact de l'air s'y oxyde de nouveau pour former un produit insoluble et adhérent.

L'indigo naturel peut renfermer jusqu'à 88 % d'indigotine, mais suivant la provenance et le traitement, cette teneur varie généralement de 30 à 75 %, c'est elle qui en fixe la valeur marchande; l'indigo contient en outre diverses autres substances telles

que l'indigorubine, l'indigo brun, le gluten d'indigo et quelques matières minérales.

Les principaux centres de production de l'indigo sont les Indes orientales, Kurpah et Madras, les Indes néerlandaises, le Guatemala, etc., dont la production annuelle était estimée, il y a une quinzaine d'années à 8 millions de kilogrammes. En 1899-1900 on estimait la valeur totale de l'indigo à 75 millions de francs et cette valeur était déjà un peu inférieure à celle des années précédentes, par le fait de l'apparition de l'indigo synthétique qui avait provoqué une baisse de prix.

Il va sans dire que la superficie des terrains plantés en indigo était très considérable; dans les Indes seules elle utilisait de 1901 à 1906 617,000 acres¹.

Ces quelques brèves et très incomplètes notes étaient nécessaires pour faire mieux saisir tout l'intérêt que devait présenter pour l'industrie chimique la réalisation de la synthèse de l'indigotine; après les brillants succès de la synthèse de la matière colorante de la garance, l'alizarine, elle devait tenter tout naturellement les chimistes.

Pour songer à réaliser cette synthèse, il fallait d'abord connaître la constitution de la molécule de l'indigotine, c'est-à-dire déterminer comment étaient reliés entre eux les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote qui la composent, c'est à résoudre ce délicat problème que von Baeyer, célèbre chimiste allemand, encore actuellement professeur à l'Université de Munich, consacra de nombreuses années; ses recherches furent couronnées de succès, aussi en les terminant en 1883, par la production synthétique de l'indigo, put-il annoncer que la place de chacun des atomes de la molécule de cette matière colorante avait été déterminée par l'expérience.

En 1841 déjà, Laurent et Erdmann étudiant l'indigotine, avaient obtenu simultanément par oxydation l'isatine; von Baeyer en réduisant cette substance était arrivé par étapes successives à l'*indol*, qui constitue la substance mère de l'indigotine et correspond à la formule:



1) L'acre = 40,5 ares.

Quoique la formation de l'indigo au moyen de substances chimiques eût été constatée auparavant, on pouvait d'une manière plus certaine, une fois en possession de ce résultat bien conforme à la réalité, passer aux recherches concernant la reconstitution du colorant lui-même, avec l'espoir de la rendre industrielle.

C'est en 1879 que von Baeyer arriva à transformer en indigo, par des réactions successives, au nombre de six, un acide qui lui paraissait, d'après sa constitution, apte à le conduire au but qu'il se proposait, c'était l'acide o-nitrophénylacétique:



Depuis cette découverte on a trouvé beaucoup d'autres synthèses, mais toutes, loin de là, pas plus que la première n'étaient utilisables industriellement; il fallait, pour pouvoir résoudre le problème pratique, partir d'une matière première suffisamment bon marché, facilement accessible et que l'on puisse se procurer en abondance.

On a utilisé tour à tour l'acide cinnamique, $\text{C}^6\text{H}^5. \text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ que l'on obtenait lui-même en partant de l'aldéhyde benzoïque, c'était un procédé trop coûteux, puis l'aldéhyde o-nitrobenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4. \text{COH. NO}^2$ qui dérive du toluène l'un des constituants du goudron de houille. Enfin grâce à deux découvertes faites par Heumann en 1890¹, alors professeur à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich, sur la transformation en indigo du phénylglycocolle (phénylglycine $\text{C}^6\text{H}^5. \text{N} < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}^2 \text{ COOH} \end{array}$

que l'on obtient en faisant réagir l'acide monochloracétique sur l'aniline et de l'acide phénylglycocolle-carbonique, la Badische Anilin und Sodafabrik put mettre au point un procédé industriel qui répondait aux exigences voulues, ce qui toutefois demanda encore 7 années de travaux difficiles. L'acide phénylglycocolle-carbonique fut en effet obtenu en partant de la naphthaline, l'une des substances les moins coûteuses et les plus répandues que renferme le goudron.

Lors des recherches nécessitées par la mise en pratique de cette découverte, le hasard a joué un rôle qu'il est curieux de

1) Le professeur Lippmann de Vienne aurait fait à peu près simultanément et d'une manière tout à fait indépendante la même découverte, ainsi que Lepetit et également Lederer. On peut dire que cette réaction était dans l'air!

constater en passant: il s'agissait de faire subir à la naphthaline une série de réactions et en particulier de l'oxyder avec un rendement satisfaisant; on chauffait à cet effet la naphthaline avec de l'acide sulfurique dans des conditions variées, lorsque pendant l'un de ces essais un thermomètre vint à se briser et le mercure se répandit dans la masse en réaction. Or le rendement de cet essai en produit d'oxydation s'accrut dans une notable proportion; le chimiste chargé de ces recherches constata que cette augmentation était due au sulfate de mercure qui s'était formé par accident et les essais poursuivis en mettant à profit cette observation permirent d'arriver, tout au moins plus rapidement, au but désiré.

La synthèse au moyen du phénylglycocolle, due à la première observation de Heumann, utilise comme matière première le benzène que l'on retire aussi en grandes quantités et à prix relativement bas du goudron de houille, mais elle n'a pu faire l'objet d'une application industrielle qu'à la suite d'une découverte de la deut-sche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt.

Cette fabrique a en effet trouvé dans l'amidure de sodium un excellent agent de condensation du phénylglycocolle de soude en indoxyle; le procédé de fabrication basé sur cet emploi a été exploité par les Farbwerke Hoechst, concurremment au procédé de la Badische Anilin und Soda-Fabrik.

Un chimiste de la maison J.-R. Geigy à Bâle, qui s'est distingué par des découvertes intéressantes dans le domaine des matières colorantes, M. Sandmeyer, a aussi trouvé une élégante synthèse de l'indigo en partant de l'aniline, comme matière première et utilisant pour les diverses réactions des produits chimiques de faible valeur.

Quoique cette synthèse n'ait pas pu concurrencer les précédentes méthodes de fabrication, elle est toutefois bien industrielle et elle a même été exploitée pendant quelque temps. En outre elle constitue une très bonne méthode de préparation de l'isatine qui est une matière première précieuse pour la fabrication des colorants à cuve, c'est-à-dire des colorants qui se fixent sur la fibre à la manière de l'indigo.

Nous arrivons à la fabrication de l'indigo synthétique pratiquée dans l'usine de Monthey appartenant à la Société pour l'industrie chimique de Bâle.

Si l'on part de la phénylglycine pour la production de l'indigo, on peut employer divers agents de condensation pour effectuer la réaction, agents qui doivent être des déshydratants; nous avons vu que la deutsche Gold-Silber-Scheide-Anstalt avait utilisé dans ce but l'amidure de sodium, un composé d'ammoniaque et de sodium, or on peut remplacer ce produit par d'autres dérivés du sodium et à Monthey on emploie dans ce but soit l'aniline-sodium que l'on obtient en dissolvant le sodium dans l'aniline, soit l'oxyde de sodium (DRP 165691 et 148748). C'est donc en modifiant dans ce sens, d'une manière appropriée aux circonstances de son usine, le procédé dont il a été question plus haut, que la Société pour l'industrie chimique a pu entreprendre cette fabrication.

En effet, pour utiliser avantageusement un tel procédé, il fallait pouvoir se procurer le sodium à un prix convenable. Or l'usine de Monthey dispose d'une force considérable (5000 chevaux appuyés d'une turbine de réserve) qui lui fournit l'énergie électrique à très bon marché et sa situation, à proximité des salines de Bex, lui permet d'avoir la matière première nécessaire, le chlorure de sodium, dans des conditions extrêmement avantageuses. Une canalisation traversant la vallée amène dans l'usine même l'eau salée et en faisant passer un courant électrique dans cette solution renfermée dans des appareils à électrolyse spéciaux, on la scinde d'une part en chlore, qui servira à préparer l'acide monochloracétique nécessaire à la fabrication de la phénylglycine et d'autre part en lessive de soude qui par l'évaporation fournit l'oxyde de sodium utilisable dans la condensation de la phénylglycine en indigo, ainsi que dans un grand nombre d'industries chimiques.

Si au lieu de faire passer le courant électrique dans la solution aqueuse de chlorure de sodium on le fait agir sur ce sel en fusion dans des fours appropriés, on obtient par électrolyse ignée du chlore et du sodium à l'état métallique, dont un certain nombre de dérivés peuvent être utilisés, comme nous venons de le dire, pour la condensation de la phénylglycine.

On voit donc qu'en partant d'une part du chlorure de sodium et d'autre part de l'aniline qui dérive elle-même, comme vous le savez, du benzène, on peut dans l'usine de Monthey, particulièrement bien située, accomplir le cycle complet des opérations concernant la fabrication de l'indigo synthétique.

C'est dans le courant de l'année 1911 que cette exploitation, après avoir surmonté bien des difficultés inhérentes à tout procédé

industriel nouveau, a pu être mise définitivement au point. Or actuellement sur les 500 ouvriers occupés par l'usine de Monthey à diverses fabrications, 350 sont attachés à la préparation de l'indigo artificiel. Nous avons relevé dans la Statistique fédérale du commerce de la Suisse que Monthey a exporté dans cette première année pour 375,000 frcs d'indigo seulement, mais qu'en 1912 elle en exportait déjà pour 1 million et demi et en 1913 pour près de 4 millions de francs (3,910,888); en 1912 Monthey a exporté en Chine à peu près la moitié de sa production. On voit donc que le succès est venu couronner les efforts des habiles industriels qui ont monté cette exploitation dans le canton du Valais.

Nous ne pouvons pas nous étendre davantage sur les différentes synthèses qui ont été proposées ou essayées pour la fabrication de l'indigo, nous dirons seulement qu'elles furent nombreuses, tant sont grandes les ressources de la spéculation chimique pour arriver au même composé; de 1880 à 1903 l'industrie de l'indigo avait suscité 189 brevets ou demandes de brevets, sans compter de nombreuses publications scientifiques.

Ce qu'il y a aussi de particulièrement intéressant à signaler dans la question qui nous occupe, c'est que l'exploitation de la synthèse de l'indigo a donné lieu à toute une industrie qui produit non seulement l'indigo synthétique, mais un grand nombre de dérivés fort appréciés en teinture sur lesquels nous reviendrons.

Mais auparavant je voudrais essayer de faire ressortir devant vous l'importance de la découverte dont je viens de vous entretenir.

La lutte qui s'est établie, dès le début de la fabrication de l'indigo synthétique, entre celui-ci et l'indigo végétal a suscité d'actives recherches dans le but d'améliorer le rendement des cultures et de réaliser des perfectionnements dans l'extraction du colorant de la plante, cependant malgré tous les efforts des planteurs, le produit synthétique gagnait chaque jour du terrain et l'on pouvait se demander s'il arriverait à supplanter complètement le produit naturel, comme cela s'était produit antérieurement pour la garance et quelles en seraient les conséquences.

Permettez-moi de reproduire ici l'avis qu'émettait à ce sujet, en 1900, devant la Société chimique allemande, l'un des directeurs de la Badische Anilin und Sodafabrik, cette société qui fut la

première à fabriquer industriellement l'indigo et qui n'a pas dépensé moins de 22 millions et demi de francs pour en monter la fabrication, et bien des millions encore depuis ce moment.

« On évaluait jadis la production annuelle de l'indigo à 125 millions de francs, mais aux prix actuels, relativement réduits, la production doit atteindre de 62 $\frac{1}{2}$ à 75 millions.

Si, jusqu'à présent, nous n'avons pu réserver qu'une partie de cette somme à l'industrie allemande, en rendant le marché allemand plus indépendant de l'étranger, la fabrication de l'indigo artificiel, jusqu'à concurrence des quantités qui se consomment actuellement, n'est plus qu'une question de temps.

La quantité que nous produisons déjà correspond à celle qui est obtenue, dans le pays d'origine de l'indigo végétal, d'une culture de 100,000 hectares. La première impression qui pourrait se dégager de la constatation de ce fait, c'est que la fabrication de l'indigo synthétique déchainera une lourde crise sur les Indes, mais il pourra en être autrement; si l'on se rappelle que ce pays est visité périodiquement par la famine, on peut espérer que la suppression de la culture de l'indigo tournera au profit de la population, en rendant disponibles d'immenses superficies pour la culture des céréales et d'autres végétaux alimentaires.

Je n'ai pas la prétention de jouer le rôle de donneur de conseils, mais j'ose néanmoins exprimer ma conviction que le gouvernement des Indes pourrait bien mériter de ce pays s'il favorisait le processus inévitable de la transformation culturale en présidant à sa réalisation méthodique et rationnelle. »

Or depuis que ces paroles ont été prononcées, malgré les perfectionnements apportés à la culture et malgré la baisse des prix, le recul de l'indigo naturel s'est accentué d'une manière très sensible. Sa production annuelle représentait encore en 1900 environ 75 millions de francs, mais tandis que de 1901 à 1906 on comptait encore dans les Indes une surface plantée en indigo de 617,000 acres, elle n'était déjà plus en 1907-1908 que de 328,500 acres, diminuée par conséquent de 50 % environ et en 1912-1913 que de 214,500 acres¹.

1) Dans les Indes britanniques 196,000 acres étaient cultivées en 1912-1913 dans le but de fournir l'indigo et l'on en avait produit 38,000 q. m. Pour 1913-1914 on ne compte déjà plus que 153,000 acres devant fournir environ 22,000 q. m. Quelques provinces, telles que celle de Madras, ne produiront cette année que la moitié de la quantité obtenue dans l'année précédente.

Quelques chiffres concernant l'importation de l'indigo végétal en Allemagne, avant la découverte de l'indigo synthétique et l'exportation de ce dernier, feront mieux comprendre que toute autre l'importance économique de la nouvelle fabrication.

En 1896, l'Allemagne achetait pour sa consommation pour près de 18 millions de francs d'indigo naturel, en 1913 elle n'en importait plus que pour 462,000 francs, tandis qu'elle exportait pour 66 $\frac{1}{2}$ millions du produit synthétique. Vers 1899, la fabrication de l'indigo synthétique étant en pleine marche industrielle, quoique à ses débuts, l'Allemagne avait déjà exporté pour près de 10 millions.

Nous croyons n'être pas éloignés de la vérité en estimant la valeur de la production mondiale de l'indigo artificiel et aux prix actuels à 55 à 60 millions par année. En 1908 déjà la valeur des exportations de Calcutta, Madras et autres ports des Indes avait diminué de 60 %. Le Japon importait autrefois une assez grande quantité d'indigo naturel. En 1912, ce même pays n'importait plus que pour 170,000 frcs d'indigo naturel et en revanche pour presque 4 millions d'indigo synthétique. Il faut noter encore que malgré un droit plus élevé pour le produit artificiel que pour le produit naturel, le recul des cultures au Japon montre que l'indigo artificiel a pris le dessus.

L'indigotine pure (de l'indigo artificiel) vaut actuellement 7 fr. 50 environ le kg., tous frais compris, et il faut noter que les prix ont baissé d'une manière assez rapide depuis les débuts de cette fabrication.

Le prix de l'indigotine à 100 % de l'indigo végétal serait de 26 à 27 fr. le kg.

Il n'y a pas à craindre, si la culture de l'indigo était complètement supprimée, que les prix de l'indigo artificiel puissent être fortement relevés, comme on l'a prétendu, car il y a parmi les matières colorantes artificielles et en particulier parmi les colorants dits « au soufre » des couleurs bon marché qui pourraient remplacer l'indigo et qui serviraient de régulateurs.

Je viens de vous montrer l'importance de la production de l'indigo, il est nécessaire maintenant de vous parler de son emploi.

L'indigo est le plus ancien des colorants connus, il est encore actuellement le plus employé, et on le désigne généralement comme le roi des colorants.

C'est certainement aux Indes que son application à la teinture a débuté et dans son principe le procédé général de teinture n'a pas beaucoup varié depuis les temps les plus reculés. Il consiste d'une manière générale à réduire l'indigo bleu qui est insoluble en indigo blanc (indigo réduit) qui est soluble dans les alcalis, il imprègne la fibre et se réoxyde sur celle-ci par l'action de l'oxygène de l'air, en reprenant la couleur bleue et en passant de nouveau à l'état insoluble.

Cette opération de la réduction se fait dans une cuve et on a donné le nom générique de « *teinture à la cuve* » et de « *colorants à la cuve* », à ce genre d'emploi et aux colorants, nombreux à l'heure actuelle en dehors de l'indigo lui-même, que l'on teint de cette manière. Les réducteurs qui sont utilisés pour la formation de la cuve sont nombreux et variés, ils se divisent en deux groupes : 1. ceux qui agissent directement comme le sulfate de fer, la poudre de zinc, l'hydrosulfite de soude, la combinaison de formaldéhyde et d'hydrosulfite, le glucose, etc. 2. ceux qui agissent indirectement en donnant lieu à des phénomènes de fermentation, tels que les sucres et hydrates de carbone en général, le son, la farine, le suint et même le pain. La cuve préparée au moyen de ces substances s'appelle la *cuve à fermentation*; c'est certainement le type le plus ancien, elle est encore utilisée actuellement en Angleterre, aux Indes et en Orient, et même en Allemagne pour la teinture de la laine, tandis que dans les autres pays la cuve la plus répandue est celle à l'hydrosulfite.

L'indigo réduit est un acide qui est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis, aussi la cuve doit-elle être rendue alcaline par addition de lessive de soude, de chaux ou de carbonate de potasse. Après avoir manœuvré la marchandise à teindre dans la cuve, on l'expose à l'air pour développer la couleur.

On peut teindre avec l'indigo les fibres végétales et les fibres animales, mais la composition de la cuve au point de vue de son alcalinité, ainsi que la température à laquelle doit être effectuée la teinture, varient suivant la nature de la marchandise à teindre. On peut teindre en nuances claires ou en nuances foncées et la teinture sera d'autant plus solide que l'imprégnation mécanique dans la fibre aura été plus parfaite; comme l'indigo lui-même est dépourvu d'affinité pour la fibre et n'y adhère qu'à la manière d'un pigment, il ne peut fournir de teinture absolument solide au

frottement. En revanche, sa résistance à la lumière et à l'air est excellente et les tissus teints en indigo conservent toujours une nuance vive. Il en est de même de sa résistance à l'eau, au savon, aux alcalis, aux acides, etc., ce qui permet de le ranger parmi les colorants *grand teint* et de le considérer comme supérieur à presque tous les autres bleus. La solidité des nuances dépend du reste uniquement de la manière dont la teinture a été conduite ainsi que de l'état de la cuve et l'on peut affirmer que le produit synthétique donne des nuances de même solidité que le produit naturel. Il a en outre sur ce dernier l'avantage d'avoir une teneur constante en indigotine, ce qui évite au teinturier bien des inconvénients, les livraisons d'indigo végétal présentant en effet des différences inévitables de composition et de teneur en principe colorant, suivant le hasard des récoltes et la provenance.

L'indigo synthétique fut au début l'objet des préventions de bien des teinturiers ; on disait entre autres qu'il est exempt de certaines substances qui accompagnent l'indigo naturel, telles que l'indirubine, le brun d'indigo, le gluten d'indigo, cependant cela n'avait aucun inconvénient puisque la seule substance vraiment utile en teinture pour l'obtention du bleu est l'*indigotine*. Les fabricants ont du reste créé des marques spéciales d'indigo synthétique analogues au produit végétal par leur aspect et leurs propriétés, pour les teinturiers trop routiniers.

L'indigo synthétique est livré sous la forme de poudre ou de grains renfermant 96 à 98 % d'indigotine, de pâte à 20 % ou même sous la forme d'indigo réduit. La marchandise commerciale porte des noms ou des marques diverses suivant les fabriques, celle de Monthey par exemple est vendue sous le nom « d'Indigo Ciba ». Nous avons dit que la découverte de l'indigo artificiel avait provoqué la fabrication d'un grand nombre d'autres colorants à cuve dont l'emploi s'est généralisé en teinture.

On a en effet préparé, par exemple avec les bases homologues de l'aniline, l'o-toluidine en particulier, des marques d'indigo dont la nuance diffère quelque peu de celle de l'indigo, puis on a remarqué qu'en constituant un indigo dans lequel le groupe renfermant l'azote était remplacé par du soufre, on obtenait un *rouge*, c'est le *rouge de thio*, *thio-indigo* qui a été le premier terme d'une série de colorants de diverses nuances et qui fut découvert par Friedländer.

On a aussi remarqué qu'en introduisant dans la molécule du *brome* entre autres, on arrivait à produire des colorants dont les

nuances sont même plus vives et plus solides encore que celles de l'indigo, c'est à la Société pour l'Industrie chimique, propriétaire de l'usine de Monthey que l'on doit la découverte de ces couleurs intéressantes qu'elle a appelées *bleus Ciba*.

Il n'est pas sans intérêt de rappeler à cette occasion que Friedländer étudiant il y a quelques années (1907) la « pourpre antique », l'une des plus importantes parmi les matières colorantes des temps reculés, que l'on extrayait de certains mollusques, avait trouvé qu'elle était constituée par un dérivé bromé de l'indigo, dont il avait pu faire la synthèse, après avoir déterminé les places occupées dans la molécule par les atomes de brome. C'est donc 2000 ans après l'emploi de la pourpre antique que les chimistes industriels ont eu l'idée de faire réagir le brome sur l'indigo pour tirer parti de ses dérivés. Friedländer avait eu la patience d'extraire pour ses recherches, avec la collaboration du prof. Cori de Trieste, les glandes susceptibles de fournir la matière colorante de 12000 « *Murex brandaris* ». Le liquide qu'il en retira lui fournit par oxydation à l'air 1 gr.4, seulement du colorant pur dont il détermina la constitution.

Enfin on fabrique actuellement toute une série d'autres colorants à cuve dans le détail desquels il ne m'est pas possible d'entrer ici, en partant de la naphtaline, de l'antracène, de l'isatine, etc., et l'on possède aujourd'hui des jaunes, des bruns, des rouges, des violets, des bleus, des verts, en un mot toutes les couleurs de l'arc-en-ciel, dont l'emploi et les propriétés offrent la plus grande analogie avec ceux de l'indigo. On doit, entre autres, dans ce domaine, des découvertes très importantes à un ancien élève de notre Ecole polytechnique fédérale, M. R. Bohn, l'un des directeurs actuels de la Badische Anilin und Sodafabrik.

Ces nouveaux colorants sont en général doués de propriétés de solidité remarquables et répondent bien à la tendance qui s'affirme de plus en plus dans l'industrie des matières colorantes, d'attacher la plus grande importance à ces propriétés-là.

La fabrication des colorants à cuve joue donc un grand rôle actuellement dans la chimie moderne des couleurs et comme leur préparation est très extensible et que l'on peut modifier de multiples manières leur constitution moléculaire, on peut s'attendre à voir paraître sur le marché encore bien des colorants de cette nature.

La synthèse de l'indigo peut être considérée comme la plus belle conquête de la chimie des colorants, non seulement à cause des difficultés vaincues pour sa réalisation dans le domaine scientifique et dans le domaine industriel, mais aussi à cause des produits nouveaux dont elle a enrichi, d'une manière sans doute bien inattendue, la série déjà bien développée des matières colorantes artificielles.

C'est à ce titre, et en considération aussi du fait que l'indigo synthétique est fabriqué dans votre canton, que j'ai cru pouvoir vous entretenir aujourd'hui plus spécialement de ce colorant.

N. B. Je tiens à remercier à cette place la Société pour l'industrie chimique de Bâle (Usine de Monthey) qui a obligeamment mis à ma disposition des échantillons de son indigo synthétique ainsi que des teintures obtenues avec les matières colorantes qu'elle fabrique, puis notre collègue M. W. Hænny, ingénieur, qui a eu l'amabilité de me donner des indications utiles sur les diverses industries du Valais.

F. R.