

Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - http://cnum.cnam.fr](#))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

Auteur(s)	Wahl, André (1872-1944)
Titre	Conservatoire national des arts et métiers. Travaux pratiques de chimie tinctoriale (1938-1939)
Adresse	[s.n.] : [s.l.], 1938-1939
Collation	1 cahier (114 f.) ; 22 cm
Nombre de vues	243
Cote	CNAM-BIB Ms 152
Sujet(s)	Chimie textile Colorants Teinture
Thématique(s)	Énergie Histoire du Cnam Matériaux
Typologie	Manuscrit
Langue	Français
Date de mise en ligne	20/05/2021
Date de génération du PDF	15/02/2022
Permalien	http://cnum.cnam.fr/redir?MS152

Note de présentation de *Conservatoire national des arts et métiers. Travaux pratiques de chimie tinctoriale (1938-1939)*

André Wahl (1872-1944) a déjà une longue carrière de chimiste spécialiste des colorants lorsqu'il entre au Conservatoire en 1918 pour occuper la chaire de chimie tinctoriale, recréée par la Ville de Paris en 1905. Universitaire reconnu, il a également été directeur du Laboratoire de recherches de la société des matières colorantes de Saint-Denis, une des principales usines françaises de ce secteur. En 1912, son ouvrage de synthèse, [*L'industrie des matières colorantes organiques*](#) a été très remarqué et vite épuisé. Enfin, il a participé activement à la création de l'Association des chimistes de l'Industrie textile qui tient un premier congrès au CNAM en 1911.

Ces années au Conservatoire vont être marquées par la volonté de former des ingénieurs aguerris dans un secteur qui se restructure profondément après les destructions du premier conflit mondial. Directeur de la *Revue générale des matières colorantes organiques* (1897-1907, 1908-1909, 1910-1940), l'une des principales revues de chimie organique appliquée, il en fait un véritable outil de recherche.

Dès 1919, avec l'aide financière de la Société des matières colorantes de Saint-Denis, il installe au Conservatoire un petit laboratoire de démonstration dont il fait un outil pratique très apprécié de ses étudiants. Il instaure à partir de 1927 des séances de travaux dirigés - qui se tiennent le samedi après-midi – dont il confie l'enseignement à son fils, Henri Wahl (1909-2001), également chimiste.

Accueillant de nombreux élèves étrangers, attaché aux enseignements pratiques et au contexte industriel, il semble qu'André Wahl ait été très apprécié ; le don de ce cahier précieusement conservé pendant plus de quarante ans, rappelle l'attachement d'un ancien étudiant à son « patron », renforcé par la fin tragique de ce dernier, victime des persécutions contre les juifs. André Wahl déporté en 1944, est assassiné dès son arrivée à Auschwitz.

Bien tenu, et comportant de nombreux échantillons, en fils ou tissés, comme les cours de textile en avait l'usage, ce cahier de notes apporte un témoignage précieux sur le type d'exercices demandés aux étudiants. Il aborde en 27 leçons, le contenu d'un cours de teinture qui débute par l'analyse de l'eau, des savons et le blanchiment des toiles et se poursuit par la classification et l'identification des familles de colorants organiques selon les différentes fibres, naturelles ou artificielles.

Anne-Laure Carré
Musée des arts et métiers

Bibliographie :

Odile Zvenigorodski, « [Wahl André \(1872-1944\). Professeur de Chimie tinctoriale \(1918-1940\)](#) », in : Claudine Fontanon, André Grelon (dir.), *Les professeurs du Conservatoire national des arts et métiers : dictionnaire biographique, 1794-1955*, T. 2, pp. 667-676.



8° Ke 1427

Re'serve

Ms. 152



N° 8

288 PAGES





— Et bien moi, mon cher, depuis que je me suis mis à la STYLEX, j'ai vingt ans de moins!!!....

Si vous avez un stylo de valeur,
STYLEX lui conservera sa jeunesse,
Mais si votre stylo crie de détresse,
Seule STYLEX lui rendra sa vigueur.

Ecrivez aux ENCREs ANTOINE, 38, Rue d'Hautpoul, PARIS XIX*, un quatrain de votre cru sur STYLEX et vous recevrez gratuitement un petit flacon de superencre STYLEX de couleur demandée (Nil Bleu, Cyclamen, Verte, Bistre, Bleue, Bleue-Noire, Noire, Violette, Rouge).

En outre, sachez que nous conserverons tous les quatrains reçus, pour envoyer aux dix meilleurs auteurs, pour les grandes vacances de 1940, un mandat de 100 frs.



DEVOIRS ET LEÇONS

vous paraîtront beaucoup plus faciles,
si vous utilisez régulièrement...

un Dictionnaire Larousse

Le meilleur des dictionnaires; l'indispensable auxiliaire qui, à tous les degrés de l'enseignement, vous renseignera rapidement sur tout ce que vous pouvez désirer savoir.

NOUVEAU PETIT LAROUSSE ILLUSTRÉ. Le plus complet des dictionnaires manuels, 1775 pages, 6200 gravures, 300 planches. Quatre autres éditions en un vol.

DICTIONNAIRES EN DEUX LANGUES, beaucoup plus riches de renseignements utiles que les ouvrages similaires : *Anglais, Allemand, Italien, Espagnol.*

POUR L'ÉTUDE DES AUTEURS FRANÇAIS

les Classiques Larousse

vous offrent des avantages et des facilités que vous ne trouverez pas réunis dans les collections du même genre : *exceptionnel bon marché, textes très lisibles, nombreuses notes et notices, questionnaires, sujets de devoirs, etc.*

150 VOLUMES PARUS. — LISTE DÉTAILLÉE SUR DEMANDE

POUR VOS LOISIRS

Lectures récréatives

LES LIVRES ROSES (6 à 13 ans). Contes et récits illustrés en couleurs. Deux numéros par mois.

LES LIVRES BLEUS (6 à 13 ans). De beaux contes dans de beaux volumes; nombreuses illustrations.

Etc., etc.

CONTES ET ROMANS POUR TOUS (10 à 15 ans). De passionnants romans d'aventures.

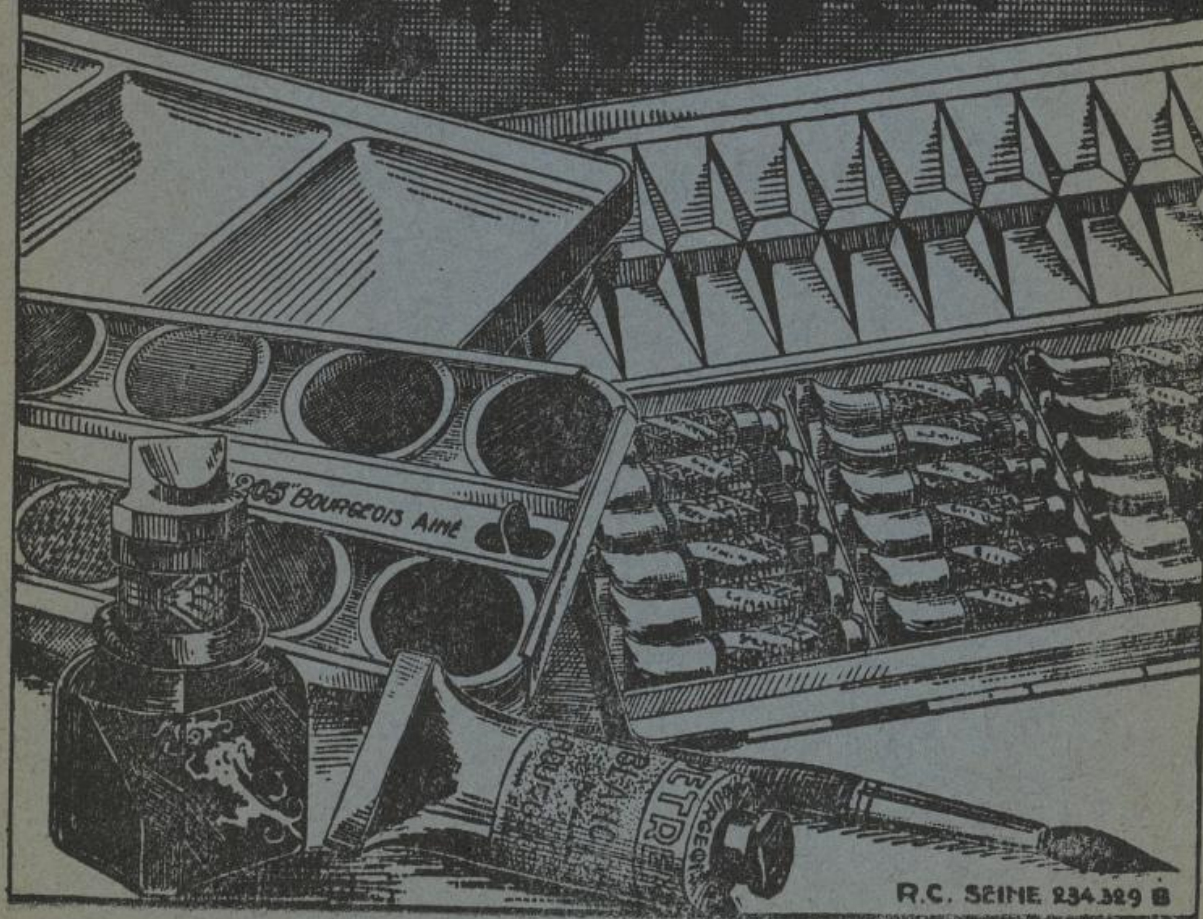
CONTES ET GESTES HÉROÏQUES. Récits légendaires et historiques, artistiquement illustrés.

EN VENTE CHEZ TOUS LES LIBRAIRES

COULEURS BOURGEOIS AINÉ

FABRICATION

FRANÇAISE



R.C. SEINE 234.329 B

CONSERVATOIRE
NATIONAL
des
ARTS & MÉTIERS
—♦—
LABORATOIRE
de
Chimie Tinctoriale
—♦—

Monsieur Senetier

Veuillez vous présenter samedi
29 oct à 14 h au Laboratoire pour la
première séance de Travaux Pratiques

A. Wahl



Jean SENEIER
13, Av. Sévigné - 06100 NICE

le 9 janvier 1982

Monsieur le Directeur,

J'ai conservé depuis plus de 40 ans le Cahier
ci-joint en souvenir reconnaissant des leçons
de Mr. le Professeur André Wahl.

Je désirerais vivement qu'il trouve une petite
place dans la Bibliothèque du C.N.A.M. car j'aurais
que le bon que j'avais apporté alors dans sa
rédaction témoigne en faveur de sa conservation
il est surtout le témoin muet d'un sentiment
respectueux de reconnaissance et de fidélité dans
le souvenir d'un homme éminent.

Veuillez agréer Monsieur le Directeur l'expression
de mes sentiments respectueux

J. Senier

P.S. En annexe : 1 ex. de ma plaquette poème
en 1957.



80 Re 1427

Réserve

MS 152

Jean Senelier
3 rue de l'Ancre

~~Paris (13e)~~



3



A Monsieur le Professeur André Wahl
In Memoriam
avec respect et reconnaissance
pour ses leçons

Janelis
9 janvier 1982

Conservatoire National
des
Arts et Métiers

TRAVAUX PRATIQUES
de

CHIMIE TINCTORIALE.

Le Samedi, à quatorze heures.

M. WAHL, professeur. La première séance aura lieu le Samedi 15 octobre.

M. HENRI WAHL chef des travaux pratiques.

Point d'ébullition. — Distillation. — Distillation fractionnée. — Distillation dans le vide. — Sulfonation. — Acide sulfanilique — Acides naphthaline sulfoniques. — Nitration. — Acides nitronaphtaline sulfoniques. — Nitration de la chlorobenzine. — Séparation des isomères. — Réduction des acides nitronaphtaline sulfoniques. — Diazotation et colorants azoïques dérivés des acides sulfoniques de l'aniline et de la naphthaline. — Noir sulfuré au départ du dinitrochlorobenzène. — Classification des colorants et caractères des divers groupes. — Caractères microscopiques et chimiques des divers fibres textiles. — Analyse d'un tissu. — Rayonnes. — Blanchiment du coton. — Oxycellulose, caractérisation. — Indice du cuivre. — Mercerisage. — Teinture du coton, de la laine et de la soie avec les colorants solubles. — Teinture des tissus mixtes. — Teintures des rayonnes. — Teinture avec les azoïques insolubles, Rouge para, Naphtol AS, Primuline et colorants développables. — Impression. — Indigo. — Indigosols. — Noir d'aniline en teinture et impression. — Réserves. — Battik. — Enlevages blancs et colorés. — Teinture du cuir, des plumes. — Essais de teintures. — Echantillonnage. — Essais de solidité des colorants.

(1938-1939)



Travaux Pratiques de Chimie Tinctoriale

- Index :

- 1 - Etude et analyse (microscopique et chimique) des fibres textiles
- 2 - Blanchiment du coton - Recherche qualitative de l'hydrocellulose et de l'oxy-cellulose - Dosage de l'oxy cellulose (indice de cendre) - Mercerisage du coton.
- 3 - Hydrotimétrie - Analyse des savons - Dosage du chlore actif dans les hypochlorites.
- 4 - Classification des matières colorantes organiques
- 5 - Identification des matières colorantes.
- 6 - Point d'ébullition - Distillation - Distillation fractionnée - Distillation dans le vide
- 7 - Sulfonation du benzène, du naphthalène et de la phénylamine
- 8 - Chloruration du benzène : chlorobenzène et chlorure de benzyldène - Préparation de l'aldéhyde benzoylique à partir du chlorure de benzyldène.
- 9 - Nitration du benzène - Nitration et dinitration du chlorobenzène - Nitration de l'acide

⁴⁴ B naphthalène sulfonique.

- 10 - Réduction du nitrobenzène - Réduction des acides nitronaphtalène sulfoniques.
- 11 - Nitrosation de la diméthylaniline - Réduction de la nitrosodiméthylaniline.
- 12 - Indophénols et indamines - Azines, oxazines et thiazines - Préparation du Bleu de méthylène.
- 13 - Colorants dérivés du triphénylméthane - Préparation du Vert Malachite, du Violet cristallisé, de la fluorescéine.
- 14 - Colorants sulfurés - Préparation du Noir au soufre I.
- 15 - Diazotation - Colorants azoïques dérivés de l'acide sulfanilique et colorants azoïques dérivés des acides de Clèves.
- 16 - Préparation synthétique de l'Indigo.
- 17 - Essais de teinture : méthodes générales.
- 18 - Teinture du coton : avec les colorants basiques, avec les colorants sulfurés (solubles et insolubles), avec les colorants pour mordants, avec les colorants développables (Frimuline, Noir direct BH, rosanthrine) - Traitements après teinture.
- 19 - Teinture de la laine : avec les colorants acides, avec les colorants chromatables,

, avec les colorants métallifères, avec les colorants basiques.

20 - Teinture de la soie : avec les colorants acides, avec les colorants basiques, avec les colorants directs.

21 - Teinture des rayones :

a - Rayonne viscosse : avec les colorants basiques, avec les colorants directs.

b - Rayonne d'acétylecellulose : avec les colorants basiques, avec les colorants acides, avec les colorants spéciaux.

22 - Teinture des tissus mixtes :

a - Laine et coton : à égalité de nuance ; coton réservé ; laine réservée ; double teinte.

b - Soie et coton : à égalité de nuance ; coton réservé ; soie réservée ; double teinte.

c - Laine et soie : à égalité de nuance (colorants acides et color. directs) ; soie réservée ; double teinte.

d - Soie et rayonne viscosse : à égalité de nuance ; soie réservée ; double teinte.

e - Coton et rayonne viscosse :

f - Coton et rayonne acétylecellulose : acétate réservée ; double teinte ;

g - Soie et rayonne acétylecellulose

h - Teinture avec les colorants "toutes fibres."

23 - Teinture du coton et teinture de la laine, avec l'indigo et les indigosols.

- 24 - Impression sur coton avec l'indigo et les indigosols. Rougeage de l'indigo et des indigosols.
- 25 - Teniture et impression avec les colorants azoïques insolubles (colorants du naphtol AS) Rouge de p-nitraniline et grenat d' α -naphtylamine.
- 26 - Teniture et impression avec le Noir d'aniline - Réserve sous noir d'aniline.

Echantillons de Teinture et d'Impression

Index :

- Fibres textiles : laine ; soie ; soie de chûte ;
coton ; lin ; jûte ; chanvre ; soie de chanton-
net ; viscose ; rayonne au cuivre ; acetyl-
cellulose - - - - - Planche I, p. 24
- Coton blanchi par l'hypochlorite de Na.
Décolorage de l'oxycellulose : par la liqueur de
Fehling, par le réactif de Nessler, par le Cl_2 Sn ,
par teinture en Bleu de Méthylène - - - - - Planche II, p. 30
- Teinture du coton : Rouge Congo - Noir
sulfuré 2 F B - Bleu Méthylène - Aliza-
mie ; - - - - - Planche III, p. 143
- Prémunition : diazotée et couplée avec :
phénol, résorciné, β naphthol - - - - - Planche IV, p. 144
- Teinture de la laine : Vert malachite - Vert
acide sulfo J - Chromotrope 2 R - Bleu
néolane - - - - - Planche V, p. 151
- Teinture de la soie : Rhodamine B - Essène
S - Bleu de méthylène - Vert sulfo J - - - - - Planche VI, p. 157
- Teinture des rayonnées :
- Viscose (Orange direct ; Vert direct ; Violet
méthyle ; Auramine O)
- Acetylcellulose (Grenadine R ; - - - - - Planche VII p. 161

Acétylellulose (Bleu Victoria B; alizarine
azurée; Grosseille acétate solide B; Pri-
muline diazotée avec le phénol) ----- Plaque VIII p. 162

- Teniture des tissus mixtes :

- Soie et Coton (Orange direct;
Rouge Congo - Fuchsin acide; ----- Plaque IX p. 169

Ponceau; Noir diazot direct B +
- Soie et Soie (Bleu direct FGO; Car-
trazine) ----- Plaque X, p. 170

- Teniture des tissus mixtes :

Soie et Coton (Bleu direct; Noir
diazot direct B +) ----- Plaque XI, p. 173

(Gorceau - Rose direct solide BL;
Vert acide sulf F) ----- Plaque XII p. 174

- Teniture des tissus mixtes :

Soie et Viscose (Orange direct 3 R;
Rose direct sol. 2 BL; Vert direct;
Chromotrope 2 R)

Soie et acétate (Bleu marine acétate
solide; Rose direct sol. 2 BL; Rhodamine
B) ----- Plaque XIII p. 179

Soie et acétate (Violet acide A + R;
Grosseille acétate sol. B)

Coton et Viscose (Bleu ciel direct 6 B;
Jaune chloramine EF)

Coton et Acétate (Grosseille acétate
sol. B; Bleu pur diamine FF)

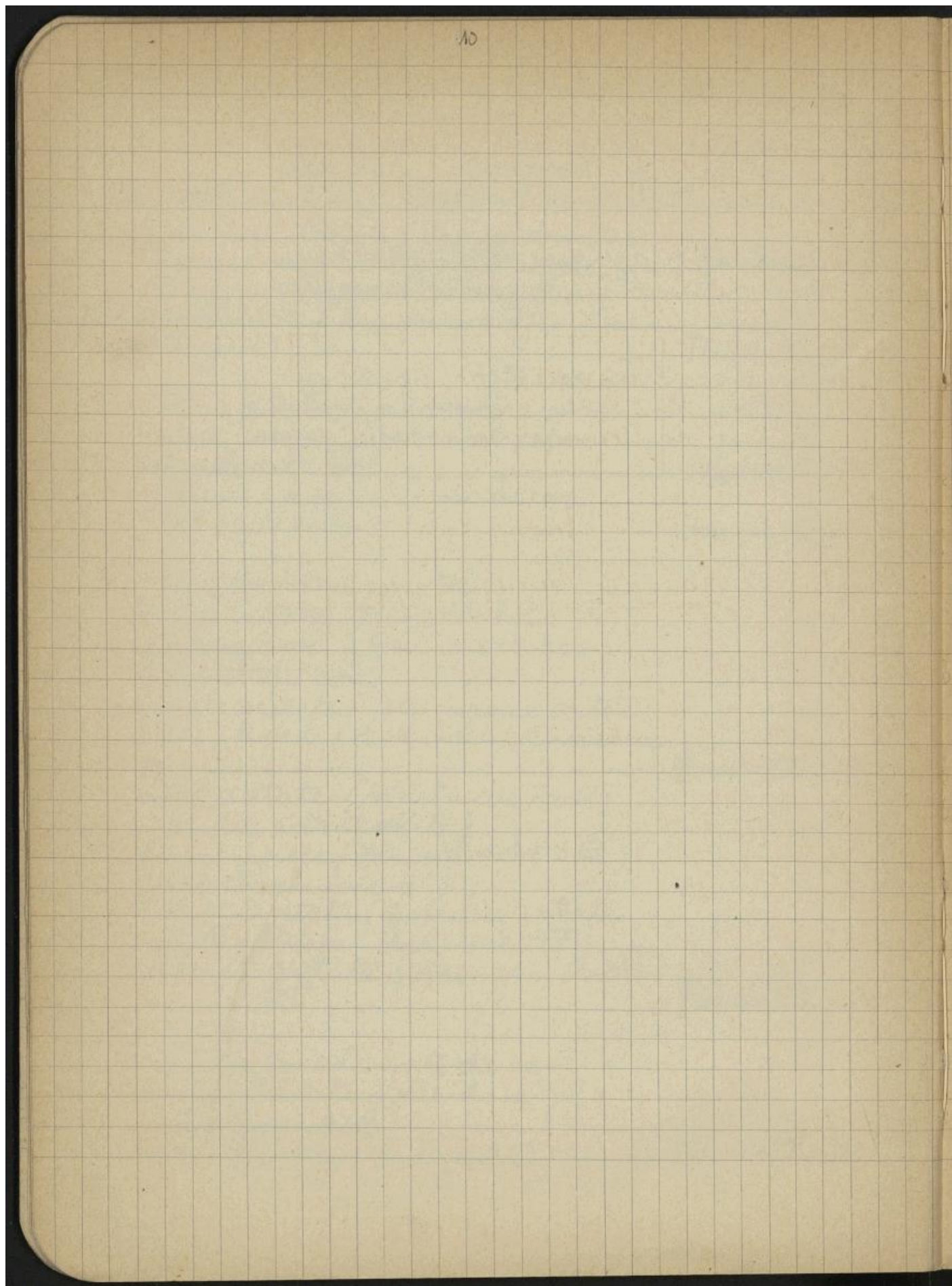
Viscose et acétate (Bleu pur dia-
mine FF) ----- Plaque XIV p. 180

- Teniture en colorants de cuve :

Soie (Scarlate Heilmann GG;
Indigozol AZB)

Coton (Indigo; Indigozol O) ----- Plaque XV, p. 189

- Impression au Indigo sur coton (Impression directe, Indigossil O; Rougeage au $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{K}_2$ sur Indigossil O; Rougeage de leucostrophe W sur Indigossil O; rougeage de chlorate de Na sur Indigossil O) ----- Planche XVI, p. 193
- Teinture en azoïques insolubles (Rouge de p-nitraniline; Grenat d'α naphthylamine) ----- Planche XVII, p. 201
- Noir d'aniline sur coton (Noir d'oxydation; Noir sapein; Impression directe; Réserve blanche; réserve colorée [saffranine]) ----- Planche XVIII, p. 207



Travaux Pratiques
de
Chimie Tinctoriale

Première Partie :

— Analyse chimique appliquée —

1. Étude et analyse microscopique et chimique des fibres textiles.

(Séance du 26 Nov^{bre} 1938)

1. Principes généraux -

La teinture d'un tissu exige en tout premier lieu la connaissance exacte de la nature des fils qui le composent. Il est donc indispensable au teinturier de savoir reconnaître les différentes fibres textiles qu'on rencontre le plus fréquemment.

Les fibres textiles se divisent en trois classes :

- a - Fibres minérales : amiante
- b - Fibres végétales : coton, lin, chanvre, jute, et les rayonnées
- c - Fibres animales : laine, soie, lanital.

Pour identifier les fibres textiles on peut avoir recours : à la combustion, à l'examen microscopique, et aux réactions chimiques.

Par ex : les fibres minérales → ne brûlent pas
 les fibres végétales → brûlent sans odeur
 les fibres animales → brûlent avec une odeur de corne brûlée.

Pour l'aspect général [voir Blanche I p. 24]

2. Examen microscopique -

I - Mode opératoire général -

a - Les fibres (crucheveau ou tissées⁽¹⁾) sont immergées

(1). Chaine : fils parallèles à la longueur, généralement ondulés; trame fils à largeur.

pendant 30' dans une solution de Cl_2Na_2 à 3%.
On lave et on sèche. Dissocier.

- b. - S'il s'agit de fibres tenues (écheveaux ou tisons) il faut décolorer. On opère comme il suit :
- Cas de fibres végétales : Faire bouillir dans une solution alcaline à 8% de $(\text{OH})\text{Na}$, jusqu'à décoloration jaune sale. Compléter par passage en chlorure de chaux.
- Cas de fibres animales et végétales : Soumettre les fibres à l'action d'une lessive bouillante de soude à 8% pour enlever l'appât. Décolorer ensuite (mouiller le tison) par Cl_2 [action de ClH dilué sur Cl_2Ca].
- [v. ci-après : Analyse des colorants]

- c. - Dissocier les fibres avec une aiguille^(A), et les placer sur la lame de verre porte objet du microscope. Celui-ci doit avoir un grossissement au moins égal à 300. (déposer sur un des cotés du porte objet, à côté de la lamelle une goutte de 50% H_2O et d'eau). On mélange d'une goutte d'eau, de glycérine ou de Cl_2Ca concentré.
- Puis on recouvre d'une lame de verre mince comme objet, et on éclaire la préparation.
- Enfin, on augmente le grossissement, après avoir centré l'objectif sur les détails intéressants.

[p. la préparation des coupes v. ci-après III]

II - Examen des fibres -

- a. - Laine et coton. La fibre de laine est cylindrique et couverte d'écaillés minuscules. La fibre de coton est un ruban plat tordu en hélice, dont les bords sont un peu plus épais. Longueur des fibres de coton : 3 à 4 cm. Le coton et la laine se différencient

(1) Si l'opération est difficile, faire l'essai suivant : chauffer au préalable les fibres avec un peu de NO_3H au $\frac{1}{3}$, add. de ClO_3K ; laver à l'eau faiblement alcaline, puis à l'eau distillée.

encore plus nettement si l'on dépose sur les fibres une goutte de $(\text{HO})\text{Na}$ à 25-30 °Be. On voit les fibres de coton se tortiller sous l'action de ce réactif. Elles prennent finalement un aspect presque cylindrique, sans torsion et deviennent transparentes. Au cours du gonflement on peut même apercevoir le lumen (canal central) contenant des impuretés opaques. La soude produit aussi un gonflement de la laine, mais allant jusqu'à la désagrégation des fibres.

b. Laine et soie. Faire d'un tube à essai un essai de teinture avec l'acide picrique en solution acidulée par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou SO_4H_2 . Si l'examen microscopique a permis de conclure à l'absence de laine, et s'il y a teinture en jaune intense: on a des fibres de soie. Au microscope, la soie apparaît comme une baguette très fine.

c. Lini - Apparaît comme un faisceau de cellules à section polygonale (ou en coupe), comportant des stries longitudinales et transversales. Il y a en outre de loin en loin des noeuds de jonction rappelant ceux du bambou. Bon pointu.

c'. Lini et coton. Si dans un mélange lini et coton, on fait une tache avec une solution de NO_3Ag , mise d'un lavage à l'acide NO_3H dilué: les fibres de coton apparaissent brillantes et claires, celles du lini retiennent assez de Ag pour paraître foncées.

d. Chambre - Fuseaux plus ou moins cannelés, diamètre irrégulier; stries transversales irrégulières, inférieures au diamètre de la fibre. Pas de renflements comme dans le lini. Fibrilles se détachant souvent sur les côtes.

Pointe arrondie, spatulée à terminaison irrégulière.

- Section polygonale, à angles saillants, ou irrégulière à angles rentrants, à contours arrondis ou anguleux.
Canal linéaire, irrégulier, sans dépôt granuleux.
- e - Jute - Cylindrique; extrémité arrondie; vue en coupe: lumen irrégulier (étranglements)
- f - Ramie - Cylindrique; non spiralisée; transparente.
- g. Coton mercerisé et rayonné⁽¹⁾ - Une goutte de solution de HONa ^{à 30° 13'} provoque un gonflement des fibres de rayonné, et laisse intacte le coton mercerisé. Celui-ci peut aussi se distinguer par le fait qu'il est rarement transformé d'une manière complète et on retrouve des fibres de coton c.a.d. spiralées.
- h - Rayonne viscosse et rayonne au cuivre - Vues en coupe: la section des fibres de rayonne au cuivre est circulaire, celle de viscosse est dentelée.
- i - Lanital - Se différencie de la lamie par l'absence d'écaillés à sa surface. Fil plus grossier que celui de la soie.

III - Réaction microchimique de Vétillaut -

Permet de différencier entre elles les 3 principales fibres végétales.
Cette réaction peut s'effectuer :

- (1) Le rayonne acétate se différencie nettement par des réactions chimiques ou trictionales (v. ci-après)

- soit sur les fibres en long.
- soit sur les fibres en coupe.

La préparation des fibres en long a été décrite ci-avant (v. 2, I).

- Préparation des fibres pour examen en coupe -

Réunir les fibres par catégorie (chambre et trame) en faisceau de 3^{es} de long.

Sur le faisceau et le plonger dans la colle⁽¹⁾ faire pénétrer le liquide sans déranger le parallélisme des fibres - Abandonner 12^h pour dessiccation.

Introduire le faisceau dans le fourreau du microtome.
- Couper -

- Examen microchimique - Les fibres dissociées (fibres en long) ou les coupes sont placées sur la lame porte-objet du microscope. Mettre sur elles une ou 2 gouttes de la solution suivante :

Solution iodo-iodurée	{	Iodure de potassium	1 gr.
		Eau	100 cc
		Iode (jusqu'à saturation).	

Laisser les fibres s'imbiber, quelques instants.
Puis on met 1 ou 2 gouttes d'une solution de :
3 vol. d'acide SO_4H_2 ajoutés lentement
à 2 vol. de glycérine.

On observe ensuite les réactions de coloration :

Coloration bleue → Coton; lin
bleu verdâtre → Chanvre
Jaune ou brun → Jute

La coloration du lin est presque semblable à celle du coton - Le chanvre donne un bleu verdâtre sale.

(1) - Colle liquide pour les coupes : Gomme 10 gr. + eau 15 gr.; faire fondre au b.-m. et ajouter à chaud : glucose 10 gr. + camphre 0,25 - Faire fondre au b.-m. pour usage.

3 - Caractères physico-chimiques -

I - Laine (Kératine $C_{230}H_{381}N_{70}O_{77}S_6$)

- a - Distillation : dans un tube à essai, il y a dégagement de vapeurs alcalines blanchissant le bouchon en rouge.
- b - NaOH à 3% - A l'ébullition, dissout la laine -
L'addition de CH_3CO_2Pb à la solution donne une coloration noire.
- c - Carbonates alcalins - En solution étendue et à l'ébullition altèrent la laine.
- d - Eau à une température supérieure à 100° dissout la laine : Solution brunâtre (acide lanugineux).
- e - Acide SO_4H_2 - Concentré et froid : dissout la laine - A 20% ne dissout plus la laine -
A 10% donne à la laine de l'affinité pour les colorants acides (faire un essai de teinture en 2% avec le Rouge Ponceau et un témoin non traité par l'acide).
- f - Acide NO_3H - Concentré et chaud dissout la laine -
Étendu la colore en jaune (formation d'acide xanthoprotéique).
- g - Acide NO_2H naissant : donne une réaction analogue à celle produite sur les amines. Coloration par copulant naphtolique ou phénolique.
- h - Anhydride acétique dans certaines conditions détruit l'affinité de la fibre pour la teinture.
- i - Eau de chlore - Les écailles de la laine sont gonflées ; la substance corticale se gonfle (Réact. de Van Allooventen).
- j - Sels métalliques - (Fe. Cr. Al) Sont décomposés par la laine : et se fixent sur elle (mordantage)
 $(SO_4)^3Al_2 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3SO_4H_2$

- k - Colorants - Les basiques teignent la laine en bain 13 neutre, légèrement acide ou légèrement alcalin.
Les color. acides en bain légèrement acide, parfois en bain neutre.

II - Soie - (Fibroïne $C_{15}H_{23}N_5O_6$) -

- Combustion - Boule à l'air en charbonnant (odeur de corne brûlée) - À l'abri de l'air, émet des vapeurs alcalines. La soie chargée laisse un résidu de sel métallique, par combustion.
- Eau - À 180° dissout la fibroïne - Dans la solution : acide séricique.
- NaOH à 8% - Dissout la soie à l'ébullition (plus lentement que la laine) [la soie trussée est très lentement soluble].
- Acide SO_4H_2 - [v. laine]
- Acide NO_3H - Concentré et froid dissout la soie; la solution est colorée en jaune (acide picrique)
- Acide NO_2H - [v. laine]
- Bain sels métalliques - se fixent et mordantent la soie dans des conditions analogues à celles de la laine.
- Colorants - [v. laine]

III - Coton (Cellulose $[C_6H_{10}O_5]^n$)

- Combustion - Boule sans odeur, ni se boursoufler. À l'abri de l'air, se décompose en émettant des vapeurs acides, rougissant le tournesol bleu.
- Eau - Se décompose à la température de 200° ; en formant les produits de décomposition de la cellulose.
- NaOH concentrée (30° à 40° Be) → alcali cellulose ou coton mercerisé (type $[C_6H_{10}O_5]^n \cdot 2NaOH$) - La soude diluée, en présence O_2 transforme le coton en oxycellulose.

- d - Acide SO_4H_2 - Concentré et froid dissout le coton; par bouillonnage et neutralisation par $(\text{HO})^2\text{Ca}$: glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Étendu à 10% transforme le coton en hydro-cellulose.
- e - Acide NO_3H - Concentré et chaud détruit le coton ($\rightarrow$ acide oxalique $[\text{CO}_2\text{H}]^2$) - Concentré et froid + égal vol. SO_4H_2 conc. $\rightarrow$ fulmi-coton.
- f - Acide ClH - Pas d'action si le coton reste peu de temps et est lavé.
- g - Tannin - Mordance le coton (pratiquement on forme une combinaison: tannin-sel de Sb).
- h - Colorants - Basiques: après mordantage au tannin ou substitués {Directs} en bain neutre ou {Sulfurés} en bain alcalin.
- i - Dissolvants: Réactif de Schweitzer (complexe cupriammoniacal) (1).
- j - Réaction microchimique - L'iole colore en: bleu le manchon (forme de cellulose); en vert la membrane; le canal en jaune.
[cette réaction est commune à toutes les fibres végétales].

IV. Lui - Chanvre - Ramie - Jute

Formées de cellulose comme le coton - Propriétés chimiques très voisines - Notons cependant:

- a - Le lui a moins d'affinité pour les colorants.
- b - Le lui et le chanvre ne sont pas dissous par le réactif de Schweitzer.
- c - Le ramie est dissout dans le réactif de Schweitzer, plus lentement que le coton - Les colorants basiques ont aussi plus d'affinité.
- d - Le jute au contraire du coton se teint par les colorants basiques sans mordantage, ainsi que par les colorants acides - Le jute réduit le ferriyanure de pota-

(1) - Faire passer, dans un flacon contenant de la tournure de Cu baignée d'ammoniaque, un courant d'air (bulle par bulle) puis de son acide carbonique.

- Dosage des réactifs
du blanchiment des fibres textiles

- Résumé 4 -

14

1° L'Eau - Hydrotimétrie -

a) - Définition - Les eaux naturelles sont impures :
- corps organiques (sans importance p. le blanch. et la teinture) -

- sels minéraux, qu'il faut éliminer :

- bicarbonates de $\{ \text{Ca} \text{ et de } \text{Mg} \}$

- sulfates de $\{ \text{Ca} \text{ et de } \text{Mg} \}$

- chlorures de $\{ \text{Ca} \text{ et de } \text{Mg} \}$

on détermine le degré hydrotimétrique de l'eau, c.-à-d. sa teneur en sels calcaires et magnésiens.

b) - Principes de l'hydrotimétrie -

On agite jusqu'à mousse persistante l'eau à analyser add. de solution savonneuse. Tant qu'il y aura des sels alc. ten^x de H_2O , le savon sera ppté, et la mousse n'apparaîtra persistante que lorsque ces sels seront éliminés.

La quantité de cm³ de solut. savonneuse employée est donc en rapport direct avec la quantité de sels de l'eau.

On titre la solution de savon vis à vis d'une quantité connue de sels de calcium et on a ainsi la quantité de sels vis à vis de chaque cm³ de solution de savon.

c) - Méthode pratique :

1 - Préparation du savon -

Mélanger 14 g. huile d'olives + 5^{cc} alcool à 95° : dissoudre 4 g. NaOH ds 4^{cc} eau. Mélanger les 2 solutions, chauffer au b.-m. jusqu'à évaporation eau et alcool ; il reste le savon

2 - Prép. de la solution de savon

Prendre 20 g. savon sec et rapé - dissoudre ds 400 g. alcool à 95° et 200^{cc} eau pure.

3. Préparation de la solution calcique :

Prendre $\left\{ \begin{array}{l} 0,72 \text{ g de } \text{Cl}^2\text{Ca} \\ \text{ou} \\ 0,75 \text{ g } \text{CH}_2\text{O de } \text{Cl}^2\text{Ba} \\ \text{analyser} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{dissoudre ds } 1000 \text{ }^{\text{cc}} \text{ eau} \\ \text{distillée} \end{array} \right.$

CNAM

4. Matériel employé :-

Flacon hydrot. gradué jusqu'à 40^{cc}, les analyses portant toujours sur ce volume.

Burette spéciale, divisée de sa partie inférieure en 22 divisions: de zeis (trait non chiffré) à 22. Le 1^{er} chiffre est 1 le dernier 22. Chacune de ces 22 divisions représente 1° hydrotimétrique.

5. Exécution :

- mettre 40^{cc} de la solut. Cl²Ca 0,25 % de la flacon, puis avec la burette laisser tomber par petites quantités de la solut. savonneuse, en agitant le flacon à chaque add., jusqu'à ce que la mousse se forme et persiste.

- On voit alors que : 40^{cc} de solution de Cl²Ca 0,25 %, demandent exact. 23 divisions.

= Or 40^{cc} d'eau il ya. $\frac{0,25 \times 40}{1000} = 0,01$ de Cl²Ca.

On admet que 1 division (1°) produit la mousse de 40^{cc} d'eau distillée, donc les 22 autres correspondent à 0,01 de Cl²Ca.

1° corresp. à $\frac{0,01}{22}$ et pour 1^{re} litre d'eau : $\frac{0,01}{22} \times 20 = 0,0114$ Cl²Ca on trouvera de même en gr. par litre pour 1° :

CO³Ca — 0,0103

SO⁴Ca — 0,0139

MgCl² — 0,0097

- Pour analyser une eau quelc. on procédera comme ci-dessus et on lira sur la burette le degré hydrotimétrique: par ex: 18° ou $18 \times 0,0103$ de CO³Ca.

6. Dureté permanente et dureté totale.

Le degré hydrotimétrique est la somme des sels contenus ds l'eau : $\begin{cases} \text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})^2 \text{ et } \text{SO}_4\text{Ca} \\ \text{Mg}(\text{CO}_3\text{H})^2 \text{ et } \text{SO}_4\text{Mg} \end{cases}$ (et les chlorures) exprimée en CO³Ca.

- Par ébullition on a : $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})^2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (de même pour Mg). Il ne reste plus que les sulfates.

- L'analyse hydrot. après ébullit. donnera un chiffre plus faible: dureté permanente. La dureté causée par le carbonate acide est la dureté temporaire, et la somme de ces 2 duretés: la Dureté totale.

Degré hydrot. infér. à 30° → convient à tous usages.

- d° - entre 30° et 60° → impropre au savonnage; utilisée ds chaudières.

- d° - supérieur à 60° → impropre à tous usages - Il faut l'épurer -

Degré français : 0,01 CO_3Ca ds 1000^{cc} eau
 - allemand : 0,01 CaO ds 1000^{cc} eau
 - anglais : 0,01 CO_3Ca ds 700^{cc} eau

Franç.	All.	GB.
1° =	0,56	0,7
1.43	0,8	1°
1.79	1°	1.25

d) - Épuration des eaux -

1 m³ d'eau de dureté 10° provoque une perte de
 1 kg. 5 de savon -

- Élimination des carbonates.

Bouillissage trop long et coûteux - on utilise la réaction :
 $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})^2 + \text{CaO} \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; on dosera le
 bicarbonate pour savoir combien il faut de CaO.
 par l'p. - Élimination des sulfates.

Par la réaction : $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3\text{Na}^2 \rightarrow \text{CO}_3\text{Ca} + \text{SO}_4\text{Na}^2$

- Permutes - Organolites -

Par les opéat. précédentes l'eau est débarrassée de sa
 plus grande dureté - On fait l'épurer complètement :
 faire passer l'eau sur zeolite (silicate double Al et Na)
 Na est remplacé par Ca. On régénère au bout d'un
 certain temps et on agit par action ClNa qui
 permute avec Ca et donne Cl^2Ca .

- On emploie aussi la tonde traitée par SO_4H^2 .

- Les sels ferreux, manganés, sont transformés en
 sels ferrugineux, Mn^{2+} , insolubles, par trissellement
 de l'eau sur une grande surface à l'air.

- 2° Savons -

On peut doser : l'eau ; l'alcali total (alcali libre +
 alcali combiné) ; l'alcali libre ; les acides gras -
 la glycérine.

Acides gras + alcali	- Eau
Savon blanc 59,4	6,68 33,60

- L'alcali libre : détermin. qualitative : une goutte
 de solut. de chlorure de Hg est portée sur tranche
 fraîche de savon → color. du jaune au brun rouge.

3° Hypochlorites -

on a : $\text{NaOH} + \text{Cl}^2 \rightarrow \text{NaOCl} + \text{ClH}$
 et $\text{NaOCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}^\cdot$; donc $2\text{Cl} \rightarrow 1\text{O}$ (effet).

$\text{Cl}^2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}$
 - Le chlore de l'hypoch. est le chlore actif. Déterminat.
 par méthode de Penst.

Réaction: $As_2O_3 + O_2 \rightarrow As_2O_5$ et
 $2ClONa + As_2O_3 \rightarrow As_2O_5 + 2ClNa$

Pour oxyder 1 moléc. d' As_2O_3 , il faut 2O ou (4Cl)
 en prenant un poids connu As_2O_3 et en faisant
 agir NaCl: $As_2O_3 + 4Cl + 2H_2O \rightarrow As_2O_5 + 4ClH$

- Prendre 10 gr Chlorure de Chaux - moyen, titrer avec
 eau, étendre à 100 cc - décanter; reprendre le résidu
 recommencer; finalement porter à 1000 cc.

- Prelever 10 cc et titrer avec solut. As_2O_3 , on constatera
 la dispar. de Cl par la colorat. en bleu du papier
 iodécarminé.

4 Cl oxydent 198 gr As_2O_3 (ou 4×11.2 de Cl.)
 oxydent 198 gr As_2O_5

donc 1 cc de Cl oxydera: $\frac{198}{4 \times 11.2} = 4.419$ As_2O_3 .

- Ce poids est dissous ds 1 fois $\frac{1}{2}$ son poids de CO_3Na
 et d'eau - porter à 1000 cc et ces 1000 cc corresp.
 à 1000 cc de chlor.

Calcul: si pour 10 cc prelevés il faut n cc de As_2O_3 il
 y a n cc de chlor ds cette solution. ou: $n \times 100$ cc ds
 1 litre - et ds 1 kg d'hypochlorite:
 $n \times 100 \times 100 = 10^4 n$ litres de Cl.

(degré chlorométrique)

litres de chlor.	litres de solut.	litres de As_2O_3
1000	1000	198
100	100	19.8
10	10	1.98
1	1	0.198

21

Prisme $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en ferrocyanure ferrique
(Blende Prusse) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 15

V - Lignine - (matière organique du bois).

- Les réactions ci-après caractérisent le papier mécanique (qualité inférieure) - le papier chimique reste inaltéré.
- | | | |
|----------------------------------|---|---|
| - Acide sulfurique iodé | → | Colorations:
brune
jaune
orange
rouge |
| - Sulfate d'aniline | → | |
| - Sulfate d'α naphthylamine | → | |
| - Thionoglucose alcoolique + HCl | → | |
- 5% distillé avec SO_4H_2 à 10%.
- alibépyte pyromucique $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{COH}$ lequel avec l'acétate d'aniline → coloration rouge.

VI - Soie de Chansonnet (soie nitrée)

- Couleur blanc blanchâtre.
- Une solution dans l'acide SO_4H_2 concentré de diphenylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ [prendre 1 cristal], donne avec cette soie artificielle une coloration bleue nitreuse - (Réactif des nitrites).

- Nota:

[Les réactions colorées des autres rayonnées sont décrites ci-après; voir : Schéma d'une analyse complète].

4 - Schéma d'une analyse complète -

Dans ce procédé d'analyse qualitative on peut séparer et caractériser : les fibres animales (laine, soie ; lanital), les fibres végétales (coton, lin, chanvre, ramie, jute) et les rayonnées (de Chansonnet, au cuivre, viscosse et acetate).

Méthode pratique

I - Traiter par l'acétone :

Tout est soluble ↓ Rayonne acétate (voir VI)	Une partie est soluble ↓ partie de ray. acétate (voir II et VI)	Insoluble ↓ pas de ray. acétate (voir II)
--	--	--

II - Traiter par le chlorure de Zinc basique

Tout est soluble ↓ Soie (1)	Une partie est soluble ↓ partie de soie (voir III)	1000 g. $ZnCl_2$ fondre 40 g. ZnO 850 g. eau Insoluble ↓ pas de soie (voir III)
--	---	--

III - Traiter par la soude à 2% à l'ébullition.

Tout est soluble ↓ Laine (2) [vérifier que par add. d'acétate de plomb il y a coloration noire]	Une partie est soluble ↓ Laine et cellulose (voir IV)	Insoluble ↓ Cellulose (voir IV)
---	--	---

IV - Traiter par le sulfocyanure de calcium

Tout est soluble ↓ Celluloses artificielles (Rayonnes) (voir VI)	Une partie est soluble ↓ Cellulose naturelle et celluloses artificielles (Rayonnes) (voir I et VI) 100 g. Sulfoc. de Ca 100 g. eau	Insoluble ↓ Cellulose naturelle (voir V)
---	---	--

(1) La Soie est également soluble ds l'oxyde de Cu ou l'oxyde de Ni, en solution dans $2NH_4OH$; elle est de même soluble dans le bromure de lithium

(2) On distinguera le lanital de la laine en teignant ^{à froid} pendant qq. minutes avec un colorant acide. Le lanital se teint intensivement; la laine se teint moins et plus irrégulièrement.

V. Identification de la cellulose naturelle

On pourra : se reporter à la réaction microchimique de Vétillart (voir 2, III) ou à l'examen microscopique.

- Faire un essai avec l'iode et l'acide SO_4H_2 concentré : on obtient des colorations :
 - Blanc (Coton, Lin, Ramie)
 - Jaune (Chambre, Jute).

VI. Identification des rayonnées - Il existe un assez grand nombre de réactifs :

- Noter d'abord que la r. acétate bouille en laissant tomber des globules noirs durcissant après refroidissement. Les autres rayonnées bouillent comme le papier.
- Le coton mercerisé
 La rayonne viscosse
 La — cuproammoniacale
 La — acétate

{	ont une grande affinité pour les colorants
{	n'a pas d'affinité.

 On chauffe la matière textile avec une solution diluée de Bleu ciel direct 6B (Bleu Chicago 6B).
 Retner, puis laver :
 les rayonnées sont teintées en bleu, sauf la rayonne acétate qui reste blanche.
- Rappelons qu'un cristal de diphenylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ dissous dans l'acide SO_4H_2 conc. donne avec la soie de Chantonniet → coloration bleue.
- Distinction entre { Rayonne Viscose et Rayonne cuproammoniacale
 - On peut teindre pendant 2 minutes avec 1g. Bleu alcalin 6BF et 10% acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 60°C par litre d'eau :
 - La rayonne viscosse → est légèrement teintée
 - La rayonne au cuivre → est teinte
 - On peut aussi (v. Huzog et Ruckert [Textilberichter, 1937, p. 48])

prendre un échantillon de 5 g. de textile, l'agiter avec de l'éther de pétrole pur pour enlever certaines impuretés. Ensuite l'agiter avec 15 cc. de S_2C qui dissolvent le Soufre et les composés éventuels. Une moitié de l'extrait obtenu est agitée avec 1 g. de mercure, qui se ternit aussitôt sous l'action des composés sulfurés.

Si on cette goutte de Hg ternie, on verse 1 ou 2 g. d'une solution d'iose N contenant 2% de nitrate de sodium, on observe un dégagement de nombreuses bulles d'azote sur toute la surface du mercure.

Ce dégagement gazeux dénote la présence de composés sulfurés du Hg, est assez net pour déceler le soufre contenu dans la 2. Viscose et par suite pour identifier celle-ci.

— Enfin il existe une réaction avec le nitrate de Na, mais elle est délicate à réaliser.

e - Réactifs généraux -

- Réactif de Saverenx: Mélanger

{	25 g. Bleu Xylène AB
	5 g. Eosine 39.537
	5 g. Écarlate direct 4 BS
	5 g. Orange acétate sol. R.

prendre $\frac{1}{2}$ g. du mélange et le dissoudre dans 250 cc d'eau bouillante.

Plonger le tissu pendant 30'. Retirer et observer la coloration:

Bleu foncé	→	Soie
Violet	→	Soie de Chantonnat
Jaune	→	Rayonne acétate
Rouge	→	Rayonne au cuivre
Violet jaunâtre	→	Rayonne viscose

- Réactif N... - Dissoudre séparément:

0,4 g. Rhodamine B extra	ds 1 cc d'eau
1 g. Bleu pur diamine FF	ds 1 cc d'eau.

Planche I



- Laine -



- Soie -



- Soie (armant)



- Coton -



- Lin -



- Jute -



- Ramie -



- Rayonne viscose -
(Soie de Chantilly)



- Rayonne viscose

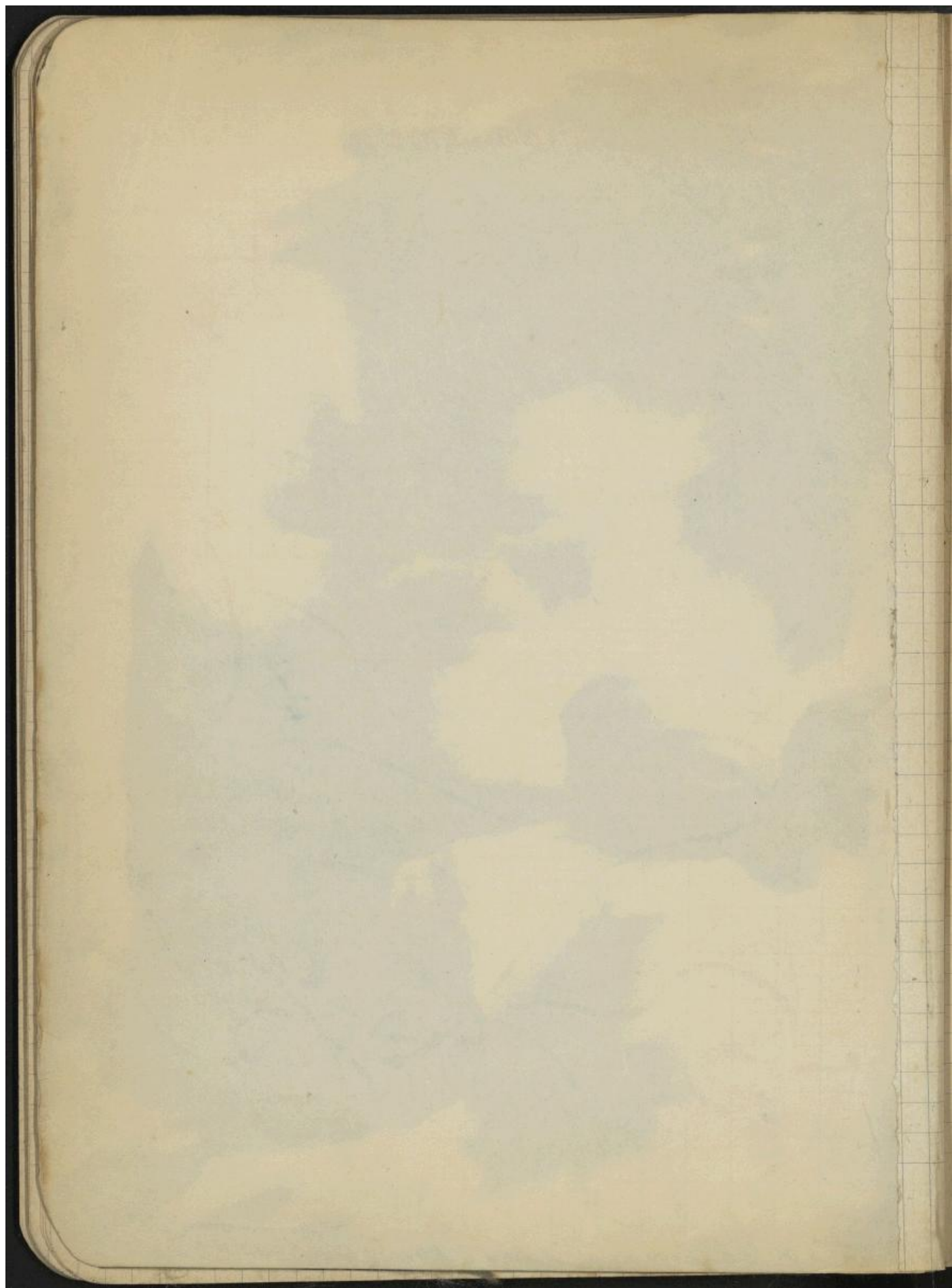


- Rayonne
cuproammoniacale -



- Rayonne d'acétyle -

BIB
CNAM



Prélever 50^{cc} de chaque solution et mélanger :
 Puis ajouter 2g. de HONa à 4%.
 Plonger le tissu pendant 1'; rincer et observer la coloration :

Blanc clair	→	Rayonne au cuivre
Rouge	→	Rayonne viscose
(vin)	→	Rayonne acetate
		ou
		Soie naturelle

→ Acide SO_4H_2 et Iode -

(voir: III Réaction microchimique)

On observe les colorations ci-après :

Blanc clair	→	Rayonne au cuivre
Blanc foncé	→	Rayonne viscose
Violet	→	Soie de Chamonnet
Jaune	→	Rayonne acetate.

→ Notes bibliographiques :

Revue g^{le} des Matières Colorantes, 1931, p. 283

Textile Mercury, août-août, 15/10/1937 (cf. R. g^{le} Mat. Col. Juin 1938 p. 233)

Revue g^{le} de teinture, blanchiment et apprêts, avril 1938, p. 211-213; 225.

H. Gatu - L'Analyse chimique dans l'industrie textile (Paris, édition textile).

C. Vaney et P. Chambaut. Méthodes d'examen des fibres textiles (Lyon, impr. Rey, 1916, in 8, 12 p. [Extr. Ann. L'industrie de Lyon, LXIII, 1916] BN: 8°V poia 19294)

Ch. Manget. Tableaux synoptiques pour l'examen des tissus et l'analyse des fibres textiles (Paris, Baillière). BN: 8°V 18.532

Séance du 26 Nov^{bre} 1938.

Fibres analysées : laine, soie, coton, lin, chanvre, jute.
rayonne nitrié, rayonne au cuivre, rayonne viscose,
rayonne acétate -

- 2 - Blanchiment du coton - Recherche qualitative de l'hydrocellulose et de l'oxycellulose
 - Dosage de l'oxycellulose (Indice de Cuivre)
 - Mercerisage du coton -

(Séance du 10 Décembre 1938)

1 - Blanchiment du coton -

Le blanchiment du coton a pour but de débarrasser le coton de ses impuretés en particulier des graisses et de lui enlever la couleur jaune qu'il présente.

Ces opérations se font en deux phases très différentes :

A - Dégraissage -

Le dégraissage s'effectue en faisant bouillir le coton avec une lessive alcaline, autant que possible à l'abri de l'air. Les graisses sont transformées en savons solubles dans l'eau, ou qui s'émulsionnent grâce à l'adjonction de produits spéciaux.

B - Décoloration -

La décoloration ou blanchiment proprement dit s'effectue le plus souvent par l'action oxydante des hypochlorites.

On commence à employer également : l'eau oxygénée, l'ozone.

Après passage dans un bain d'hypochlorite dilué, on rince et on élimine les dernières

traces de chlore par un passage en solution étendue de bisulfite de sodium.

— Exemple : On blanchit une échevette de coton écu en la plongeant dans un bain d'hypochlorite titrant 0° à $3/4^{\circ}$ Bé. Lorsque la couleur jaune a disparu, on rince à l'eau, puis passe dans une solution de bisulfite très étendue (99 g. de SO^3NaH). On rince à nouveau dans l'eau et l'on sèche.

[voir Planche II, page 30]

2 - Recherche qualitative de l'oxycellulose et de l'hydrocellulose (Défauts du blanchiment).

A - Généralités.

Au cours des opérations de blanchiment, la fibre de coton se trouve soumise à des réactifs acides, oxydants, alcalins qui provoquent toujours un affaiblissement de la résistance du coton.

Mais lorsque ces opérations sont bien conduites, cette diminution de résistance est faible et uniforme.

Au contraire, par suite d'accidents il peut se former des zones de fort affaiblissement. Ces accidents sont dus en particulier à l'action d'acide trop concentré qui transforme le coton en hydrocellulose, mais surtout à la présence d'air dans les autoclaves de

dégarçage ou à un excès d'oxydant dans la décoloration : ces causes provoquent la formation d'oxycellulose⁽¹⁾, poudre jaune sans aucune cohésion.

Souvent ces accidents ne sont pas immédiatement apparents et se révèlent au cours du magasinage, ou lors du premier lavage, ou lors de la teinture, etc.

Il est donc du plus haut intérêt de savoir déceler et même de doser la proportion d'oxycellulose ou d'hydrocellulose présent dans le coton, avant que des taches ou des tâches à la teinture n'en aient révélé la présence.

B. Recherche qualitative -

Les réactions qui permettent de reconnaître ces altérations du coton reposent sur les propriétés réductrices de l'oxycellulose et de l'hydrocellulose :

I. Réaction avec la liqueur de Fehling.

La liqueur de Fehling est une liqueur cupropotassique. Elle s'obtient en mélangeant au moment de l'emploi : une solution cuprique avec une solution potassique.

- Solution cuprique :

Dans 200 cc d'eau tiède dissoudre 3 g. de SO_4Cu . Ajouter 5 cc de SO_4H_2 concentré. Stendre ensuite à 1 litre. (Conserver dans flacon émaillé).

- Solution tartrique :

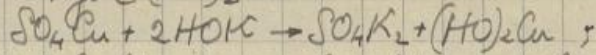
Dans 500 cc eau chaude, dissoudre 150 g. de sel de Leignette (tartrate double de K et de Na : $\text{CO}_2\text{K} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{Na}$)

(1). Préparation de l'oxycellulose (Procédé L. Vignon) : Dans un ballon de 3 l. chauffer le mélange ci-contre :
 { Eau — 50 cc } puis ajouter lentement 12 g. d'acide ClH - Après quelque
 { coton — 30 g. } temps, filtrer, laver et sécher.
 { ClO_3K — 150 }

- Après refroidissement, on ajoute 100 g de soude caustique solide, et on complète à 1 litre.

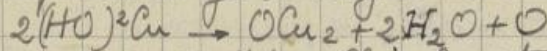
- Mélange des deux solutions :

Une solution de HONa ou de HOK versée dans une solution de SO_4Cu donne un précipité bleu d'hydroxyde $(\text{HO})_2\text{Cu}$:



mais si la liqueur alcaline renferme des substances organiques polyalcooliques (tartrate par ex.) il n'y a pas de précipité d'hydroxyde.

Celui-ci agit comme oxydant et l'on a un précipité rouge d'oxyde cuivreux :



- Lorsqu'on fait bouillir le coton attaqué, dans une solution de liqueur de Fehling, on observe donc un précipité rouge d'oxyde cuivreux OCu_2 . Il y a eu réduction.

- Cette réaction se prête à une détermination quantitative (von C. ciaprès). [v. Plaque II, 2]

II. Réactif de Nessler -

Ce réactif est une solution alcaline de mercuriiodure de potassium. On le prépare ainsi : dissoudre

{ 10 gr. d'iodure de mercure
8 gr. d'iodure de potassium

dans 500 cc de soude caustique à 12%.

Laisser reposer une nuit et filtrer sur du coton de verre. La solution obtenue est étendue de 3 fois son volume d'eau, pour l'emploi.

Les échantillons sont traités à froid quelques instants. Retirer et sécher.

On observe ensuite les colorations, aux endroits attaqués, qui sont :

- l'oxycellulose → vont du jaune, au brun et au noir

- l'hydrocellulose → vont du jaune au brun orange.



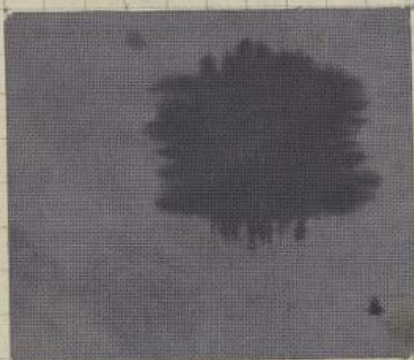
1. Blanchiment du coton par l'hypochlorite de Na



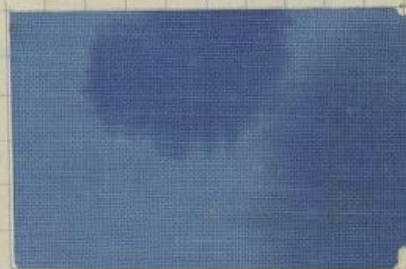
2. Décelage de l'oxycellulose :
par la liqueur de Fehling



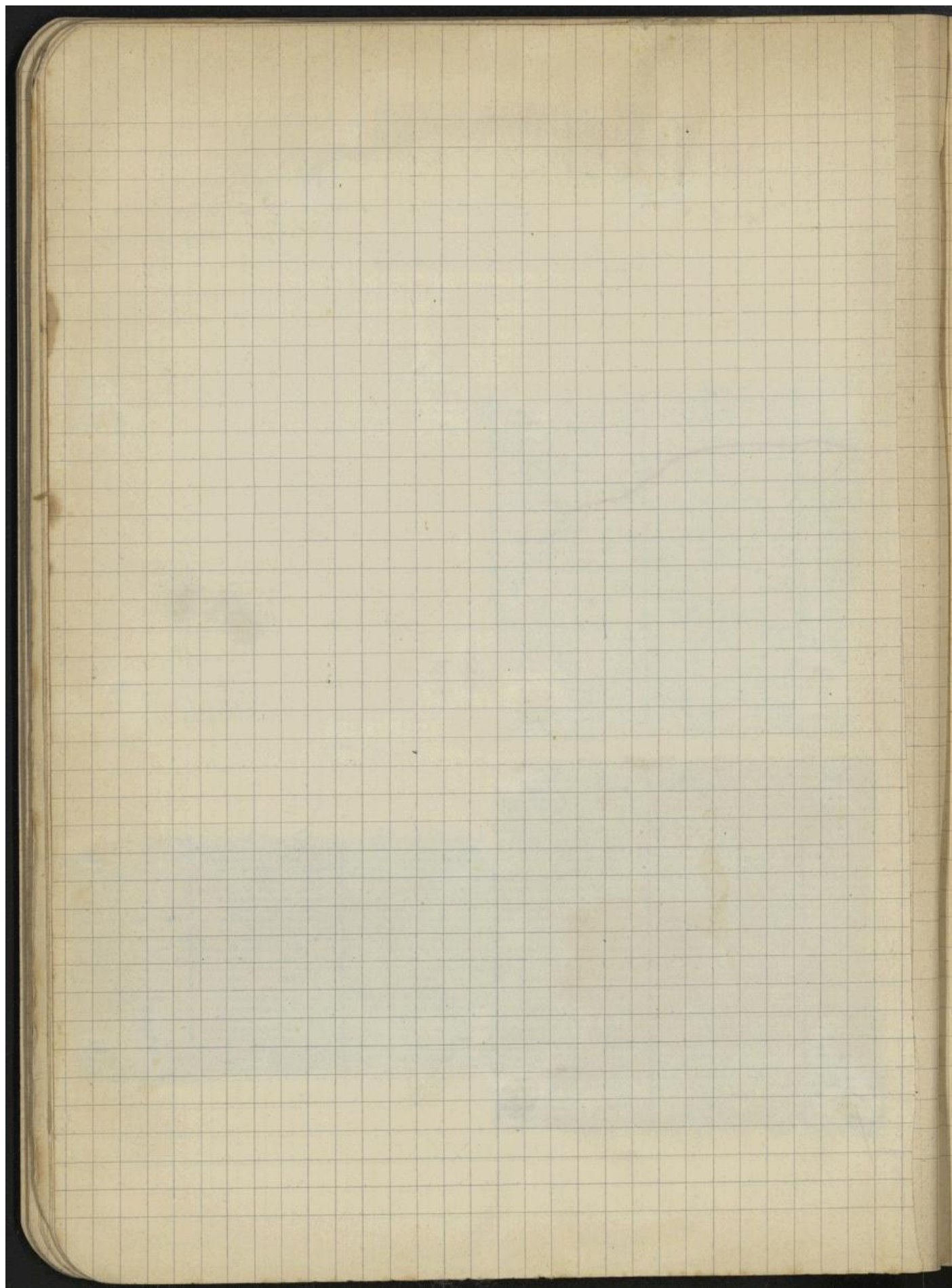
3. Décelage de l'oxycellulose :
par le Réactif de Nessler



4. Décelage de l'oxycellulose :
par le Cl_2Sn et le Cl_4Au



5. Décelage de l'oxycellulose :
par teinture en Bleu de
Méthylène



Ces deux réactions permettent jusqu'à un certain point de distinguer si l'altération résulte d'oxycellulose ou d'hydrocellulose.

Il faut cependant noter que pour que ces essais aient un sens, il faut éliminer du coton toute trace d'appât. [voir Plaque II, 3]

III - Réaction avec le Bleu de Méthylène -

Les colorants basiques ont une plus grande affinité pour l'oxycellulose que pour le coton.

On prépare par exemple des taches d'oxycellulose de la manière suivante :

on fait des taches d'hypochlorite sur un échantillon de coton, laisse sécher un moment, rince, et passe en bœufite de soude très étendu.

Rincer à nouveau dans l'eau froide.

On a préparé d'autre part une solution à 1/10.000 de Bleu de Méthylène ; on y plonge le tissu préparé et laisse quelques instants.

En une ou deux minutes les taches se colorent en bleu intense alors que le fond est à peine sali.

[voir Plaque II, 5]

IV - Réaction du Chlore d'étain -

Ce réactif dénote l'oxycellulose mais est sans effet sur l'hydrocellulose.

On place l'échantillon attaqué, pendant 1^{heure} dans une solution à 1% de Chlore stannique Cl_4Sn , additionnée de 1% d'acide acétique.

Puis on retire, lave et place l'échantillon dans de l'eau additionnée de quelques gouttes de chlore d'or.

Il se développe aux endroits altérés une coloration bleue à violet rouge (Fouque de Cassius) qui est due à une précipitation d'or colloïdal aux endroits où l'oxycellulose a

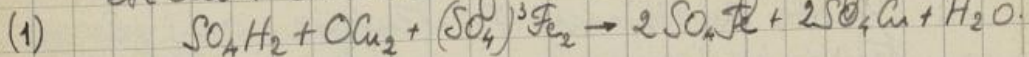
retenu le chlorure stanneux.
[voir Plaque II, 4]

3. - Dosage de l'oxycellulose (Indice de cuivre) -

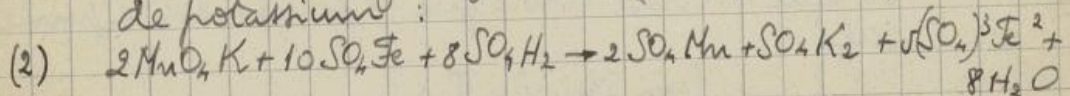
La réduction par l'oxycellulose de la liqueur de Fehling, permet un dosage relatif de la quantité d'oxycellulose contenue dans le coton.

A - Principe -

L'oxyde cuivreux Cu_2O formé par l'oxycellulose est oxydé en oxyde cuivrique, en présence d'acide sulfurique, par le sulfate ferrique qui est lui-même transformé en sulfate ferreux :



Oxydise le sulfate ferreux par le permanganate de potassium :



et on en déduit la quantité de cuivre fixée par la fibre à l'état Cu_2O . Cette quantité de cuivre en grammes par 100 gr. de fibre représente "l'indice de cuivre".

L'équation (1) nous montre que :

à 2 atomes de Fe correspondent 2 atomes de cuivre ; or l'équation (2) montre que pour oxyder 10 atomes de Fe il faut 2 MnO_4K ou que pour 5 atomes de Fe il faut 1 MnO_4K . Ce qui revient à dire que :

1 MnO_4K correspond à 5 Cu.

$\text{MnO}_4\text{K} = 158$ (poids de la molécule gramme).

Si l'on utilise une solution titrée de MnO_4K contenant par exemple $\frac{1}{50}$ de molécule de

permanganate par litre (soit 63,57 par litre), chaque cm³ de solution nécessaire pour oxyder le sulfate ferreux correspond à $\frac{5}{10.000} \times \frac{1}{10.000}$ d'atome de cuivre ou $\frac{5}{10.000}$ ou $\frac{1}{10.000}$ d'atome de cuivre.

Le poids atomique du cuivre étant 63,57, c'est donc $\frac{63,57}{10.000}$ de cuivre.

B - Exécution -

On pèse 2 échantillons de coton de 1 gr. chacun, sèche à l'air et on opère séparément sur chacun d'eux.

On fait bouillir pendant 3' exactement avec 40^{cc} de la solution obtenue en mélangeant 20^{cc} de chacune des 2 solutions suivantes :

	Solution I		Solution II
Eau	1000 ^{cc}	Eau	1000 ^{cc}
SO ₄ Cu	62,57	Sel de Seignette	200 gr.
		NaOH (solide)	150 gr.

On laisse refroidir, verse sur un petit brichman et lave à l'eau chaude.

Le coton est ensuite lavé avec une solution de :

50 gr. sulfate ferrique
200 gr. d'acide SO₄ H₂ conc.,

sur filtre.

Le filtrat est dosé ensuite par la solution de permanganate $\frac{N}{10}$ (solution à 31,6 de MnO₄ K par litre).

- Résultats - (Kiance du 10 Decr. 1938).

Quantité de MnO₄ K versée : 4^{cc},9

1^{cc} de solution N correspond à : $\frac{5}{1} \times \frac{1}{1000}$ ou $\frac{5 \times 63,57}{1000}$ de Cu

1^{cc} de solution $\frac{N}{10}$ correspond à : $\frac{5}{10} \times \frac{1}{1000}$ ou $\frac{5 \times 63,57}{10.000}$ de Cu, et

4.5° de solution $\frac{N}{10}$ à : $\frac{5,863,57 \times 4,5}{10.000}$ de Cu,

ce qui donne : 0,2143 de Cuivre pour 2 g. de coton.

pour 100 g. (Indice de Cuivre):

$$\frac{0,143 \times 100}{2} = 7,15$$

4. Mercerisage du coton.

La soude caustique concentrée provoque une modification profonde de la fibre de coton. Si on plonge pendant 1° un morceau de tissu de coton dans une solution de soude à 30°Be, à la température ordinaire, on observe un rétrécissement important du coton.

Si on mouille et tennit dans une solution de colorant direct pour coton : Rouge Congo par ex., on observe que le coton traité se teint bien plus intensément que le coton non traité.

Si on fait agir la soude sur le coton de la même façon mais en le maintenant solidement tendu sur un cadre, on constate que le coton devient brillant.

Cette opération s'appelle le mercerisage, du nom de son inventeur : Mercer.

3- Hydrotimétrie - Analyse des savons - Dosage du chlore actif dans les hypochlorites.

(séance du 10 Dec^r 1938)

1- Hydrotimétrie ou analyse de l'eau -

A- Généralités -

Les méthodes analytiques sont très précieuses pour déterminer la valeur et la richesse des produits indispensables à toutes les fabrications.

Dans l'industrie de la teinture et du blanchiment, les produits de grosse consommation sont en premier lieu : l'eau, le savon et l'hypochlorite ou l'eau de Javel.

Des méthodes simples permettent de déterminer les qualités et les défauts de ces corps.

L'eau indispensable à la teinture et au blanchiment doit être exempte de sels des métaux alcalino-terreux : l'existence de ces métaux à l'état de sels est très nuisible dans l'alimentation des chaudières ;

les savons précipitent en présence de sels alcalino-terreux et perdent ainsi leurs propriétés détergentes. Il faut donc utiliser un excès de savon dont une partie sert à neutraliser les sels alcalino-terreux.

Certains colorants, par ex. : les colorants basiques sont sensibles aux sels de calcium et

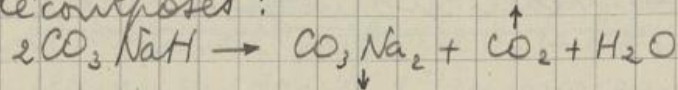
se trouvent précipités par eux.

Dureté - Il est donc indispensable de se rendre compte facilement des quantités de sels dissous dans l'eau. Cette quantité caractérise la dureté des eaux.

Les sels des métaux alcalino-terreux qu'on trouve dans l'eau sont de deux sortes :

- | | |
|-------------------------------|------------------|
| a. Sulfates et chlorures | } de Ca ou de Mg |
| b. Carbonates et bicarbonates | |

Lorsqu'on fait bouillir l'eau, les bicarbonates sont décomposés :



Les carbonates sont beaucoup moins solubles que les bicarbonates, aussi l'eau se trouble peu à peu et laisse déposer la presque totalité des carbonates.

Une simple ébullition débarrasse donc d'une partie des sels de Calcium. Cette partie de sel éliminée caractérise la dureté temporaire. Les sels qui restent : sulfates, chlorures, caractérisent la dureté permanente et l'ensemble de ces deux duretés forme la dureté totale.

B. Hydrotimétrie

La dureté d'une eau se détermine par une méthode particulière dite : hydrotimétrique, qui repose sur le principe suivant.

Pour faire mousser un volume donné d'eau distillée, il faut ajouter une quantité fixe de savon.

Si on ajoute du savon à de l'eau contenant des sels alcalino-terreux, il y a d'abord double décomposition entre le savon et les sels, avec

formation de savons alcalino-terreux insolubles, et finalement, lorsqu'il n'y a plus de sels, la solution mousse.

La quantité de savon employé renseigne sur la teneur de l'eau en sels alcalino-terreux.

Détermination de l'échelle des degrés de dureté.

On prépare une solution de chlorure de calcium contenant 0,72 g de chlorure anhydre par litre ou l'équivalent de chlorure de baryum (0,75 g de $\text{Cl}_2/\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$).

Cette solution présente par définition une dureté de 22°, et on prépare une solution hydroalcoolique de savon, telle que pour 40 cc de Cl_2Ca il faille 22 divisions + 1 = 23 divisions d'une burette spéciale dite : burette hydrotimétrique.

La 23^e division correspond à la quantité de savon nécessaire pour faire mousser 40 cc d'eau pure. Les 22 autres divisions correspondent à la quantité de savon nécessaire pour précipiter les sels de calcium contenus dans 40 cc d'une solution à 0,725 par litre, soit 0,701 de Cl_2Ca .

Chaque division correspond à :

$$\frac{0,01}{22} \text{ g. de } \text{Cl}_2\text{Ca} \text{ pour } 40 \text{ cc.},$$

soit pour 1 litre : $\frac{0,01 \times 1000}{22 \times 40} = 0,0114 \text{ de } \text{Cl}_2\text{Ca}$

On calcule facilement la quantité équivalente de carbonate (0,0103) ou de sulfate de Ca (0,0140) qui produit le même effet que 0,0114 de Cl_2Ca .

Pratique

Pour préparer la solution de savon, on dissout :
50 g. de savon dans 500 g. d'alcool
à 90°. On filtre - on ajoute 500 cc d'eau distillée.
On titre cette solution de la manière suivante :

On place 40^{cc} de solution de Cl_2Ca ou Cl_2Ba dans un flacon émeri spécial où se trouvent marqués par un trait, les volumes :

10 - 20 - 30 et 40^{cc}

On remplit la burette hydrotimétrique avec la solution de savon et on verse lentement cette solution dans celle de Cl_2Ca , en agitant le flacon après chaque addition.

La mousse doit apparaître et subsister lorsqu'on a versé 23 divisions de la burette.

La 1^{re} division de la burette, qui correspond à la quantité de savon nécessaire pour faire mousser 40^{cc} d'eau pure n'est pas marquée sur l'échelle graduée gravée sur la burette, et on se trouve donc que la solution de savon est bonne, en face du chiffre 22.

Si on doit mettre plus de savon c'est que la solution savonneuse est trop diluée. On l'évapore au bain-marie.

Si on met moins de 22°, on ajoute de l'eau à la solution de savon pour diminuer sa concentration.

La solution de savon étant apaisée, pour déterminer la dureté totale de l'eau, on opère comme on l'a fait pour doser la solution de savon.

On met 40^{cc} d'eau à essayer dans le flacon spécial et on met de la solution de savon jusqu'à formation de mousse persistante.

La lecture de la burette donne le degré hydrotimétrique -

- Dureté permanente -

On prend un volume connu : par ex 100^{cc} d'eau à essayer, qu'on fait bouillir pendant 1/2 heure.

On filtre et on ramène après refroidissement

à 100° avec de l'eau distillée.

On opère sur cette eau comme précédemment.

On sait que le CO_2 se dissout à raison de 0,753 par litre, ce qui correspond à 3° hydrotimétriques.

On retranche donc 3° de l'indication donnée par la burette et on a la dureté permanente.

Lorsqu'on a affaire à des eaux très dures, titrant plus de 30°, on utilise seulement 10 ou 10° d'eau à essayer, et on ramène à 40° par de l'eau distillée. Il faut toujours en effet opérer sur un volume de 40°, puisque la 1^{re} division est déterminée avec ce volume.

2 - Analyse des savons.

Pour doser les savons, on peut se proposer de doser un certain nombre d'éléments qui sont en général:

- l'eau
- les acides gras
- les corps gras non saponifiés
- l'alcali total
- l'alcali libre
- la glycérine
- les matières minérales étrangères
- la résine.

Les échantillons sont pris dans la masse du savon, avec une foret et ils sont rapés.

A. Dosage de l'eau -

On pèse 5 g de savon dans une capsule tarée, sèche à l'étuve à 100°-110°C, jusqu'à poids constant.

La perte en poids représente le poids de l'eau.

B. Alkali libre - On dissout 10g de savon dans l'eau distillée, et on ajoute du chlorure de Na, pulvérisé. Le savon précipite, on filtre et on lave à l'eau salée. Dans la solution on titre l'alcali, avec une solution d'acide $\text{SO}_4\text{H}_2 \frac{N}{10}$.

C. Alkali total - On dissout 5g de savon dans 200^{cc} d'eau et on titre, avec le méthyl-orange comme indicateur, à l'aide d'une solution d'acide $\text{SO}_4\text{H}_2 \frac{N}{10}$.

[pour plus de détails, voir:]

J. Clavel - Éléments d'analyse chimique industrielle:

p. 78 - Dosage de l'alcali total d'un savon

p. 209 - Analyse des savons.

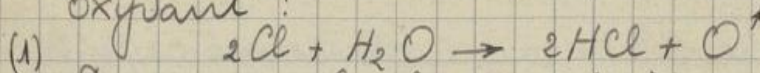
V.-M. de Meister, Lucius Brünning:

p. 269 - Analyse du savon (sels; acide stéarique; alcali total; alcali libre; glycérine; graisse non saponifiée)

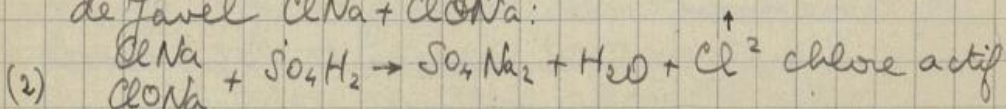
3. Dosage du chlore actif dans les hypochlorites. (Méthode de Jenet).

A. Principe -

Le chlore en solution aqueuse agit comme oxydant:

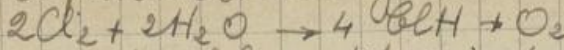


De même les hypochlorites, par ex: l'eau de Javel $\text{ClNa} + \text{ClONa}$:



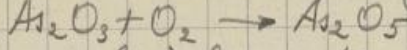
lequel en présence d'eau agit comme oxydant:

(3)



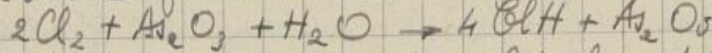
Le dosage du chlore actif revient donc à déterminer la quantité d'oxygène qui peut être cédée par l'hypochlorite. On se sert de cet oxygène pour oxyder l'anhydride arsénieux en anhydride arsénique:

(4)



On a donc finalement:

(5)



On voit donc que pour 1 molécule d' As_2O_3 il faut 2 molécules d' O ou 4 molécules de Cl .

Pour appliquer ce principe on dissout un poids connu d' As_2O_3 ; dans la solution obtenue on verse la solution d'hypochlorite. Le terme de la réaction (excès de Cl) est indiqué par la coloration bleue d'un papier iodo-amyloïdine.

Le résultat est exprimé en degré chlorométrique français (Gay-Lussac) qui exprime:

— le nombre de litres de Cl_2 donné par 1^l de produit (ou 1 kg. s'il est solide), à 0°C et 760 mm.

Le degré anglais est le poids de chlore dans 100 g. d'hypochlorite.

B. Exécution du dosage.

On pèse 10 g. de chlorure de chaux qu'on place dans un mortier et qu'on triture avec de l'eau.

On étend à 100 cc laisse déposer, décante dans un flacon fange de 1000 cc.

On reprend le résidu par de l'eau, et recommence plusieurs fois; finalement on porte à 1000 cc.

Le résidu est du CO_2Ca .

On prélève 10 cc de solution et on titre avec la solution d' As_2O_3 dans le CO_2Na_2 .

La réaction (5) montre que:

4 atomes de Cl oxygent 198 p. d'As₂O₃

ou

4 x 11,2 de Cl oxygent 198 p. d'As₂O₃
Donc 1 litre de chlore oxygène :

$$\frac{198}{4 \times 11,2} = 4,42 \text{ p. d'As}_2\text{O}_3$$

On dissout ce poids d'anhydride arsenieux dans 1 fois $\frac{1}{2}$ son poids de CO₂As₂ et de l'eau. On porte à 1 litre, et celui-ci correspond titriquement à 1 l. de chlore.

Calcul. Si pour les 10^{cc} prélevés, il faut n^{cc} de solution d'As₂O₃, il y a : n^{cc} de chlore dans 10^{cc} de solution,

soit : n x 100 ds un litre,
et dans 1 kg. de poudre d'hypochlorite de chaux :

$$n \times 100 \times 100^{\text{cc}} = 10 \text{ n litres de chlore.}$$

Ce chiffre indique le degré Gay Lussac.

[pour plus de détails voir :

J. Clavel - Elements d'analyse chimique industrielle :
p. 140 (Méthode de Foust)
p. 143 (Méthode de Brunner)]

Séance du 10 Decr. 1938.

Dosage hypotimétrique effectué (eau du Labo) : 14°

Dosage d'un hypochlorite de chaux :

4- Classification des matières colorantes organiques.

(Séances du 29 Oct^r et du 5 Nov^r 1938)

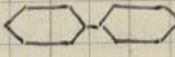
I. Principes généraux -

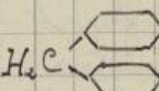
Les matières colorantes organiques synthétiques employées jusqu'ici sont des dérivés du benzène et des homologues de celui-ci, ou de carbures contenant plusieurs noyaux benzéniques : naftalène par exemple.

Ces carbures sont tous incolores ainsi qu'un grand nombre de leurs dérivés. Il existe pourtant des carbures complexes colorés.

Ainsi, à l'état pur, les carbures suivants sont tous incolores :

Benzène C_6H_6 

Diphényle $C_6H_5-C_6H_5$ 

Diphénylméthane $H_2C=[C_6H_5]^2$ 

Oxyde de diphényle $C_6H_5OC_6H_5$

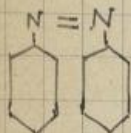
Diphénylamine $C_6H_5NHC_6H_5$

Il existe un nombre relativement restreint de groupes qui par leur présence dans les molécules aromatiques font apparaître des colorations très intenses.

Ces groupes sont dits : groupes chromophores. Les combinaisons de ces groupes entre eux permettent de produire une variété presque infinie de produits

colorés.

Un chromophore particulièrement simple et important le groupe azotique: $-N=N-$, reliant deux noyaux aromatiques.



Ainsi contrairement aux produits énumérés ci-dessus: l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ est coloré en rouge orange.

Il ne suffit pas cependant de faire apparaître la couleur dans un produit pour en faire une matière colorante. Pour que le produit soit un colorant, il faut qu'il puisse teindre un textile. Lorsqu'une fibre textile convenable, plongée dans une solution étendue du produit prend une coloration intense par rapport à celle du bari et qu'il n'est plus possible d'enlever par simple rinçage à l'eau.

Il résulte tout de suite de ce fait, que les véritables matières colorantes sont des produits solubles dans l'eau.

Il est pourtant possible de teindre avec des produits insolubles dans l'eau, mais on utilise des auxiliaires, qui seront étudiés ultérieurement.

Pour rendre un produit soluble dans l'eau il faut le transformer en sel, par l'introduction de groupes salifiables:

NH_2 , groupe amine (ou ses dérivés)

HO , groupe hydroxyle

CO_2H , groupe carboxyle

SO_3H , groupe sulfonique.

ces groupes sont appelés des auxochromes.

Ainsi pour préparer une véritable matière colorante, il faut introduire dans un composé aromatique: à la fois un ou plusieurs chromophores et un ou plusieurs auxochromes.

On entendait:

- a. De la nature du chromophore résulte la classe chimique du colorant
 b. De la nature de l'auxochrome dépend la classe trictoriale, c'est-à-dire la fibre susceptible d'être teinte, et la méthode de teinture - :

par exemple :

les groupes $\begin{cases} \text{NH}_2 \rightarrow \text{caractérisent des colorants basiques} \\ \text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{acides} \\ \text{OH et CO}_2\text{H} \rightarrow \text{des colorants ayant} \end{cases}$
 la propriété de former des laques colorées insolubles avec les oxydes métalliques (colorants pour mordants).

La classification des matières colorantes peut donc se faire soit au point de vue chimique, soit au point de vue trictorial.

II. Classification chimique -

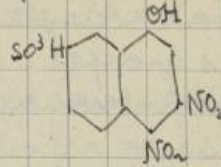
1. Colorants nitrés
 2. Colorants nitrosés et quinones-oximes
 3. Colorants azoïques
 4. Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane
 5. Colorants du xanthène
 6. Colorants de l'acridine
 7. Colorants de la quinoléine
 8. Colorants thiazoliques
 9. Colorants dérivés de la quinone-imine
 10. Colorants au soufre
 11. Colorants cétoniques et quinoniques
 12. Colorants indigoides
 13. Colorants non classés (colorants naturels, etc.)
- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Triamines - Triphénols} \\ \text{Azines et ses} \\ \text{dérivés} \\ \text{Oxazines} \\ \text{Chiazines} \end{array} \right.$

Examinons maintenant rapidement ces différents groupes :

1. Colorants nités.

Chromophore: $-N \equiv O$

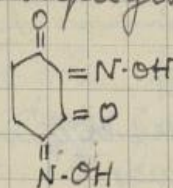
Ce sont des dérivés nités des phénols, sulfonés ou non. Les colorants nités sont des jaunes ou des bruns. Très peu utilisés, sauf quelques uns, tel le Jaune naphtol OS (naphtol-dinitronulfoné 1.3.4.7) pour l'alimentation



2. Colorants nitrosés ou quinones-oximes.

Chromophore: $-C=N(OH)$

Ce sont les produits de réaction de l'acide nitreux sur les phénols sulfonés ou non. Ils donnent des sels avec les oxydes métalliques, mais sont peu employés, alors: le Vert d'Alsace (dinitrosoquinone)



Notons que les agents réducteurs transforment les colorants nités et nitrosés en corps incolores (amines)

3. Colorants azoïques.

Chromophore: $-N=N-$

C'est le groupe le plus important et le plus riche en colorants de toutes catégories. Le chromophore peut se répéter 4 fois dans une même molécule.

La nuance varie selon que les noyaux sont benzéniques ou naphthaléniques:

Du rouge orange, au bleu et au noir.

Ils résultent de l'action des composés diazoïques aromatiques sur les amines et phénols.

Il existe :

- des azoïques basiques (peu nombreux)
 - des azoïques acides
 - des azoïques pour mordants
- Enfin certains azoïques acides de constitution particulière présentent la propriété de tenir directement le coton: ce sont les colorants directs.
- La réduction des azoïques fournit un mélange d'amines dont l'identification permet de connaître la constitution du produit initial.

On peut rattacher aux azoïques:

2 - Pyrazolones. Ce sont des diazoïques contenant un noyau pentagonal.

Le colorant le plus typique est la Carbazine

b - Dérivés du stilbene - Ce sont les dérivés d'un carbène:

le diphenyléthylène $C_6H_5HC=C_6H_5$

La constitution de certains dérivés du stilbène est mal connue, d'autres sont des azoïques dérivés de l'acide diaminostilbène disulfonique. Ces sont des colorants jaunes ou orangés teignant le coton. Les réducteurs donnent des hydrazoïques que l'oxydation transforme en composés primitifs, mais une réduction poussée peut amener à des corps incolores ne régénérant plus le produit initial.

En résumé on classera les Azoïques en :

A
Monosarigues { Benzéniques
Benzonaphtaléniques
Naphtaléniques

Disazoïques. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Primaires} \\ \text{Secondaires, symétriques et asymétriques} \end{array} \right.$

C - Polyzoïques.

II - Colorants à la glauc, dérivés du stilbène, pyrazolones, azométhines.

De chacune des familles du groupe A et B on tirera encore en: annuazoïques, oxyazoïques, colorants a mordants, colorants substantifs.

4. Colorants dérivés du diphenylméthane et du triphenylméthane

Les colorants dérivés du diphenylméthane ont pour chromophore : $\begin{array}{c} -C- \\ || \\ NH \end{array}$ ou $\begin{array}{c} -C= \\ | \\ NH_2 \end{array}$

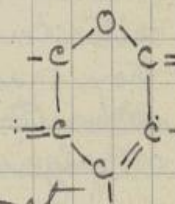
Les colorants dérivés du triphenylméthane ont pour chromophore : $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R \end{array} = \text{C}_6\text{H}_5 =$ (R = hydrogène ou noyau aromatique)

Les dérivés du triphenylméthane peuvent se classer en dérivés : aminés, hydroxylés et amino-hydroxylés.

Les colorants de ce groupe ont des nuances très vives et variées. Les réducteurs les transforment en leurs dérivés (nicolores), que l'oxydation ramène à leur état primitif.

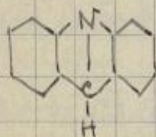
Les oxydants détruisent ces colorants, et souvent les alcalis les décolorent.

5. Colorants dérivés du xanthène.

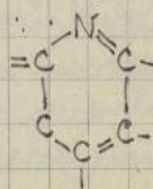
Ces colorants dont le chromophore est :  ont une grande pureté de nuance ; ce sont des rouges et des violets. Ils sont basiques, acides, pour mordants. Phthalines et rhodamines.

6. Colorants dérivés de l'acridine.

Ils se rattachent à une base tertiaire l'acridine



et on pour chromophore :



7 - Colorants dérivés de la quinoléine -

Ces colorants ont pour chromophore :

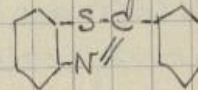


De même que les deux groupes précédents, ces colorants n'ont qu'une utilisation restreinte.

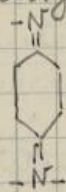
8 - Colorants thiazoliques -

Ce sont des colorants jaunes, substantifs ou basiques.

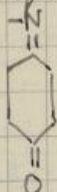
Ils résistent aux réducteurs :



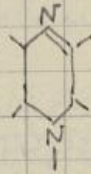
9 - Colorants dérivés de la quinone-imide - (Indamines, indo-phénols; colorants aziniques, oxaziniques et thiaziniques). Ils ont pour chromophores :



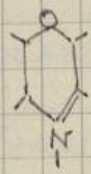
Indamine



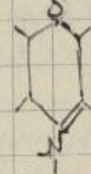
Indophénol



Azine



Oxazine

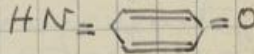
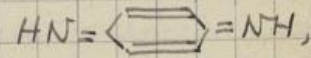


Thiazine

ils s'apparentent donc :

soit à la p. quinone diimine

soit à la p. quinone imine



Ils sont transformés par les réducteurs en leuco-dérivés que l'air ramène à leur teinte primitive.

10 - Colorants au soufre -

Ce sont des colorants presque tous insolubles dans l'eau. Importants pour la teinture du coton. Leur constitution est encore très mal connue.

11 - Colorants cétoniques et quinoniques -

Ils comprennent des dérivés du benzène, du

naphtalène et surtout de l'anthraquinone.

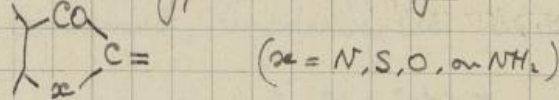
Leur chromophore est: $(-CO-)^n$

Les colorants dérivés de l'anthraquinone sont très nombreux et importants; beaucoup sont des colorants insolubles.

On leur rattache les colorants du groupe de l'Indanthrène, également très importants.

12 - Colorants indigoïdes -

Ces colorants dont le type est l'indigo, ont pour chromophore:



Ce sont également des colorants de couleur très importants.

13 - Colorants non classés -

Ils comprennent des colorants de constitution encore peu connue; les colorants naturels dont la structure est complexe ou peu connue, etc.,

III - Classification trictoriale -

On distingue tout d'abord deux subdivisions:

- A - Colorants solubles dans l'eau
- B - Colorants insolubles dans l'eau.

- A -

- Colorants solubles dans l'eau -

1. Colorants basiques - Ce sont des chlorures ou des sulfates ou des oxalates de bases organiques, caractérisés par la présence de groupements $-NH_2$, substitués ou non.

Ils teignent la laine et la soie en bain neutre ou légèrement acide. Ils teignent le coton lorsqu'il a été moussé au tannin ou par un substitut du tannin.

Les solutions aqueuses de ces colorants précipitent avec : les alcalis caustiques, l'acide picrique, le tannin acétique, etc.

2. Colorants acides - Caractérisés par les groupements SO_3H , CO_2H . S'ils contiennent NH_2 et SO_3H le caractère acide prédomine ; s'ils contiennent NH_2 et CO_2H , le caractère basique prédomine.

Ils teignent les fibres animales en bain neutre ;

Ils précipitent avec les solutions de colorants basiques, avec le Cl_2Ba .

On les subdivise en :

a. Colorants fondants : résistant à un léger foulage alcalin.

b. Colorants acides chromatiques : formant avec des sels métalliques tels que le bichromate de sodium, des laques insolubles, dont la couleur varie avec le métal employé.

Les colorants acides pour mordants (auxochrome SO_3H), et les colorants basiques pour mordants (auxochrome NH_2) contiennent des groupements OH ou CO_2H en ortho ou en para des chromophores.

3. Colorants directs - Ils forment une classe particulière des colorants acides.

Ils teignent la laine et la soie en bain légèrement acide et le coton en bain neutre ou légèrement alcalin. Au point de vue chimique, ils se rattachent aux groupes suivants :

dérivés du thiazol, du stilbène ; azoïques dérivés des p-diamines, de certains acides aminonaphtol-sulfoniques (par ex. Acide J 2-5-7), certains

azoïques (par ex. Rouge Direct [St. D]).
Leurs réactions sont analogues à celles des colorants azoïques.

B. - Colorants insolubles dans l'eau -

1- Colorants formés sur la fibre. Ils se subdivisent en:

- a. Colorants azoïques insolubles
- b. Colorants d'oxydation.

a. Azoïques insolubles - Ces sont des O-oxyazoïques non sulfonés qu'on obtient en imprégnant la fibre végétale de β -naphthol ou de ses dérivés non sulfonés, et en passant ensuite dans un bain de diazo quelconque.
grâce à leur constitution, ces produits sont insolubles dans les lessives alcalines et les teintures résistent au débourrage sous pression.

b. Colorants d'oxydation - Dont le type est le Noir d'aniline, ils sont insolubles dans tous les dissolvants. On les obtient en oxydant sur la fibre même (ClO_3K , H_2O_2) des amines aromatiques, des diamines ou des aminophénols.
Le noir d'aniline sert à teindre le coton; les autres colorants d'oxydation servent à teindre les laines.

2- Colorants au soufre - Ces sont des corps complexes, obtenus en fondant le soufre et les sulfures alcalins avec des diamines, des aminophénols, des urdamines, etc.,
Ils sont solubles dans les sulfures alcalins où ils sont à un état de réduction. Sous cette forme,

, ils teignent le coton, et à l'air il se reforme le colorant primitif. Il y a une grande analogie avec les colorants pour cuve (v. ci après); d'ailleurs le groupe des colorants au soufre dits: hydrosolubles, est utilisé soit comme avec les colorants au soufre, soit en cuve à l'hydrosulfite de Na, comme les indigoïdes. Les colorants au soufre réduits par le chlorure stanneux dégagent de H_2S noircissant un papier à l'acétate de plomb.

3. Colorants de cuve - Ce sont des Indigoïdes et les dérivés de l'anthraquinone. Leur réduction par l'hydrosulfite de Sodium donne des leuco-dérivés. Les fibres animales et végétales en sont imprégnées et le colorant se reforme à l'air par oxydation.

4. Colorants pour solvants organiques et pigmentaires - Ces colorants, lorsqu'ils sont solubles de alcool, benzène, carbures, huiles, etc., sont utilisés pour les vernis, les matières plastiques, les cires, etc., (Indulines, Nigrosines, Amino-anthraquinones, azoïques - [tous non sulfonés]). Les colorants pigmentaires sont utilisés pour les papiers peints, les encres, le caoutchouc, etc.,

5. Colorants pour acétyle-cellulose - Ce sont surtout des amino-anthraquinones; en suspension dans l'eau, ils teignent la rayonne à l'acétate en formant une "solution solide".

5- Identification des matières colorantes - Analyse quantitative.

(Séances du 29 Oct.^{bre} et du 5 Nov.^{bre} 1938)

- Principes - Les remarques faites ci-avant permettent d'identifier simplement les colorants. Le cas le plus simple est celui où l'on a affaire à un colorant unique, mais très souvent on aura en présence un mélange de colorants. On procédera dans l'ordre suivant :
- I - Analyse immédiate : comprenant les essais préliminaires (color. homogène ou mélange; charges; cendres etc.), et la détermination de la classe trictoriale.
 - II - Analyse qualitative : détermination de la classe chimique.
 - III - Analyse quantitative.
 - IV - Enfin, on examinera sommairement le cas des teintures à identifier.

— Réactifs —

Bain acétique : solution de 10 gr. de bain et de 10 gr. d'acétate de soude dans 200 cc d'eau

Zinc : en poudre (ne doit pas être conservé trop longtemps)

Chlorure stanneux Cl_2Sn : solution de 100 gr. de Cl_2Sn dans 100 cc d'acide HCl concentré et pur et 50 cc d'eau.

Solution à 10%. [R.]

Acétate de plomb : solution aqueuse à 5%.

Permanganate de potassium MnO_4K : solution de 1 gr. de MnO_4K et de 2 gr. de SO_4H_2 concentré dans 1000 cc d'eau

Fluorure de chrome F_3Cr : solution de 10 gr. de F_3Cr et 5 gr. d'acétate de sodium dans 100 cc d'eau.

Alcool $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 95%.

Hydroxyde de Sodium - Solutions à 1% et à 5%.

HO Na

Hydroxyde de potassium - Solutions à 1% et à 20% [R]
 KOH

Ammoniaque HONH_2 : 1^{re} d'ammoniaque concentrée dans 100^{cc} d'eau.

- Solution concentrée à $^{\circ}\text{Be}$ [R]

Acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: solution de 5^{cc} d'acide acétique glacial dans 95^{cc} d'eau.

- Acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $^{\circ}\text{Be}$ [R]

Acide formique HCO_2H : solution d'1^{re} d'acide HCO_2H à 90% dans 100^{cc} d'eau.

Acide chlorhydrique HCl : solution de 5^{cc} d'acide dans 100^{cc} d'eau.

- Solution d'acide à $^{\circ}\text{Be}$ [R]

Solution hydralcoolique d' HONH_2 : 1^{re} d'ammoniaque dans 50^{cc} d'eau et 50^{cc} d'alcool.

Acide sulfurique SO_4H_2 : - Solution à 1%

- Solution à 10%

- Acide à 66^{°Be}.

- Acide nitrique NO_3H - Acide à $^{\circ}\text{Be}$

- Chlorure ferrique Cl_3Fe - Solution à 1%

- Nitrate de potassium - Solution à 1%

- Nitrite de potassium - Solution à 1%.

- Ether ordinaire -

- Hydrosulfite de soude $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ (ou bisulfite).

- Chlorure de Baryum Cl_2Ba

- Phénol.

- Laine (morceaux de laine blanche : channée et non channée)

- Coton : morceaux.

I. Analyse immédiate -

1. Essais préliminaires -

La première question que l'on doit se poser est de savoir si le colorant est homogène ou si c'est un mélange. On y répondra plusieurs moyens :

- les projections,
- l'essai capillaire,
- les réactions colorées.

a. Le colorant se compose d'un colorant unique ou d'un mélange.

- On prend deux feuilles de papier à filtre, on les imbibes l'une d'eau distillée, l'autre d'alcool, on les suspend verticalement et on projette par insufflation sur chacune d'elle : un peu de matière colorante en poudre, on obtient, chaque particule adhérent au papier forme une tache colorée correspondant à sa propre nuance :

- soit une teinte uniforme → colorant unique
- soit des teintes diverses → mélange de colorants.

On peut aussi souffler un peu de colorant à la surface d'un vase transparent contenant un liquide : chaque particule forme en tombant au fond une trace colorée très nette.

- La présence de plusieurs colorants peut aussi être mise en évidence par leurs différences de solubilités : ds un récipient contenant la solution du colorant à étudier on fait tremper la partie inférieure d'une bande de papier filtre maintenue verticalement. On s'aperçoit que le liquide s'élève par capillarité, et après quelque temps on verra que la partie inférieure est colorée différemment, le bas étant un composé des deux colorants par ex., le colorant le plus soluble

- ayant un pouvoir capillaire plus grand.
- Enfin, on peut projeter la poudre sur un papier filtre imbibé de réactif appropriés (H_2SO_4 , HNO_3 , bases, etc.) et observer les réactions colorées que donnent les particules composant le mélange : par ex.
 - le Rouge direct 4B $\rightarrow$ color. bleue
 - le Pourcau brillant NR $\rightarrow$ color. rouge

B. Séparation des colorants composant le mélange.

Mélanger un peu de poudre⁽¹⁾ avec du sable fin, lavé et séché à l'étuve à 100° , puis mettre dans une cartouche de papier que l'on introduit dans un appareil de Soxhlet.

Épuiser successivement, avec le minimum possible de liquide :

- par l'éther, par l'éther acétique (préalablement séché sur CO_2K fondu), par l'alcool absolu et enfin par l'eau.

Chaque solution sera mise à part et évaporée à sec au b.m. (capsule de porcelaine).

Il arrive fréquemment que deux colorants soient solubles dans le même solvant, mais par refroidissement le moins soluble se dépose le premier : il suffit alors de décantier avec soin et de reprendre le résidu avec le minimum de liquide, pour le redissoudre et l'avoir quasi prêt pour la teinture.

Les colorants sont alors séparés par teinture sur laine.

- Colorants basiques. Une partie de la solution aqueuse diluée ou faiblement alcoolique (cas des colorants insolubles dans l'eau) est introduite dans une capsule de porcelaine et légèrement rendue alcaline par addition de qq. g. de NH_4OH ou KOH dilués. On y plonge un morchet de

(1) Si le colorant est en solution, faire tomber qq. gouttes sur une feuille de papier à filtre, de façon à obtenir une imbibition aussi égale que possible. Puis on dessèche à l'étuve à 100° . On découpe enfin la feuille en petites languettes que l'on introduit ds le Soxhlet et on opère comme ci-dessus.

laine blanche et l'on porte à l'ébullition (5') en maintenant la liqueur toujours alcaline.

Puis on retire le marchet qui est lavé à grande eau jusqu'à réaction neutre. On répète l'opération sur d'autres marchets jusqu'à non teinture.

Les marchets sont repus par l'eau bouillante, acétique et légèrement alcoolisée. La liqueur après filtration est évaporée au b.-m. On obtient ainsi les colorants basiques.

Colorants acides. Une 2^e portion de solution est rendue acide par 2 ou 3 g. de SO_4H_2 au 1/10. Puis lorsque les marchets sont teints on les épuise par l'eau bouillante légèrement alcoolisée et additionnée de 1 a 2 g. d' NH_4OH . Filtrer et évaporer au b. m.

Colorants directs. Sont séparés dans la solution restante, à l'aide du coton dégraissé, et en lani de savon, à l'ébullition (10'). La fibre est démontée par ébullition dans l'eau légèrement acidulée par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

C. Séparation des charges - Examen des cendres.

L'extraction au Soxhlet, avec un solvant organique, expliqué ci avant, laisse les charges⁽¹⁾ insolubles et permet donc de les séparer des colorants. On peut aussi placer le colorant sur un brichner et le mouiller à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau froide qui entraîneront plus de charge que de colorant et laisse finalement un reste composé de colorant à peu près pur.

Par calcination, les colorants organiques sont facilement détruits; le résidu est constitué par les charges minérales et les sels ou oxydes provenant des ions métalliques contenus dans la molécule organique:

Fe - Cr - Cu - Zn - Al - Ba - Ca - Pb, etc., [pour la recherche de ces cations v. Cours de Chimie Analytique]

La présence de métaux comme Fe, Cr, Cu... indiquera le plus souvent un colorant non mouvant.

Rechercher aussi: Brome, Iode [v. Cours de Chimie Analytique].

- Les bases des colorants acides, à rechercher ds la solution filtrée après traitement par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Les acides des colorants basiques ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, SO_4H_2 , etc.) ds la solution filtrée après précip.

(1) SO_4Na_2 ; ou dextrose; ou ClNa etc.

60

tation, à chaud de la base par HONa .

2. Détermination de la classe trictoriale.

a. On met un peu de colorant ds un tube à essai et on ajoute de l'eau :

Le colorant est soluble :

Col. basiques, acides,
directs, pour mordants.

Le colorant est insoluble :

Col., sulfures, pour pigments,
à l'alcool, de cuve (voir p.)

[Tableau II]

b. La solution de colorant est additionnée de tannin acétique :

Il y a un précipité

Color. basiques et basiques
pour mordants (voir d)

[Tableau I]

Sas de précipité

1. Color., acides et acides pour
mordants (ne teignent pas
le coton. [voir c])

2. Color., directs et sulfures (solubles)
(teignent le coton) (voir e)

[Tableau II]

c. Placer des morceaux de laine chromée et non chromée, bien mouillés, ds un tube avec la solution du colorant et 2 gouttes d'acide HCO_2H diluée. Bouillir au b. m. pendant $\frac{1}{2}$ heure.
Mettre ensuite à bouillir avec de l' NH_4OH diluée (ds le cas de colorants noirs employer la solution hydroalco-lique d' NH_4OH) :

Les deux échantillons
dégorgent :

Colorants + acides

[Tableau II]

L'échantillon chromé ne
dégorge pour ainsi dire pas :

Color., acides pour mordants.

d. Le fluore de chrome donne avec les :

Color. basiques

rien

Color., basiques pour mordants :

un précipité

- e. Les colorants sulfures par ébullition avec le Cl_2Sn , sont réduits il y a un dégagement de gaz H_2S noircissant un papier à l'acétate de plomb.
- f. Essai de réduction pour les colorants de cuve. - Traiter un peu du produit en poudre ou en pâte par quelques cc. de HONa caustique à 1% auquel on ajoute de l'hydrosulfite de Na . Chauffer vers 80°C . pendant quelques minutes. La couleur de la cuve formée indique la constitution du corps :

leuco jaune ou orange :

Indigoïdes

Se subliment presque tous sous l'influence de la chaleur.

leuco de teinte foncée :

Dérivés de l'anthraquinone

A part quelques exceptions ne se subliment pas sous l'influence de la chaleur.

Les indigoïdes et les dérivés de l'anthraquinone sont solubles dans le benzène bouillant. Les colorants sulfures de cuve, sont insolubles dans le benzène bouillant et ne se subliment pas à la chaleur. L'étude des produits de réduction des matières colorantes permet dans bien des cas de les identifier exactement.

II - Analyse qualitative -

Elle a pour but la détermination de la classe chimique du colorant.

1. Méthode de Green.

Basée sur l'action de réduction puis d'oxydation. La solution aqueuse du colorant est chauffée à 80° , on y ajoute une pincée de poudre de Zn et qq. gouttes d'acide acétique à 5%. S'il y a décoloration on verse qq. g. sur papier filtre. Si au bout de 3^{es} il n'y a pas recoloration, on le touche avec la solution de MnO_4K et on examine s'il se produit une coloration analogue ou différente de celle de la teinte primitive. Voir les tableaux ci-après :

- Colorants solubles dans l'eau -
- Précipitant pour l'analyse acétique -
- Teignent la coloration

— Réduction par —

La solution est décolorée et se recolorie spontanément à l'air dans sa tinte primitive.

Contenue de la solution primitive:

Réactions effectuées	Couleur de la solution primitive:			
	Rouge	Jaune ou Orange	Vert	Blanc
Classe chimique	↓	↓	↓	↓
	Azine	Acidine	Chiazine	Oxazine
Colorants types	Safarine	Orange d'avis - d'avis - Rhodamine	Vert vert - Thiazine	Blanc vert - Blanc de Maltol - Blanc de méthyl - d'avis
				Blanc vert - Blanc de Maltol - Blanc de méthyl - d'avis

— Tableau I —

— Colorants basiques —

Le jure de l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$:

Réactions effectuées	Couleur de la solution primitive:			
	Rouge	Jaune ou Orange	Vert	Blanc
Classe chimique	↓	↓	↓	↓
	Azine	Acidine	Chiazine	Oxazine
Colorants types	Safarine	Orange d'avis - d'avis - Rhodamine	Vert vert - Thiazine	Blanc vert - Blanc de Maltol - Blanc de méthyl - d'avis
				Blanc vert - Blanc de Maltol - Blanc de méthyl - d'avis

- Colorants solubles dans l'eau -
- Ne précipitent pas par le tammi acétique -
- Ne précipitent pas par le sodium -

- Réduction par

Réactions effectuées	La solution n'est pas décolorée	La solution est décolorée	La solution est décolorée. Elle se recolorie seulement par l'action du MnO_4^- acide
	↓	↓	↓
Classe chimique	Quinoléine	Agrine Oxazine Chromazine Xanthine	Après la solution, après l'acide, avec de l'éther.
	↓	↓	↓
Colorants types	Jaune de Quinoléine	Induline Indochromine	Après la solution, après l'acide, avec de l'éther.
	↓	↓	↓
			Après la solution, après l'acide, avec de l'éther.

- Tableau II -

Colorants acides - et Colorants acides pour mordants -

Le zinc et l'acide CH_3CO_2H

La solution est décolorée et ne se recolorie ni à l'air, ni par le permanganate acide. On tire de la laine non mordancée et de la laine mordancée au chrome, dans la solution acidifiée par l'acide formique (un $\frac{1}{100}$ [19]).

Rincer et faire bouillir avec une solution ammoniacale (NH_3 au $\frac{1}{100}$).

Les deux échantillons décolorés :

↓

Le chromillon chromé dégage peu ou pas :

↓

(Colorants acides)

Agrazine
Méthine
Méthine

(Colorants mordants)
Agrazine chromée
Méthine

Anthracène
et dérivés.

Alizarine
Alizarine sulfonée SE

- Colorants solubles dans l'eau.
- Teignent le coton directement.

Avant réduction :

Réactions effectives	Il se forme une colo- ration brune. Il y a dégageant de gaz sulfhydrique H_2S .	Il ne se produit pas de gaz sulf-
	(Un papier imprégné d'acé- tate de plomb noircit)	La solution est incomplètement ↓
Classe chimique	Colorants sulfonés	Colorants thiazo-
Colorants types	Cachou de Saval	Jaune thiazol II

Tableau III -

Colorants directs.
Colorants au soufre (solubles)

Faire essai au chlorure stanneux en solution SnH_4 :

pas ou très peu de coloration brune. Il ne se dégage
hydrogène.

Colorants directs.

primitive est réduite par le zinc et l'acide CH_3CO_2H :

lentement decolorée.	La solution est déco- -lorée. Elle se recolor à l'air	La solution est déco- -lorée. Elle ne se recolor pas à l'air.
liques.	Azoïques dérivés du stilbene	Azoïques
	Jaune N. Kario A	Rouge direct 4B Bleu p. direct FF.

Colorants insolubles dans l'eau

On traite le colorant

Le colorant se dissout
Réduire par le Zn et l' NH_4OH : faire bouillir

La solution est décolorée ou devient jaune ou brune. Elle se recolorie à l'air de la ton prim. On soumet le colorant à l'action de Cl_2 ou en solution.

Il se dégage du gaz H_2S (voit le papier à l'état de Pb.)

Il ne se dégage pas H_2S

Colorant sulfuré Anthraquinone - qu'on soumet à l'action de l'acide sulfurique - Oxazine

Morane Sulfé Alizarine Carbazole

La solution est décolorée ou devient jaune ou brune. Elle se recolorie à l'air de la ton prim. On soumet le colorant à l'action de Cl_2 ou en solution.

Le colorant est insoluble

Le colorant est insoluble

Le colorant est insoluble

Le colorant est insoluble

Le colorant est insoluble

Tableau IV

Colorants insolubles dans l'eau

Colorants sulfurés - Pigments - Colorants de cuve (Indigoïdes et dérivés de l'anthraquinone).

par de la sonde à 5% et on chauffe :

Le colorant ne se dissout pas : On le traite à l'ébullition avec de l'alcool à 90°

Le colorant se dissout : Réduit la solution alcoolique le zinc et l'acide acétique :

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

Le colorant ne se dissout pas : On le soumet à l'action du Cl_2 ou HCl

2 - Méthode de Rota ⁽¹⁾

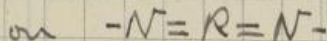
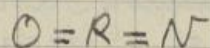
Basée sur la façon dont se comportent les matières colorantes sous l'action des réducteurs et plus particulièrement du Cl_2Sn .

En adoptant la thèse de Armstrong et Nistylti qui considère les colorants comme des dérivés quinoniques, on peut dire que le Cl_2Sn atteint seulement ceux qui sont susceptibles de se ramener aux types :

mono- et diimidoquinones

tandis que son action est nulle sur les colorants des quinones possédant un groupement carbone bivalent à la place d'un atome d'O de la chaîne quinonique.

Donc : $\text{O}=\text{R}=\text{O}$ étant par définition une O- ou p-quinone, le chlorure stanneux ne réduit que les colorants à ramener au schéma :



oxymidoquinone

diimidoquinone

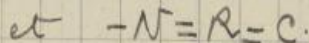
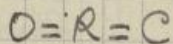
, tels que les colorants ; nités,

nitrosés,

azoïques,

et ceux de la quinone-imide.

Au contraire, il est sans action sur les dérivés de la forme :



oxycarboquinone

imidocarboquinone

, tels que les colorants dérivés du triphénylméthane, et les dérivés oxyquinoniques (dérivés de l'anthraquinone).

(1) d'après le Mémento de chimie, de Boll, (Paris, Dunod t-II)

Mode opératoire

Les colorants (cas d'un mélange) sont séparés autant que possible :

- soit par teinture sur laine d'une façon à peu près analogue à celle décrite ci-dessous ;
- soit par l'éther :

A cet effet, la liqueur aqueuse est agitée chaque fois avec 3 volumes d'éther :

- a) En solution neutre,
- b) En solution ammoniacale à 1%
- c) En solution ammoniacale concentrée
- d) Avec une lessive de potasse à 20% (on sépare ainsi les colorants basiques).

Les colorants acides, divisés en 3 groupes sont isolés par l'éther dans les solutions acidulées :

Groupe 1 - En présence d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 1%, l'éther dissout les acides non sulfonés, tandis que les sulfonés restent en solution aqueuse.

Groupe 2 - On substitue à l'acide acétique du cas précédent l'acide Cl_3H ou SO_3H_2 .

Groupe 3 - Ici se rangent les colorants insolubles dans l'éther.

Les colorants ainsi séparés sont soumis à l'action des réactifs : Cl_2Sn à 10% ; Cl_3Fe à 1% ; HOK à 20% ;

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 1% et NO_3K à 1%.

On dilue la solution aqueuse ou alcoolique du colorant, de manière à l'amener au titre $\frac{1}{10.000}$ environ.

On en prélève 5^{cc} que l'on additionne de 4 à 5 g. d'acide Cl_3H concentré et de 4 à 5 g. de Cl_2Sn à 10%.

Agiter et chauffer doucement jusqu'à ébullition.

Si la solution ne se décolore pas, on peut l'étendre davantage, ou l'additionner d'une proportion plus forte de Cl_2Sn .

Puis on se reporte aux tableaux qui suivent :

Tableau I

Classification générale

La solution aqueuse ou alcoolique du colorant est traitée par l'acide Cl_2H (4 à 5 g.) puis par Cl_2Sn à 10% (4 à 5 g.)

La solution se décolore complètement.

↓
Colorants réductibles :

La solution décolorée par le $\text{Cl}_2\text{Sn} + \text{HCl}$ est additionnée de chlorure ferrique (on agite à l'air après neutralisation avec HOK ou $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$):

La décoloration persiste :

Colorants non réoxydables

↓
Classe I

Colorants :

- nitris;
- nitrosés;
- azoïques (y compris les azoxyf. et hydrazo-)

voir : Tableau II

La coloration primitive réapparaît :

Colorants réoxydables.

↓
Classe II.

Colorants :

- indigoides;
- de la quinone-imide (Azines, oxazines, thiazines)

voir : Tableau III

La solution ne se décolore pas :

↓
Colorants non réductibles :

Une portion de la solution primitive est traitée par HOK caustique à 20% et chauffée le cas échéant.

Il y a décoloration ou précipitation

Colorants indo-carboquinoniques

↓
Classe III.

Amido dérivés du di- et du triphénylméthane -

Auramine -

Colorants de l'acé-
-dine, de la quino-
-line, du tris-
-benzène

voir : Tableau IV

Pas de précipité -

Le colorant aug-
-mente d'inten-
-sité -

Colorants oxy-carboquinoniques

↓

Classe IV.

Colorants non amides du di-
-phénylméthane -

Colorants oxyceto-
-niques (anthraqui-
-none) et naphté
partie des colorants naturels

voir : Tableau V

Tableau II

Classe I : Colorants réductibles par Cl_2Sn et ClH et non réoxydables.

I. Dérivés nitrés : $\text{R}\cdot\text{NO}_2$

Colorants jaunes ou oranges, sol. dans l'eau; teignant directement la soie, la laine, mais pas le coton. Leur sol. aqu. tend à se décolorer par l'acide ClH .

Se réduisent par $\text{ClH} + \text{Cl}_2\text{Sn}$ et donnent des dérivés nitroamides rouges ou des nitrophenols sol. en rouge dans la potasse.

Nitramines:

sol. ds l'éther en présence de KOH (Jaune aurantia)
 $-\text{N}=\text{R}=\text{N}^+\text{O}^-$

Nitrophenols:

visol. ds l'éther en présence KOH :

Sulfonés:

visol. ds l'éther (Jaune naphтол.)

Non sulfonés:

sol. ds l'éther en présence $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
 $\text{O}=\text{R}=\text{N}^+\text{O}^-$

II. Dérivés nitrosés : $\text{O}=\text{R}=\text{N}\cdot\text{OH}$

Colorants bruns ou verts; visol. dans l'eau pour la plupart. Colorants indirects, mais donnent une color. bleue (Liebermann) avec le mélange $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

1. Non sulfonés: visol. ds l'eau; sol. dans l'alcool, dans l'éther en présence $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (ex: Dioxine)

2. Sulfonés: solubles dans l'eau; insol. dans l'éther: (Vert Naphтол B).

Leur sol. aqu. add. de KOH agit avec de l'éther et lavée à l'eau donne une liqueur éthérée présentant les caractères ci contre.

1. Se colore: agitée avec de l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ étendu, régénère la color. primitive (colorants basiques)

2. Solut. colorée qui ne passe pas dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ étendu. (colorants neutres) (1)

3. Solut. incolore; n'abandonne rien à l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et, (colorants acides)

Non sulfonés: la sol. acét. diluée aban. donne le color. à l'éther.

Sulfonés: la sol. acét. n'abandonne rien à l'éther

Dérivés oxyazoïques contenant des gr. carboxyles: $\text{O}=\text{R}=\text{N}\cdot\text{HR}$ (Soudan I)

Non amides: ne se modifient pas par NO^2H .

Amides: se modifient par NO^2H :

Non sulfonés: colorants amidazoïques: $-\text{N}=\text{R}=\text{N}\cdot\text{NHR}$ (Bismarck)

Dérivés oxyazoïques contenant des gr. carboxyles: $\text{O}=\text{R}=\text{N}\cdot\text{HR}$ (Soudan I)

Indirects pour coton (Jaune Diamant)

Directs pour coton (Chrysamine)

Indirects p. coton (Bordeaux) | Directs pour coton (Azolen)

Indirects pour coton (Jaune sol. N) | Directs pour coton (Rouge Congo)

- (1) - qq. color. amidazoïques (jaune d'aurantia) se comportent comme les colorants neutres et ne s'en distinguent que par la coloration qu'ils donnent avec NO^2H
- (2) - On reconnaît qu'un colorant est amide ou non en traitant 5% de la solution par 2 ou 3 g. de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 1% et 2 à 3 g. d'une solution de nitrite de H à 1%, à chaud. Dans le 1^{er} cas il y a décoloration ou modification de la couleur. Dans le 2^e cas: la couleur n'est pas plus altérée que par le traitement à l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ seul.

Tableau III

Classe II : Colorants réductibles par Cl_2Sn et ClH et non méoxydables

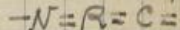
La solution aqueuse ou alcoolisée est additionnée de KOH caust. et extraite à l'éther (1). La solution étherée présente les caractères suivants :

-1- La solut. étherée est colorée ou incolore, mais elle communique la coloration primitive à une solution d'acide acétique à 5%. <u>Colorants basiques</u> : S'fixent sur la laine et la soie, en bain légt. acide ou alcalin.	La solut. est facilement réduite à froid par ClH et Cl_2Sn. La solut. se réduit difficilement, en général incomplètement, et seulement à chaud, en présence excès d'acide ClH et de Cl_2Sn.	<u>Colorants oxaziniques</u> $\begin{matrix} \text{N}-\text{R}'-\text{O} \\ \parallel \\ \text{R}=\text{N} \end{matrix}$ (Blen de Nil A) <u>Colorants thiaginiques</u> $\begin{matrix} \text{N}-\text{R}'-\text{S} \\ \parallel \\ \text{R}=\text{N} \end{matrix}$ (Blen de Méthylène) <u>Indulines</u> : se colorent en bleu par SO_2H_2 conc. et donnent des solut. bleues par dilution dans H_2O (2) <u>Safranines</u> : color. bleue par SO_2H_2 conc. par dilut., bleue, puis violet. $\begin{matrix} \text{N}-\text{R}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{R}=\text{N} \end{matrix}$ (Induline sol. ds l'alcool) $\begin{matrix} \text{N}-\text{R}'-\text{N} \\ \parallel \\ \text{R} \end{matrix}$ (Safranin T)
-2- La solut. étherée est colorée, elle ne communique pas sa coloration à l'ac. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. <u>Colorants neutres</u> : Insol. dans l'eau, solubles ds l'alcool. S'fixent sur color. avec	Colorants bleus, par action ClH, se modifient à chaud. Colorants rouges, ou bleus inaltérés par ClH, donnent de l'isatine avec l'acide nitrique.	<u>Indophénols</u> $\begin{matrix} \text{N}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{R}=\text{O} \end{matrix}$ (Indophénol) <u>Indigoïdes</u> $\begin{matrix} \text{NH}-\text{R}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{C} \end{matrix}$ (Indigo)
-3- La solution étherée n'est pas colorée. Elle n'abandonne rien à l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. <u>Colorants acides</u> : solubles dans l'eau ; se fixent sur la laine et la soie en bain acide.	<u>Non sulfonés</u> : sol. dans l'eau en présence de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. <u>Sulfonés</u> : insol. dans l'éther dans toutes conditions	<u>Oxazones</u> $\begin{matrix} \text{N}-\text{R}'-\text{O} \\ \parallel \\ \text{R}=\text{O} \end{matrix}$ (Oxazine ; Blen fluorescent) Facilement réductibles par $\text{ClH} + \text{Cl}_2\text{Sn}$ <u>Indigoïde sulfonée</u> (Carmine d'indigo) <u>Thiazine sulfonée</u> (Thio Carmine R) Difficilement réductibles par $\text{ClH} + \text{Cl}_2\text{Sn}$ <u>Induline sulfonée</u> (Nigrosine sol. ds H_2O)

- La solution aqueuse ou alcoolisée étendue à 1/10.000 est traitée (5^{es}) par 4 à 5 g. d'une lessive de KOH caust. à 20% et extraite avec 15 à 20^{es} d'éther. La solut. étherée est lavée une fois avec 50 vol. d'eau, la solut. primitive était alcoolique.
- La différenciation des Indulines et des Safranines n'est pas encore nettement établie. On remarquera cependant que les sol. aque. d'Indulines en présence d' NH_3 diluée abandonnent le colorant à l'éther, tandis que les Safranines dont la basicité est plus accentuée nécessitent l'emploi de KOH caustique pour être mises en liberté.

Tableau IV

Classe III : Colorants non réductibles par ClH et Cl_2Sn et contenant le chromogène imidoquinonecarbonique



La solution aqueuse ou alcoolique du colorant est additionnée de potasse et agitée avec de l'éther.

-1- La solut. éthérée est incolore ou colorée. La coloration passe dans l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 5%. <u>Colorants basiques</u>: se fixent sur la laine en bain alcalin (NH_3).	Sol. éthérée incolore, non fluorescente; la couleur jaune ne devient pas fluorescente dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. La solut. aqueuse est décolorée par ClH et décomposée par ClH. Sol. éthérée incolore fluorescente, verdâtre. La solut. aqueuse est précipitée par KOH et peu altérée par ClH (coloration rouge par NO_2H). Sol. éthérée incolore ou colorée, non fluorescente. La coloration passe dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ en rouge violacé, bleu et vert sans fluorescence. La sol. aqueuse est généralement décolorée par KOH à chaud et colorée en jaune par ClH, sauf dans le cas de fuchsines phényles. Solut. éthérée, incolore, non fluorescente; solution rose fluorescente dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. La solution aqueuse, se décoloré par KOH.	<u>Auramines</u> $\begin{array}{c} \text{C}=\text{R} \\ \\ \text{N} \end{array}$ (auramine O) <u>Acridines</u> $\begin{array}{c} \text{C}=\text{R} \\ \\ \text{N} \end{array}$ (Phosphine) <u>Fuchsines</u> (non sulfonées) $\begin{array}{c} \text{C}=\text{R} \\ \\ \text{N} \end{array}$ $\text{R}=\text{N}$ <u>Pyronines</u>: color. jaune avec ClH. Teint direct le coton (Pyronine G) <u>Rhodamines</u> (non sulfonées) non modifiées par ClH $\begin{array}{c} \text{C}=\text{R} \\ \\ \text{N} \end{array}$ $\text{R}=\text{N}$
-2- La solut. éthérée colorée n'abandonne pas sa coloration à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. <u>Colorants neutres</u>: insol. dans l'eau, solubles de l'alcool.	La sol. éthérée est jaune, non fluorescente. La solution alcoolique est jaune, non fluorescente et n'est pas altérée par les acides et par les alcalis en solution aqueuse. Color. jaune sol. de H_2O sans fluoresc. n'est altérée par les acides et les alcalis en solution aqueuse.	<u>Quinonaphtalones</u> (non sulfonées) $\begin{array}{c} \text{C}=\text{R} \\ \\ \text{N} \end{array}$ (Jaune de Quinoléine) sol. de l'alcool. <u>Quinonaphtalones</u> sulfonées (Jaune de Quinoléine).
-3- La solut. éthérée est incolore et n'abandonne rien à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. <u>Colorants acides</u>: solubles de H_2O. se fixent sur la laine en bain acide.	Color. sol. dans l'eau en rouge violacé, bleu ou vert, en général décoloré par KOH; peu altérés par ClH. Color. solubles dans l'eau en rouge ou violet avec fluorescence. Précipitée par ClH; complètement ou presque inaltérés par la potasse. Color. jaunes, brun ou orange sol. dans l'eau avec fluorescence. Se fixant directement sur la laine, soie et coton.	<u>Fuchsines sulfonées</u> (Fuchsine S) <u>Rhodamines sulfonées</u> (Rhodamine B) <u>Chiazols</u> (2) $\begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array}$ (Rhodamine)

- (1) Les quinoléines (berbéine, flavine, etc.) ne possèdent pas de chromogènes exactement connus. Elles se placent entre les auramines et les acridines.
- (2) Les colorants rhiazoliques sont généralement sulfonés, à l'exception de la Thioflavine I, qui bien qu'insoluble dans l'éther se fixe sur la laine en bain alcalin.

Tableau V.

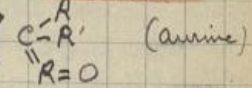
Classe IV : Colorants non réductibles par ClH et Cl_2Sn et contenant le chromogène oxy-quinone carbonique $\text{O}=\text{R}=\text{C}=\text{O}$

La solution alcoolique du colorant est traitée par quelques gouttes d'une solution diluée au 1/1000 de Fe_2Cl_6 .

1- La solut. ne change pas :
Colorants du triphényl-
méthane non amidés.
Pour la plupart solubles
dans l'eau et teignant
directement la laine.
Le colorant dissous est
mis en suspension dans
l'eau bouillante.

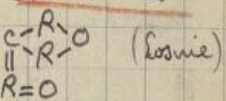
a) Ne se fixe pas directement
sur la laine. Généralement
insol. ds H_2O et sol. dans
l'alcool sans fluorescence

Aurines



b) Se fixe directement sur
la laine - généralement
soluble ds H_2O et dans
l'alcool avec fluorescence.

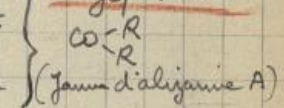
Phthaléines



- Il se dissout
en jaune ou
jaune rougeâtre :
Monocétones :
La sol. alcaline
est traitée par
un excès d'acide
 ClH

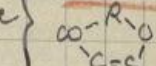
Tend à se déco-
lorer (surtout
à chaud) par
décomposition

Benzophérones



Se colore en
jaune intense

Flavones



2- La solut. se colore en
vert ou en vert olive :
Colorants oxycétoniques.
généralement insolubles
dans l'eau et ne teignant
pas directement les
fibres.

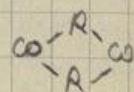
Le colorant primitif est
traité par l'eau légèrement
alcaline (1% de KOH)

Il se dissout
en rouge, orange
rosace, violet,
bleu ou vert :

Dicétones :
(quinones)
La sol. alcaline
est acidifiée
par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

Le colorant
acide se pré-
cipite. Le ppté
est générale-
ment soluble
dans l'éther
et se fixe sur
fibre indéc-
tément.

Anthraquinones
(non sulfonées)



La couleur
acide reste
en solution.
Elle est insol.
dans l'éther
et se fixe direct-
ement sur
fibre

Anthraquinones
(sulfonées)

III. Analyse quantitative - (d'après G. Martin : Les matières colorantes artificielles)

Il existe plusieurs méthodes. La plus intéressante et la plus utilisée est la méthode tricoloriale.

Colorants
destinés à la
teinture -

On teint d'une part le type standard à une certaine richesse, 2% par exemple et d'autre part dans des conditions rigoureusement identiques, le colorant à doser X. Si une teinture de 1,8% de X a la même hauteur de ton que celle du standard à 2%, on dit que sa richesse, par rapport au standard est de $2/1,8$ ou 100/90.

Une grande habitude est nécessaire pour estimer correctement les intensités des teintures. L'emploi du photocolorimètre Toulhaint (basé sur une cellule photoélectrique) permet de diminuer l'importance des erreurs dans cette estimation de la richesse des colorants.

Figurants

Dans le cas de pigments on mélange à une certaine quantité de blanc à l'huile un poids P du standard, et à une même quantité de blanc, un poids P' du colorant à étudier. On applique les 2 pâtes colorées côte à côte sur une lamelle de verre et on examine les nuances obtenues. Si elles sont de la même hauteur de ton, on en déduit que P' grammes du colorant examiné équivalent à P grammes du standard.

IV. Identification des colorants sur fibres - (d'après G. Martin, op.cit.)

1. Cas des fibres animales (laine, soie).

On traite l'échantillon par de l'alcool, à chaud; s'il y a un dégorgement notable, on caractérise un colorant basique, en évaporant l'extrait alcoolique, en dissolvant le résidu dans l'eau et en vérifiant que cette solution teint le coton blanc.

La laine teinte en colorants acides onduillés est plus

ou moins complètement démontée par traitement à chaud dans une solution ammoniacale. Les colorants aminés extraits peuvent être ensuite caractérisés par leurs propriétés tinctoriales.

Les colorants acides pour mordants laissent après calcination des cendres métalliques, dans lesquelles on recherche Cr , Al , Fe , ... etc. De même les colorants végétaux.

La laine teinte en colorant de cuve est plus ou moins décolorée par traitement en solution alcaline d'hydrosulfite de Na et se recolor à l'air ou sous l'action du persulfate de K .

2. Cas des fibres végétales. (Méthode de Zänker et Rettberg).

L'échantillon teint est tressé avec des témoins de laine et de coton blancs, et on fait bouillir le tout: 1^h dans une solution contenant 5% de savon et 3% de CO^3Na^2 anhydre par litre d'eau. Puis examiner:

I. Laine colorée: Colorant basique (identifié par réaction tinctoriale caractéristique).

II. Coton coloré: Colorant direct ou colorant organique naturel et certains colorants minéraux. (1)

III. La laine et le coton sont-ils ou pas colorés - On traite l'échantillon dans un bain de paraffine fondue:

La paraffine n'est pas colorée

On traite l'échantillon par Cl_2Sn et CH_3H . Il se dégage de l'acide de SH_2 .

La teinture n'est pas solide au chlore

Colorants au soufre

On traite l'échantillon par CH_3H conc., il devient jaune. Par add. de $HONa$ caustique, il devient violet.

Alizarine

Les cendres donnent du Fe , ou du Cr , ou du Al

Colorants d'alizarine mordants

ou
Noir d'aniline
(plus solide au chlore que les Noirs au soufre)

La paraffine est colorée -

On traite l'échantillon par l'hydrosulfite de Na

La teinture réduite se recolor à l'air ou au persulfate de K .

On chauffe fortement l'échantillon

Sublimation nette

(2)
↓
Indigoides

Seu ou pas de sublimation

Colorants de cuve dérivés de l'anthraquinone

La teinture réduite ne se recolor pas.

On chauffe fortement l'échantillon

Sublimation nette

↓
Colorants azoïques dérivés du β -naphthol

Pas de sublimation

Colorants azoïques dérivés du Naphtol AS

Pour plus de détails en ce qui concerne l'identification des teintures, voir: H. B. Holsher et J. Langer - Examen pratique des teintures et nuances (Paris et Liège, Beiringer, 1939, n° 8 de 77p.).

Séances du 29/10/1938 et du 5/11/1938:

Colorants étudiés:

Caractères analytiques du: Vert Méthyle (Chiazine); Violet cristallisé (Triphénylméthane); Fuchsin (Triphénylméthane); Violet de Paris (Triphénylméthane); Vert acide naphthalin (Triphénylméthane); Rouge Congo (Azoïque); Chiockali (Sulfuré soluble).

Identification de colorants inconnus:

- n°1 → Basique pour mordant - Triphénylméthane ou xanthène
- n°2 → Acide - Azoïque
- n°3 → Acide - Triphénylméthane
- n°4 → Basique - Triphénylméthane ou xanthène.

- (1) Les colorants directs peuvent être caractérisés par leurs réactions trichorales.
- (2) Cette réaction décèle également certains colorants organiques naturels et certains colorants minéraux. Le Noir de campêche donne un dégorgement rouge avec HCl , passant au bleu noirâtre avec NH_3 . Les teintures en sels de chrome noircissent sous l'action du Na_2S . Les teintures au fer (chamois) blanchissent avec le $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en milieu acide.

- II^e partie :

- Produits intermédiaires
 - Matières colorantes
-

6 - Point d'ébullition - Distillation - Distillation fractionnée - Distillation dans le vide.

(séance du 11 février 1939)

I. Point d'ébullition -

Le point d'ébullition ⁽¹⁾ d'un corps est la température à laquelle les vapeurs émises par le liquide possèdent une tension juste suffisante pour vaincre la pression de l'atmosphère ambiante.

Le point d'ébullition normal est le pe. mesuré sous une pression de 760 mm de mercure ou ramené à cette pression à l'aide des tables.

Si la pression est supérieure à 760 mm, la température d'ébullition se trouve élevée ; si au contraire la pression est inférieure à 760 mm, le liquide bout à une température plus basse (voir ci-après : Distillation dans le vide).

Chaque corps a un pe. déterminé, on pourra donc en général séparer deux ou plusieurs liquides en les distillant. Le corps à plus faible point d'ébullition distillera le premier, puis le second viendra ensuite, enfin le corps à pe. le plus élevé passera le dernier à la distillation.

En réalité, les choses ne sont pas aussi simples. On recueille séparément chaque fraction de distillation et l'on rectifie ensuite.

La rectification est une distillation plus soignée, plus minutieusement conduite.

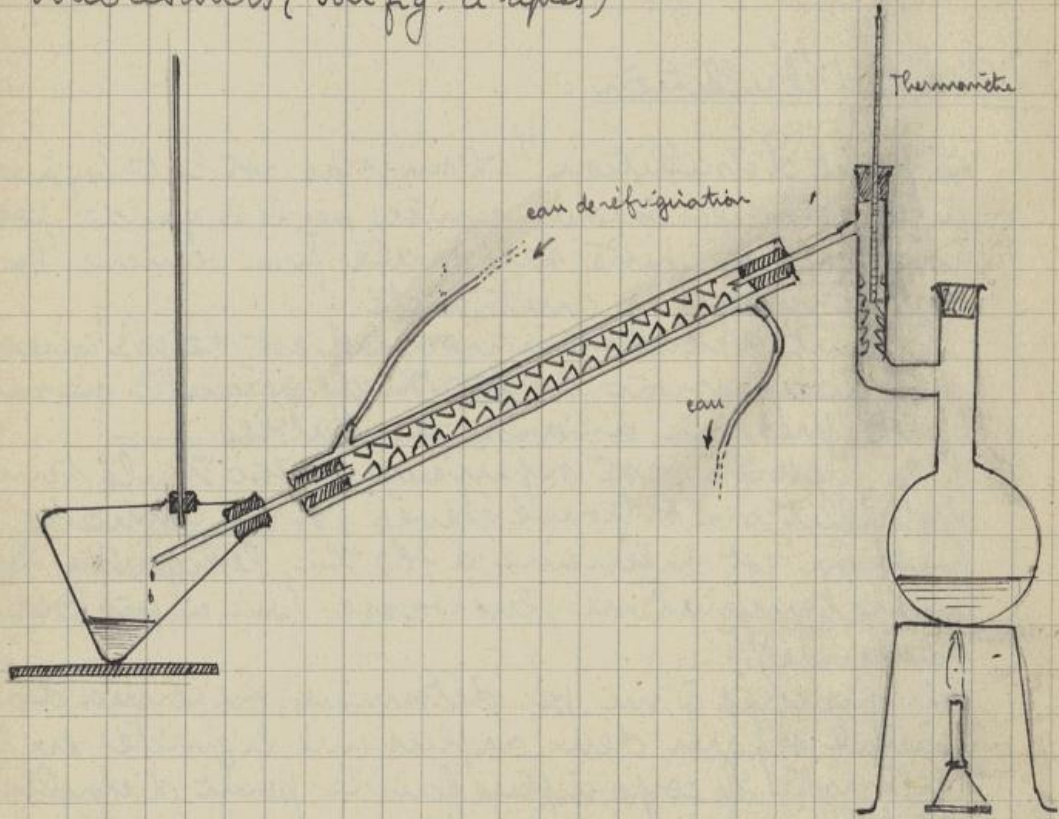
II. Distillation -

Elle s'effectue dans des ballons à long col, portant un tube latéral incliné vers le bas par lequel

(1). En abrégé : pe.

s'écoule le liquide.

Le ballon est fermé par un bouchon portant un thermomètre et le tube latéral est adapté à un réfrigérant dans lequel se condense les vapeurs. On ajoute généralement au liquide à distiller un peu de ponce ou de bruyère pilée pour éviter les soubresauts (voir fig. ci-après)



III - Distillation fractionnée -

Elle s'effectue dans un ballon à distiller muni d'une colonne à pointes et d'un réfrigérant. Les vapeurs passant à travers la colonne à pointes, les vapeurs les plus lourdes se condensent et retournent au ballon ; seules les parties légères passent en premier.

On conçoit aisément la possibilité de séparer ces fractions. On peut d'ailleurs les rectifier ensuite.

L'industrie utilise ce procédé d'une manière continue pour la fabrication des alcools, des

- Application : On effectuera une distillation sur un mélange :
d'alcool méthylique HCH_2OH $p_e = 66^\circ 5$
et d'alcool amylique $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}$ $p_e = 137^\circ$

IV - Distillation dans le vide -

- Certains corps à p_e élevé se décomposent lorsqu'on les chauffe à cette température. On peut toutefois les distiller sans décomposition en diminuant la pression de l'atmosphère ambiante, ce qui permet d'abaisser considérablement leur point d'ébullition. On distille en faisant le vide dans l'appareil. On peut faire le vide à l'aide d'une trompe à eau ou d'une pompe à mercure. On fait parfois des distillations dans le vide absolu (vide cathodique). Au laboratoire on utilise généralement la trompe à eau.

- L'appareil à distiller dans le vide comprend un ballon à distiller avec une colonne (ajoutée ou non), muni d'un or de deux cols :

le col portant le tube d'écoulement du liquide distillé porte le thermomètre.

L'autre col porte un tube capillaire pour la rentrée d'air. Cette rentrée d'air a l'avantage de faciliter l'ébullition et évite les soubresauts.

Le tube d'écoulement du liquide distillé est assujéti à l'aide d'un bouchon à un ballon de Wurtz dont le tube latéral est raccoré à la trompe par l'intermédiaire d'un flacon muni d'un robinet qui permet de "casser" le vide.

Le flacon évite d'autre part les rentrées d'eau dans l'appareil par suite d'un arrêt d'eau.

- Marche de l'opération - On commence par mettre la trompe en action ; lorsque le manomètre indique un vide suffisant : 15 à 20 mm de mercure,

on commence la distillation qui s'effectue
comme à l'ordinaire.

Avant de démonter l'appareil, pour séparer les
fractions, prendre soin de casser le vide, lente-
ment.

Un vide de 12 à 15^{mm} de mercure, abaisse le
point d'ébullition d'une centaine de
degrés.

7- Sulfonation du benzène, du naphthalène et de la phénylamine (aniline)

(séances des 18 et 28 février 1939)

I- Principes de la sulfonation.

- La sulfonation d'un produit organique a pour but d'introduire un groupe SO_3H ou groupe sulfonique à la place d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone. Cette réaction réussit particulièrement bien dans la série aromatique que nous envisagerons uniquement dans tout ce qui suit.

Les méthodes directes de sulfonation consistent à traiter le produit par l'acide sulfurique dans des conditions de température et de concentration convenables.

À la place d'acide SO_4H_2 , on utilise parfois la chlorhydrique sulfurique SO_3HCl , anhydride mixte d' ClH et de SO_4H_2 .

En utilisant un acide riche en anhydride SO_3 on dilue et en élevant la température, on arrive souvent à substituer plusieurs atomes d'H par autant de groupes SO_3H et on obtient des acides: di- tri- et polysulfoniques.

La réaction directe de sulfonation s'exprime par la formule:

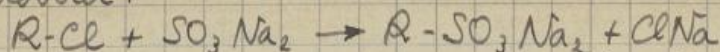
$$\text{R-H} + \text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{R-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$$

L'eau formée dans la réaction dilue l'acide résiduaire et lorsque cette dilution atteint une certaine limite, la réaction s'arrête.

Pour obtenir une sulfonation totale, il faut un grand excès d'acide SO_4H_2 , ou il faut éliminer l'eau.

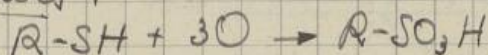
- Les méthodes indirectes sont de deux sortes: certains dérivés chlorés où le Cl est mobile, se laissent facilement transformer en dérivés sulfonés, par traite-

ment avec une solution de sulfite neutre, d'après le schéma :



Le bisulfite agit sur certains dérivés nitrés en les réduisant et les sulfonant simultanément.

Une autre méthode d'intérêt purement théorique consiste à oxyder les mercaptans ou thiophénols :



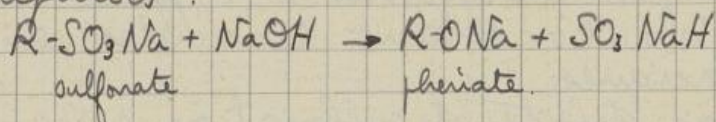
II. Propriétés des dérivés sulfoniques.

Les acides sulfoniques sont des corps blancs, généralement très solubles dans l'eau.

Ils donnent des sels métalliques et leurs sels alcalins ou alcalino-terreux sont souvent peu solubles dans l'eau froide, ce qui permet de les isoler facilement.

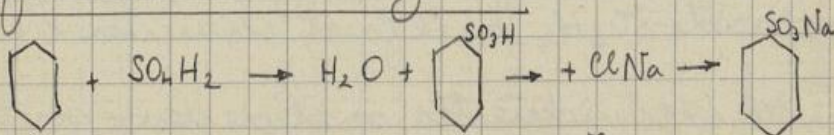
Le groupe sulfonique est facilement éliminé par ébullition (avec ou sans pression) avec de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu, et il régénère le carbure.

Les sulfonates fondus avec de la soude caustique donnent facilement naissance aux phénols et naphéols :



- Applications :

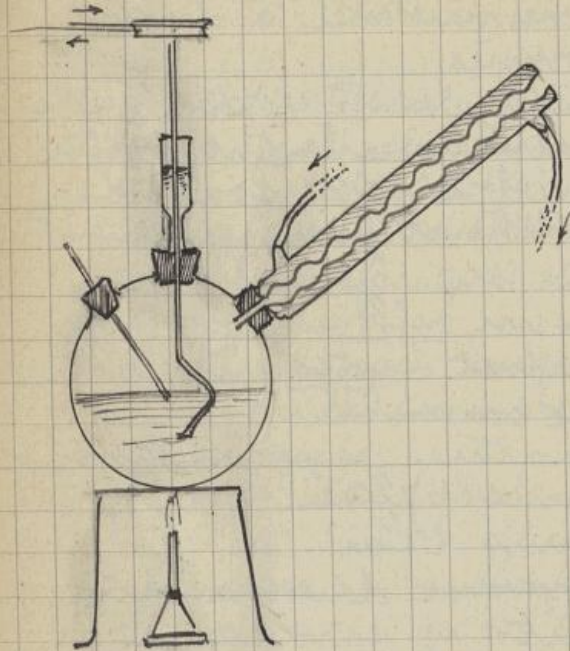
III. Sulfonation du benzène.



Le benzène se sulfone facilement par l'acide SO_3H_2 à 66°C , mais la réaction s'arrête dès

que la concentration du SO_3H_2 atteint 66%. Pour sulfoner tout le benzène on emploie un grand excès de SO_3H_2 , d'autre part, on utilise tout l'acide sulfurique, on entraîne l'eau avec des vapeurs de benzène.

A un ballon d'un litre à deux tubulures, on adapte



un agitateur à joint de mercure, un réfrigérant à reflux et un thermomètre.

Charge :

380 gr. SO_3H_2 à 98-100%, 66% (oléum).

et 140 gr. de benzène.

La température monte à $60-70^\circ\text{C}$. (1)

Lorsque la réaction se ralentit, on fait bouillir jusqu'à disparition du benzène.

On laisse refroidir et verse prudemment dans une solution glacée de sel marin :

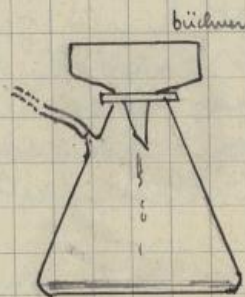
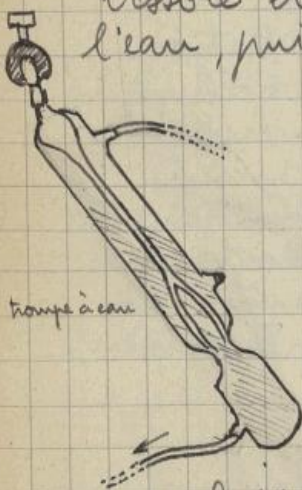
1000 cc d'eau

300 gr. de ClNa .

Le benzène-^{mono}sulfonate de Na précipite peu à peu. On l'essore et le lave avec une solution de ClNa dans l'eau, puis à l'eau. L'essorage se fait dans un filtre à vide :

(voir figure ci-contre).

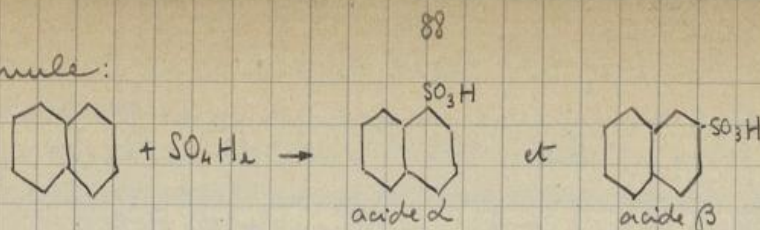
[Rendement obtenu : 123 gr.]



IV. Sulfonation du naphthalène-

- (1) - À défaut de Hg l'ajout de qq. cc. d'acide SO_3H_2 N° -
- Coloration verdâtre, devient rougeâtre vers la fin de la réaction (durée 2 h)

Formule:



La naphthaline peut donner naissance à deux acides monosulfoniques isomères.

En fait il se forme simultanément ces deux acides, mais leur proportion varie avec la température : en dessous de 100° on obtient surtout de l'acide α , vers 150° on obtient principalement l'acide β .

On chauffe vers 160° dans un sulfoneur : 200 g. de naphthaline et on introduit lentement : 400 g. d'acide sulfurique concentré.

On maintient la température jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé dans l'appareil soit entièrement soluble dans l'eau.

On laisse refroidir et transvase dans un vase taré pour peser le produit.

Une moitié est mise de côté et servira à préparer les acides naphthalénésulfoniques (voir g.p.), l'autre moitié est traitée pour isoler le naphthalène sulfonate de Na.

On fait verser le produit dans une solution saturée de sel, soit précipiter l'acide sulfurique par le carbonate de calcium, essorer, laver complètement le précipité.

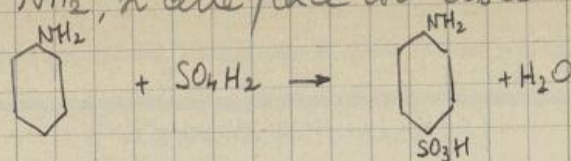
Dans la solution filtrée, on ajoute du carbonate de soude qui transforme les sels de chaux en sels de Na, filtre à nouveau, concentre les solutions et laisse cristalliser par refroidissement.

II. Sulfonation de la phénylamine (aniline).

Les amines aromatiques se sulfonent souvent en

(1) On obtiendra donc l'acide β mononaphthalénésulfonique.

chauffant vers 200° leur sulfate acide au contact de SO
l'air. Le groupe sulfonique se place alors en para du
groupe NH_2 , si cette place est libre :



Dans d'autres cas, on sulfone par l'acide sulfurique concen-
tré ou par la chlorhydrique sulfurique. Enfin, on prépare
également des acides aminosulfoniques par réduction
des acides nitrosulfoniques ou à partir des acides phénols
ou chlorosulfoniques et de NH_3 sous pression.

Acide sulfanilique - On prépare l'acide sulfanilique ou
acide aminobenzène sulfonique 1-2, on mélange
peu à peu :

50^g d'acide sulfurique à 66°Be
et 50^g d'aniline.

La masse s'échauffe fortement⁽¹⁾ et on la verse sur un
plateau en fer qu'on chauffe au bain-d'huile à $200-220^{\circ}$
pendant 2 à 3 heures. La réaction est terminée lorsque tout
le produit se dissout dans la sonde étendue.

On laisse refroidir, concasse la masse et la chauffe au
b.-m. avec une $\frac{1}{2}$ molaire de soude caustique solide
(sat 20°) et de l'eau (1000°). Chauffer.

Après dissolution (vérifier si le bain est bien alcalin [toume-
sol]), on filtre, on concentre la solution⁽²⁾.

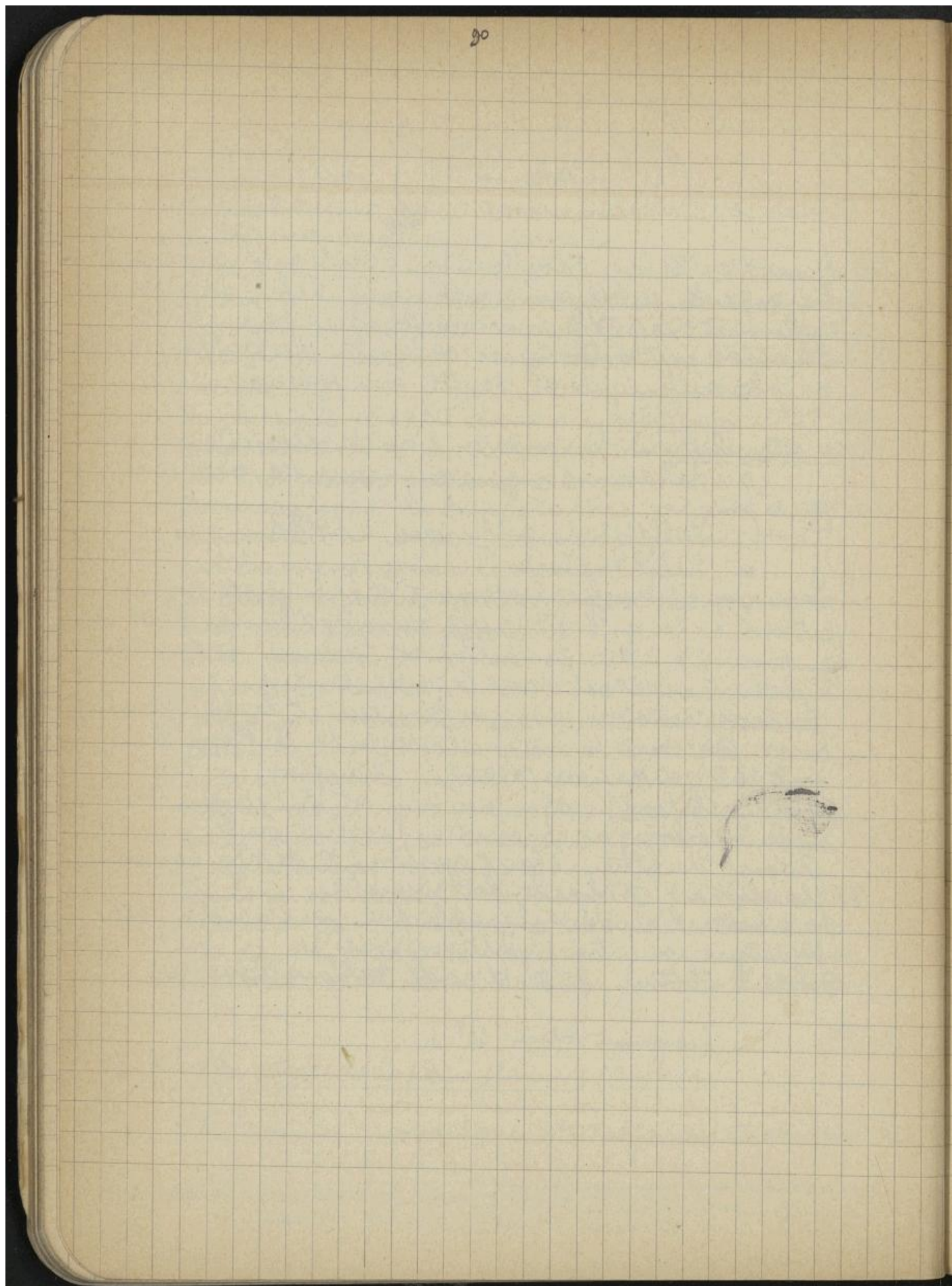
Avant de filtrer il faut ajouter 2^g de noir animal,
la solution est alors violet rougeâtre.

Précipiter l'acide sulfanilique par l'acide chlor-
hydrique concentré (ajouter un excès).

On doit obtenir 70^g d'acide sulfanilique sec.

[Rendement obtenu: 53^g.]

(1) en se transformant en une bouillie violacée.
(2) on peut faire bouillir (contraire du benzène sulfonate et du naphthalène sulfonate),
car le bain étant alcalin, le group. SO_3H ne peut disparaître.



8. Chloruration du benzène : chlorobenzène et chlorure de benzylidène - Préparation de l'aldéhyde benzoinique à partir du chlorure de benzylidène.

(Séance du 11 Février 1939)

I. Chloruration des carbures.

- Le chlore gazeux sec agit à froid sur les carbures aromatiques en donnant des composés d'addition instables, qui perdent à chaud de l'acide chlorhydrique et donnent des produits de substitution.

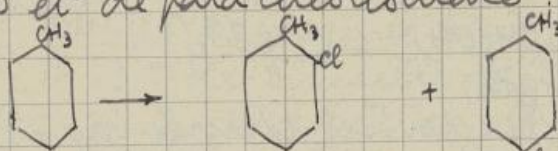
Si on ajoute un catalyseur, on obtient directement des produits de substitution.

L'iode, les sels de Fe, d'Al, de Th, etc., présentent une grande activité catalytique.

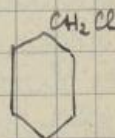
- Lorsqu'un carbure possède une chaîne latérale, le chlore peut s'introduire :

- soit dans la chaîne ; soit dans le noyau ;
- soit dans les deux.

Ainsi, à froid, le toluène, donne un mélange d'ortho et de para chlorotoluène :



alors qu'à l'ébullition on a du chlorure de benzyle :



- Le phosphore et le soufre orientent le chlore vers la chaîne latérale. La lumière semble également avoir une action dans ce sens.

- L'introduction du chlore dans les corps organiques peut s'effectuer par d'autres voies, dont la principale est la réaction de Sandmeyer :

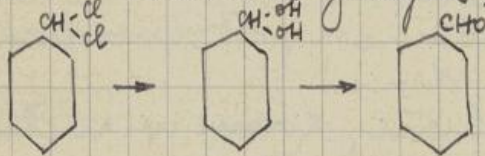
Un groupement NH_2 est diazoté et traité par le

chlore cuivreux: le groupement NH_2 est alors remplacé par Cl .

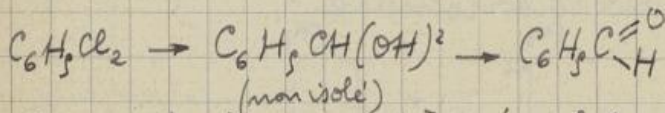
- Les dérivés chlorés présentent un double intérêt: d'une part, il suffit parfois de l'introduction d'un ou de plusieurs atomes de chlore pour modifier nettement les propriétés ou la nuance, des colorants (c'est le cas pour les dérivés o-chlorés du triphénylméthane, pour certains dérivés de l'indigo, etc.,) D'autre part ce sont de précieux agents de synthèse.

- Dérivés chlorés dans le noyau et dérivés chlorés dans la chaîne.

Il convient de noter ici la différence considérable qui sépare les dérivés chlorés dans le noyau et les dérivés chlorés dans la chaîne: ces derniers sont très instables et le chlore y est facilement remplaçable par des groupements OH ou d'autres groupes, on obtient ainsi:



l'aldéhyde benzoïque, apartir du chlorure de benzylidène.



- Au contraire, les dérivés chlorés dans le noyau présentent une grande stabilité.

Le chlorobenzène n'est hydrolysé par l'eau qu'à très haute température et sous de fortes pressions.

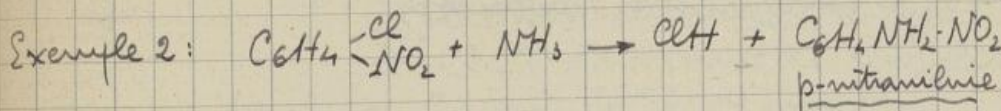
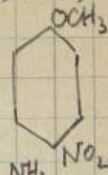
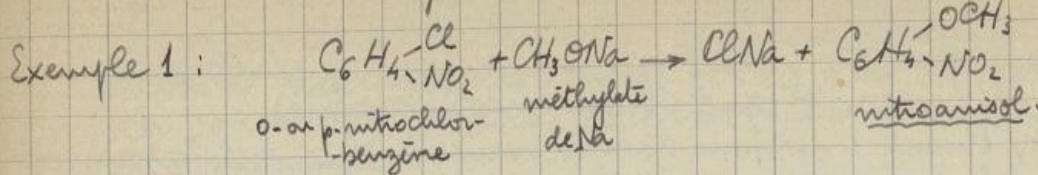
Mais on arrive à augmenter la mobilité du chlore fixé au noyau en introduisant des groupes substituants, dits "négatif" tels que: NO_2 , SO_3H , CHO .

en position ortho ou para du chlore.

Dans ces conditions, les dérivés chlorés peuvent donner naissance à des composés très importants.

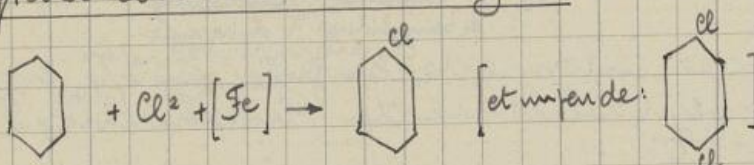
par condensation, avec :

- l'ammoniaque, des amines, des alcoolates, etc.



- Applications -

II - Préparation du chlorobenzène -



On chlorure le benzène en présence de 1 à 2% de fer en limaille et à température ordinaire.

Pour réduire la proportion de dérivé dichloré, on introduit seulement 60% de la quantité théorique de chlore et on fractionne ensuite le produit.

Dans un ballon de 1 litre, à 2 tubulures, on introduit :

150 gr. de benzène sec

2 gr. de limaille de fer.

L'une des tubulures porte un thermomètre, l'autre un tube à dégagement qui se rend dans des absorbeurs à eau et à potasse. (voir fig. p. 94)

Le tube central qui sert à introduire le chlore est terminé par une cloche percée de trous pour diriger le chlore.

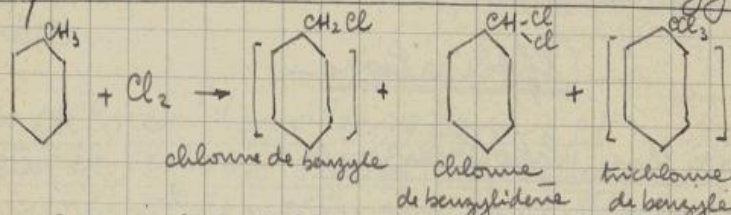
On tare le ballon avec ses accessoires et on fait passer le chlore en refroidissant jusqu'à augmentation de poids de 40 à 45 gr.

On décante le fer et distille avec une colonne sans laver le produit. On retient au premier tour :

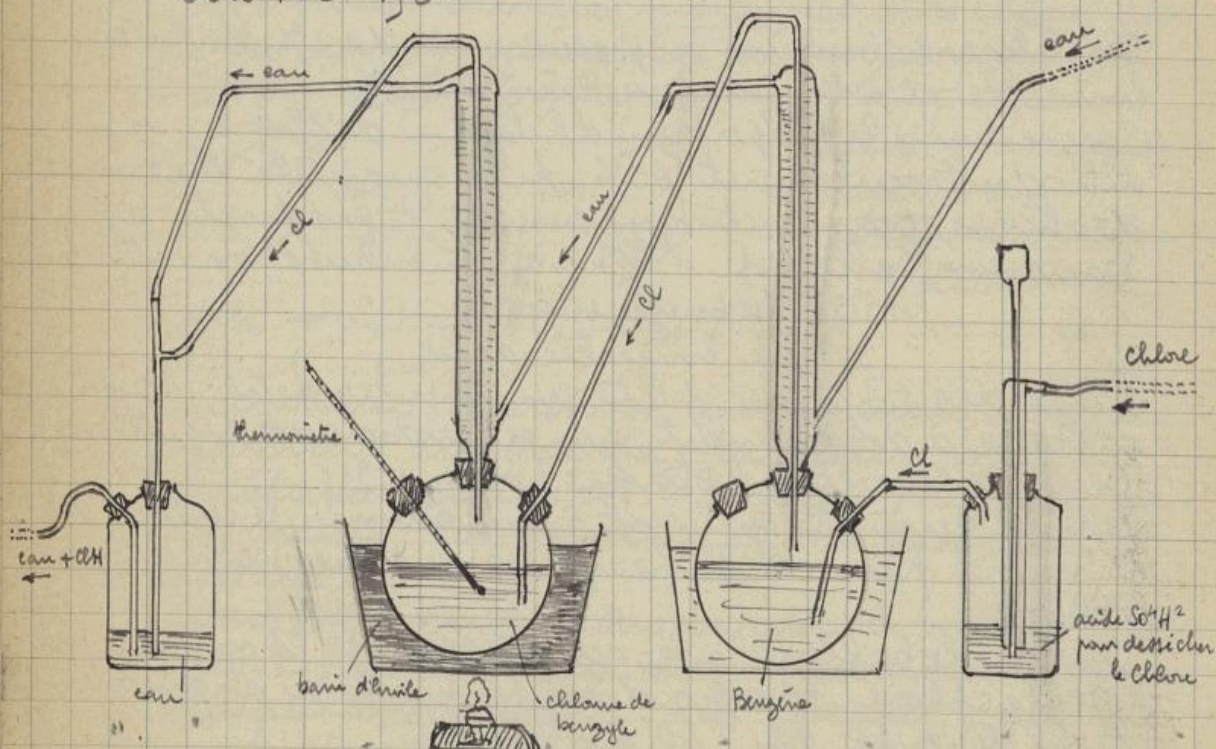
pe. = 81 à 120°: 70 gr. de "tête", benzène et chlorobenzène
 pe. = 126 à 133°: 100 gr. de chlorobenzène
 pe. = 133 à 180°: 30 gr. de mélange de dichlorobenzène et de chlorobenzène.

- Nota: Habituellement, on prépare dans le même temps: le chlorobenzène et le chlorure de benzylidène (V. ci après et fig.)

III. Préparation du chlorure de benzylidène



On chlorure le chlorure de benzyle à 50% en présence du pentachlorure de phosphore PCl_5 et vers 140-150°.



On chauffe vers 140° dans un appareil analogue au précédent:

420 g. de chlorure de benzyle ($p_e = 178-182^\circ$)

2 g. de phosphore blanc.

On introduit rapidement le chlore jusqu'à ce que le produit présente une densité de 23 à 24° Bé. (à 15°C)

On soumet le produit à la distillation dans le vide et on recueille :

220 g. de chlorure de benzyle

et 220 g. de chlorure de benzylidène.

$p_e = 93/106^\circ\text{C}$ sous 24 mm de pression.

Rendement : $\approx 82\%$ de la théorie.

[Résultats obtenus (150 g. benzène + 33 g. de chlore) :

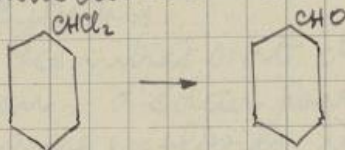
107 g. benzène

chlorobenzène

67 g. chlorobenzène

9 g. résidu]

IV. Préparation de l'aldéhyde benzoïque - (à partir du chlorure de benzylidène)



On introduit goutte à goutte :

134 g. de chlorure de benzylidène, dans

536 g. d'acide sulfurique, agité énergique-

ment et en faisant passer un courant de gaz CO_2 pour éviter l'oxydation.

Après l'introduction, on agite encore pendant 1^h et verse sur :

800 g. de glace

200 g. d'eau

On entraîne l'aldéhyde à la vapeur, et rectifie.

On obtient 60 g. d'aldéhyde benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

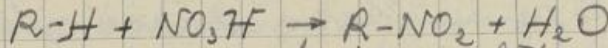
($p_e = 175-179^\circ\text{C}$)

9- Nitration du benzène - Nitration et dinitration du chlorobenzène - Nitration de l'acide β naphthalène sulfonique.

(Séance du 25 Février 1939)

I. Principe de la nitration -

L'acide nitrique réagit à froid sur les carbures aromatiques en donnant naissance à des dérivés nitrés, par substitution d'un groupe NO_2 à un H du noyau :



On obtient une réaction complète en absorbant l'eau, soit par l'acide sulfurique, soit par l'anhydride acétique.

En élevant un peu la température, ou en utilisant des acides nitriques concentrés on obtient des dérivés polynitrés.

Les dérivés nitrés sont des corps jaunes insolubles dans l'eau, d'odeur particulière. A côté de leur intérêt comme explosifs, ils servent à préparer les amines par réduction (voir 10).

- Applications -

II - Nitration du benzène -

Dans un ballon, refroidi par un mélange d'eau et de glace, et muni d'une violente agitation, on introduit :

100 g. de benzène

et peu à peu un mélange froid de :

119 g. d'acide nitrique à 48° Be.

dans 180 g. d'acide sulfurique à 66° Be.

Il ne faut pas laisser la température s'élever au dessus de 40°C . On opère dans un ballon muni d'une agitation, et plongé dans une capsule contenant un mélange réfrigérant (eau et glace).

Laisser 2 heures.

La réaction est terminée lorsqu'une goutte du produit tombant dans l'eau froide, ou déposée sur la glace, cristallise aussitôt.

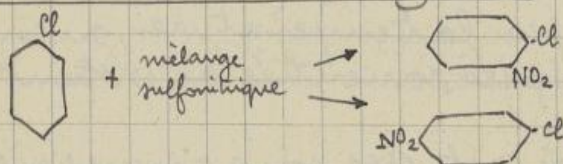
Décarter en versant dans le tube de l'eau froide, puis le nitrobenzène. Laver une 2^e fois.

Le nitrobenzène obtenu est de couleur ambrée et légèrement odorant. Il n'est pas pur.

[Rendement obtenu : 139 g.]

On le purifie par distillation dans le vide. $P_v = 95^{\circ}\text{C}$.

III - Nitration du chlorobenzène -



On prend 112 g (1 molécule) de chlorobenzène que l'on place dans un ballon muni d'une agitation, et l'on introduit goutte à goutte un mélange de :

102 g. acide NO_3H à 40°Be

dans 230 g. acide SO_3H_2 ordinaire

On maintient la température au dessous de 50°C . (refrigération par eau et glace) ⁽¹⁾ puis on chauffe à 55°C pendant 2 heures à 3 heures. jusqu'à ce qu'une goutte, mise sur la glace, cristallise.

On siphonne.

On décante : verser d'abord de l'eau bouillante, puis le nitrochlorobenzène qui surnage, le liquide inférieur est l'acide résiduaire que l'on décante. Laver jusqu'à neutralité.

On doit obtenir : 133 g, soit 85%.

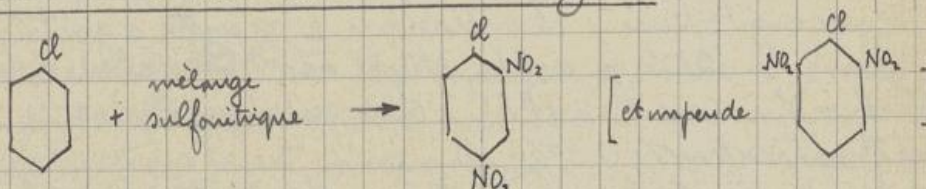
(1) - Lorsque la température tombera il faut enlever le réfrigérant, pour éviter une cristallisation du ballon.

On prélèvera quelques grammes de l'huile que l'on refroidira dans la glace. Le dérivé p-nitrochlorobenzène cristallise.

L'huile restante est un mélange d'O. et de p-nitrochlorobenzène.

[Rendement obtenu: 135%].

IV. Dinitration du chlorobenzène.



Le mélange obtenu précédemment (133 g O. et p-nitrochlorobenzène) bien décanté, est fondu, puis introduit dans un ballon muni d'un agitateur, et chauffé au b. m.

Ds le ballon on a placé:

95 g de NO_3Na sec et broyé

et 400 g acide SO_4H_2

On chauffe à 60-70°C et introduit alors le mélange d'O. et p-nitrochlorobenzène fondu. Lorsque tout est introduit on chauffe vers 90-95° pendant 4 heures. Il y a dégagement de vapeurs nitreuses, le mélange prend une teinte brun rouge, puis peu à peu, jaune pâle.

On coule dans l'eau froide. On lave ensuite jusqu'à neutralité. Le précipité se fait lentement.

Essorer ou le filtrer à vide. Broyer le produit sec.

Celui-ci doit fondre à 46-47°C.

Rendement: 189g-188g.

[Rendement obtenu: 143% (pures)].

Remarque: Les dérivés mono- et dinitrés du chlorobenzène sont très toxiques. Ils ont l'inconvénient de donner, surtout en solution, de l'eczéma et des démangeaisons insupportables. Il faudra donc travailler très soigneusement, éviter de répandre ces

produits sur la table, le matériel et les torchons.

V. Nitration de l'acide β naphthalène sulfonique -

Le β naphthalène sulfonate obtenu précédemment (voir: 7, IV, p. 87) est empâté dans 600 g. acide SO_3H_2 à 66° Be.

Chauffer vers 55°C pour dissoudre.

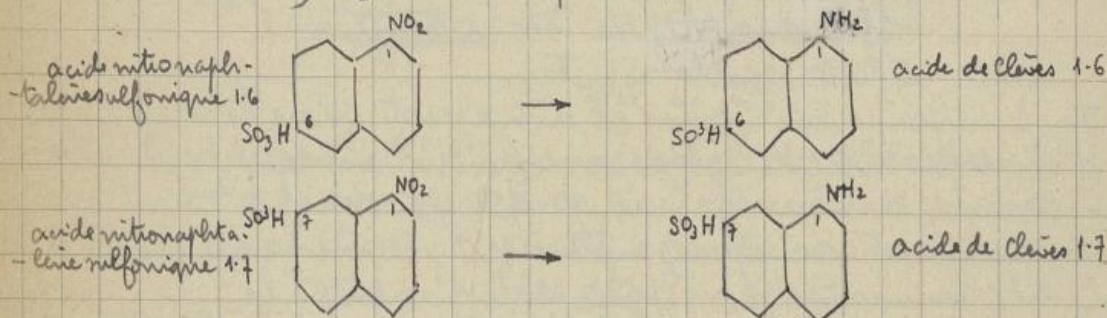
Placer ensuite dans un bœcher ou dans un ballon avec agitation, et introduire goutte à goutte:

206 g. acide NO_3H à 48° Be (acide à 60%)

Refroidir vers 10 à 15°C, dès que quelques cc. ont été introduits.

La durée de la nitration doit être de 2^h à 2^h30. On laisse reposer pendant 12 heures et verse dans 2 litres d'eau.

Cette solution servira à préparer les acides naphtylamine sulfoniques 1-6 et 1-7 (acide de Clèves) [voir: 10, III, p. 102] :



10 - Réduction du nitrobenzène : aniline - Réduction des acides nitronaphtalène sulfoniques : Acides de Clèves.

(séance du 18 Mars 1939)

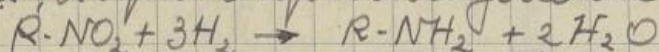
I. Principe de la réduction -

La réduction est la réaction qui se produit entre un composé chimique et l'hydrogène.

La réduction peut comporter la fixation simple d'hydrogène, l'élimination d'oxygène et formation d'eau, ou à la fois :

élimination d'oxygène
et fixation d'hydrogène.

Au point de vue de la chimie des colorants, la réduction la plus importante est celle des dérivés nitrés en amines, d'après l'équation générale :



En fait, il n'est pas possible de réaliser la réduction par l'hydrogène gazeux, sauf dans des conditions spéciales et en présence de catalyseurs.

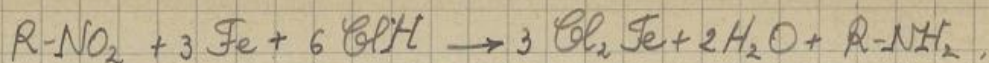
On utilise l'hydrogène à l'état naissant tel qu'il se forme lorsqu'on met un métal comme le zinc ou le fer dans l'acide chlorhydrique.

Les réducteurs qu'on emploie le plus souvent dans ces opérations sont :

- le zinc et l'acide CH_3CO_2H ou ClH ou
- le fer, l'étain et l'acide ClH , etc.,

II. Réduction du nitrobenzène : aniline -

On utilise le fer et l'acide ClH , mais on a constaté qu'il est tout à fait inutile d'employer la quantité théorique d'acide déterminée par la formule :



Une quantité très faible d'acide suffit et le fer s'oxyde à l'état d'oxyde magnétique, noir $Cl_2 Fe_3$.

On opère dans un ballon de 1 litre (ou dans un petit sulfoné) à 2 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une bonne agitation à joint de mesure.

On y place :

150 gr. de limaille de fer

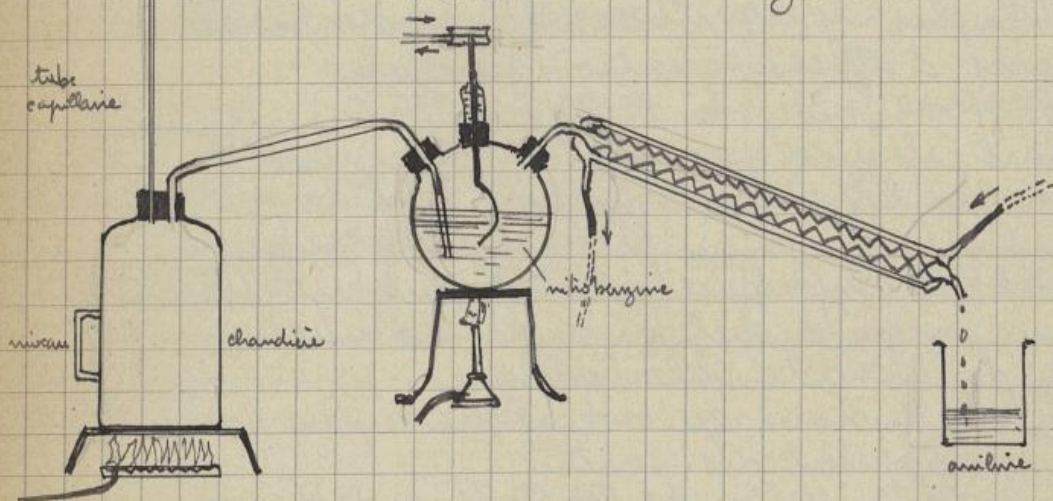
100 cc d'eau

et 20 cc d'acide ClH

Foncé bouilli (10').

Introduire lentement :

125 gr. de nitrobenzène.



On continue le chauffage jusqu'à disparition du nitrobenzène, ce qui se constate de diverses façons :

- disparition de la couleur jaune dans le liquide condensé par le réfrigérant.

- dissolution totale d'une éprouvette dans l'acide ClH étendu.

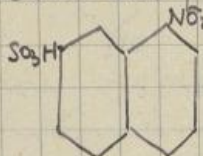
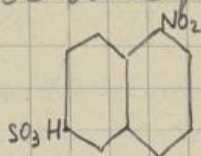
Pour extraire l'aniline, on neutralisera par

environ: 10^{cc} de soude caustique à 40° Bé.
 On entraîne ensuite à la vapeur ^{d'eau} (voir croquis ci-contre)
 [continuer de chauffer le ballon (ou le sulfonateur)].
 Durée: 2 heures environ.
 Le liquide obtenu est ensuite décanté.

III. Réduction des acides nitronaphtalène sulfoniques.

1-6 et 1-7: acides de Clèves.

La solution des acides nitronaphtalène sulfoniques 1-6 et 1-7, obtenue précédemment [voir p. 100]:



[2 litres environ] est traitée par le CO_3Ca pour précipiter l'acide SO_3H_2 :

la solution devient jaune, se gonfle et augmente de volume (verser quelques g. d'alcool isodamylique pour éviter un débordement); bien remuer.

Vérifier la neutralité au tournesol.

Concentrer à 1 litre, après essorage et lavage du SO_3Ca , la solution filtrée.

On chauffe ensuite dans une marmites en fer:

300 g. de limaille de fer
 et 40 g. d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
 500 cc d'eau,

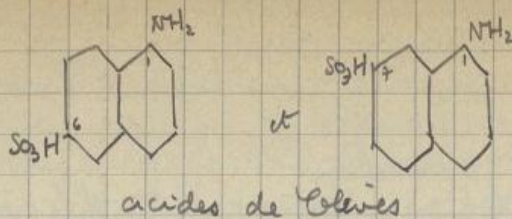
vers 90-95°C,

et on introduit en 3 heures à 4 heures avec un tube à brome la solution de nitronaphtalènesulfonate.

- Lorsque le liquide est décoloré, on neutralise par environ:

40 g. de CO_3Na_2

On filtre à chaud, et concentre pour faire cristalliser les acides de Clèves par addition d'acide ClH :



[Rendement obtenu :]

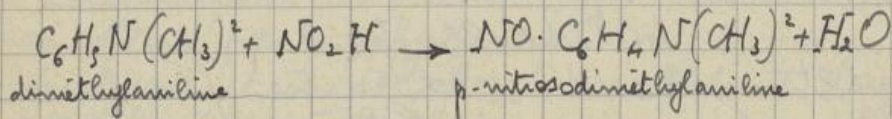
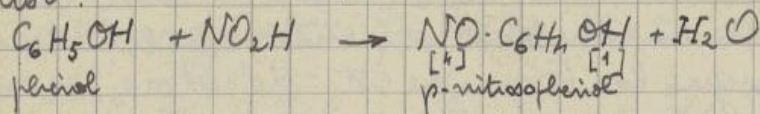
11- Nitrosation de la diméthylaniline Réduction de la nitrosodiméthylaniline

(séance du 4 Mars 1939)

I. Principe de la nitrosation

L'acide nitreux réagit avec les phénols et les amines tertiaires en donnant des composés p-nitrosés, c'est-à-dire des composés où l'H en para de l'OH du phénol ou de l'N de l'amine est remplacé par le groupe nitroso NO.

Ainsi :

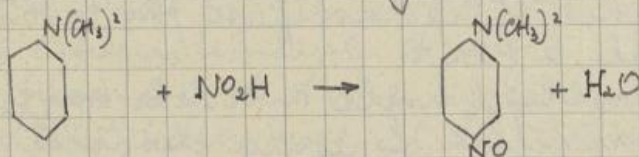


Ces dérivés nitrosés ont présenté un certain intérêt

comme colorants pour mordants (nitroso resorciné, nitro-senaphthol). Actuellement ce sont des produits intermédiaires importants pour la préparation des indamines, azines, etc.

- Applications -

II. Nitrosation de la diméthylaniline -



On mélange dans un ballon ou dans un béclier :

26 gr. de diméthylaniline
100 gr. acide ClH concentré
100 gr. eau glacée

La température tombe à -15°C .

Introduire alors (avec un tube à Brome) goutte à goutte :

10 gr. de nitrite de sodium dissous dans
3 gr. d'eau.

L'extrémité du tube doit plonger sous le liquide. On règle la vitesse de façon qu'à la fin la température soit de $+15^\circ\text{C}$.

La solution se colore en rouge orange. Le chlorhydrate de nitroso diméthylaniline précipite à l'état de cristaux jaunes oranges, qui sont essorés et lavés au filtre à vide avec l'acide ClH.

La réduction du corps obtenu est étudiée ci après.

[Rendement obtenu: 30 gr.]

- III. Réduction de la nitrosodiméthylaniline -

On ajoute lentement :

50 gr. de chlorhydrate de nitroso diméthylaniline

à un mélange refroidi de :

150 cc acide ClH concentré
et 50 g. d'étain (en feuilles)

[Nota: La préparation précédente ayant donné: 30 g. de nitrosodiméthyl-
-aniline, prendre:

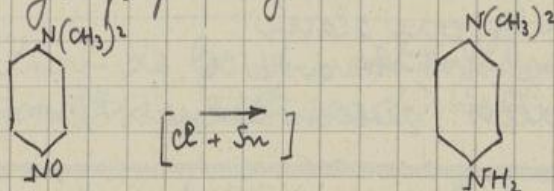
75 cc acide ClH concentré

25 g. étain en feuilles.]

On laisse à froid pendant 24 heures.

Puis on essore les cristaux de chlorostannate qui se sont formés et les décompose par la sonde caustique concentrée, à froid.

On rassemble l'huile avec de la benzine qui est lavée et distillée. Le résidu distillé dans le vide donne des cristaux fondant à 41°C ($P_{\text{e}} = 262^{\circ}\text{C}$), qui se colorent rapidement à l'air: on a de la diméthyle p-phénylène diamine:



[Nota (Labo): Les cristaux de chlorostannate sont recueillis, essorés, dissous dans l'eau; filtrés pour séparer de l'étain. Verser le filtrat dans un tube à décanter, et on rassemble l'huile avec la benzine (laver 1^{re} avant de décanter). Lors du décanter: éliminer d'abord l'eau (partie inférieure du tube); creter et verser le restant du tube sur un filtre. Recueillir l'huile et chauffer au b.-m. (ou distiller) pour éliminer la benzine.]

12- Indophénols et indamines - Azures, oxazures et thiazures - Préparation du Bleu de méthylène.

(Séance du 4 Mars 1939)

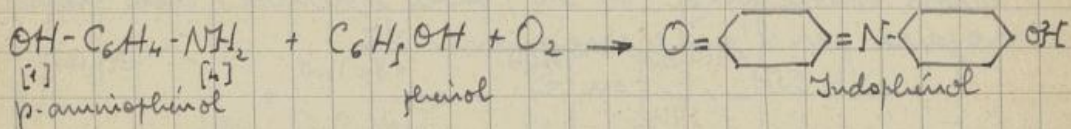
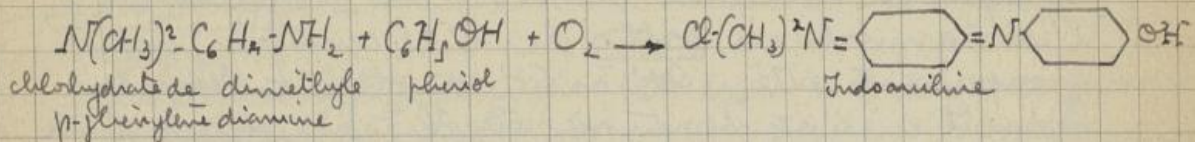
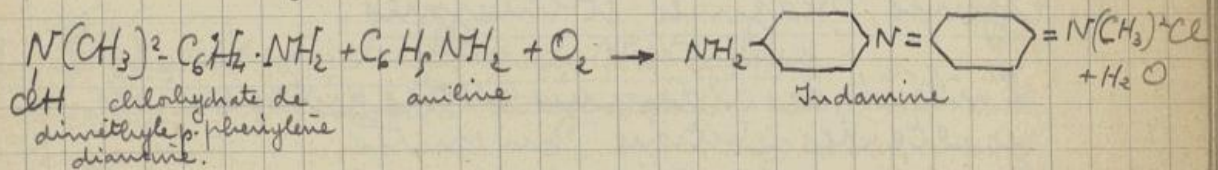
I- Indophénols et indamines -

Lorsqu'on oxyde à froid, en solution acide étendue, un mélange équimoléculaire d'une :

- a - diamine et d'une monoamine,
 - b - d'une p-diamine et d'un phénol,
 - c - d'un p-aminophénol et d'un phénol,
- on obtient des corps très colorés, appelés respectivement :

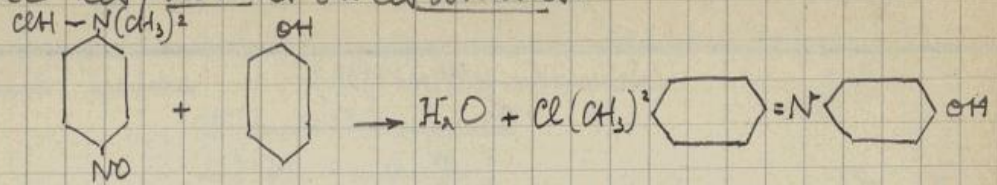
- a - Indamines,
- b - Indoanilines,
- c - Indophénols,

et dont la formation résulte des réactions suivantes :

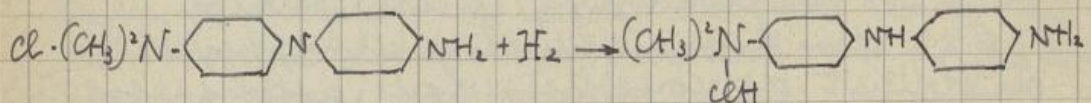


Il résulte de ces formules que la formation des indamines ou indophénols, nécessite l'utilisation d'une diamine dont un -NH₂ au moins n'est pas substitué, et d'un phénol ou d'une amine dont l'H en para du NH₂ ou de l'OH soit libre.

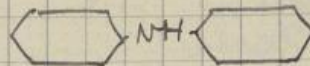
On obtient également des vidamines en condensant les dérivés nitrosés des alcoylamines avec les phénols ou les amines:



Les vidamines et les vidophénols sont des colorants de grande valeur à cause d'une extrême sensibilité aux acides étendus. Ils sont facilement réduits en leuco-dérivés incolores:



qui sont des dérivés de la diphénylamine:

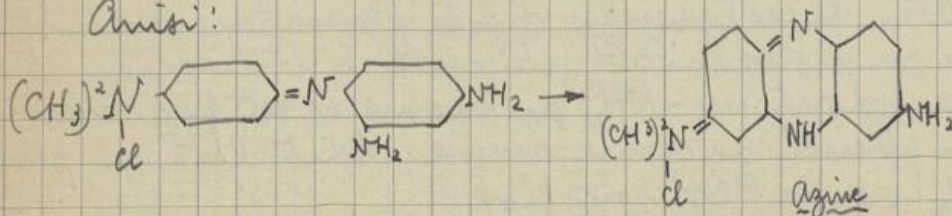


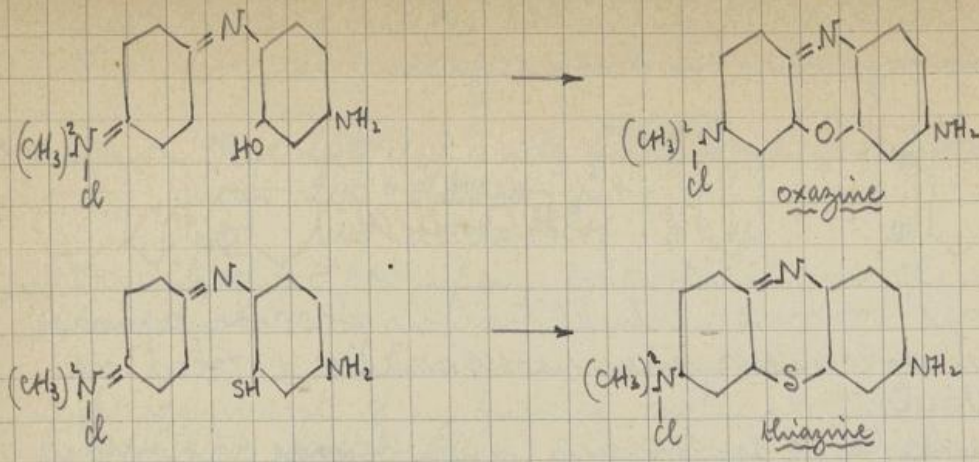
II. Azines, oxazines et thiazines -

L'intérêt des vidamines et des vidophénols résulte des réactions suivantes:

Lorsqu'on introduit dans un des noyaux de l'vidamine en ortho de l'N central, un groupement NH₂, OH ou SH, on obtient des produits qui perdent par ébullition dans l'eau, une molécule d'H₂, avec soudure des deux noyaux par l'intermédiaire de NH₂, O ou S.

Ainsi:





les corps obtenus s'appellent des : azines, oxazines et thiazines. Ce sont des matières colorantes importantes qui ne possèdent aucune sensibilité aux acides.

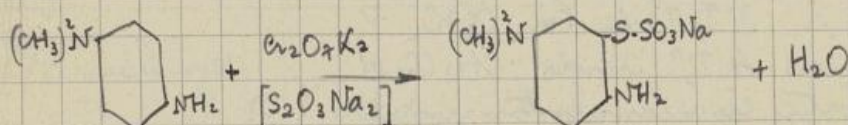
La préparation de ces colorants revient donc à préparer des indamines ou des indophénols substitués en ortho de l'N central indaminique par NH_2 , OH ou SH .

- Application -

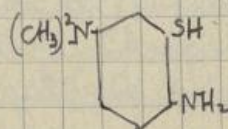
III - Préparation du Bleu de Méthylène (colorant thiazinique)

A - Principe -

La diméthyl *p*-phénylènediamine oxydée en présence d'hyposulfite de Na, forme un acide thiosulfonique :

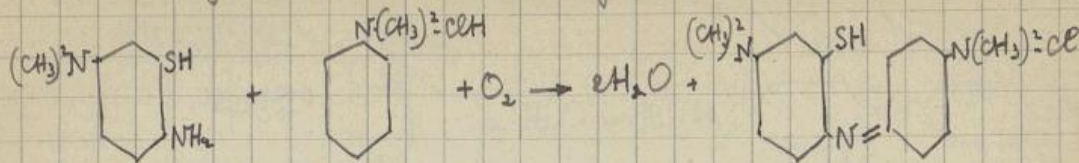


cet acide thiosulfonique est facilement réduit en mercaptan :

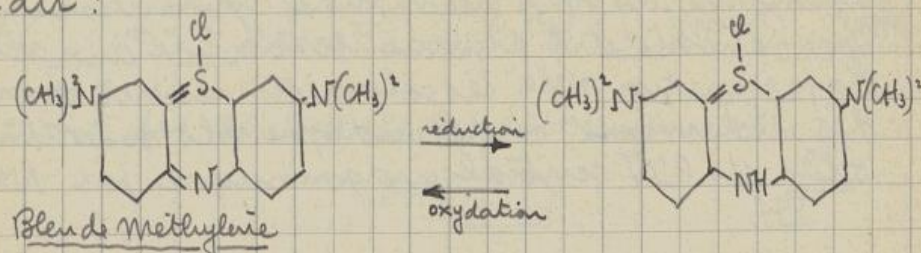


On soumet ce mercaptan, à la réaction de formation

des diamines, en l'oxydant au contact de chlorhydrate de diméthylaniline :



Ce corps soumis à l'ébullition, en solution aqueuse, perd de l'hydrogène en donnant le Bleu de Méthylène ; en réalité, l'hydrogène ne se dégage pas, mais réduit le colorant en leuco-dérivé qui s'oxyde à l'air :



B. Préparation -

1. À partir de la diméthyl-p-phénylène diamine.

- Dans une solution neutre de :

10 g de diméthyl-p-phénylène diamine,
(préparée précédemment [v.p. 105]),
dans 100 cc d'eau,

on introduit lentement à froid, une solution de :

58.5 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

dans 4.5 g d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

2)
acide
thiosulfonique

On ajoute en remuant :

22 g hyposulfite de Na

et 27 g sulfate d'Al, en solution concentrée.

Les cristaux se liquéfient et en refroidissant à 0°C, l'acide diaminodiméthylaniline thiosulfonique, se précipite.

On dissout les cristaux dans la soude étendue

et les précipite par l'acide acétique.

Finalement, on fait cristalliser dans l'eau bouillante.

— On dissout :

10 gr. de l'acide sulfurique précédent,
dans 200 cc d'eau

et 9 gr. acide ClH ($\Delta 1, 18$)

b)
Mercapton

On introduit peu à peu, en évitant une élévation de température :

18 gr. de zinc en poudre, on pousse, jusqu'à dégagement d'hydrogène, au lieu d' H_2S .

On filtre, fait bouillir, pour enlever H_2S , refroidit et neutralise par la soude.

On précipite par l'acétate de Na, le sel double de Zn

— Finis :

10 gr. de ce sel sont dissous avec

6 gr. de diméthylaminie,

dans 16 gr. d'acide ClH ($\Delta 1, 18$).

et 400 cc d'eau.

c)

Indamine

On ajoute de l'acétate de Na jusqu'à trouble permanent, reüssont avec un peu d'acide acétique et refroidit à 0°C.

On oxyde avec : 10 gr. de bichromate de K

dans 100 cc. d'eau. On sépare le produit vert qui se précipite.

— On reüssont ce produit dans l'eau, fait bouillir et précipite par : $NaCl + Cl_2 Zn$.

d)
colorant

2 - A partir de la diméthylaminie - (en une seule phase)

— On mélange :

12 gr. de diméthylaminie

40 gr. de glace

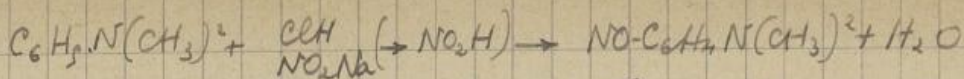
72 cc acide ClH ordinaire

On ajoute par un tube plongeant :

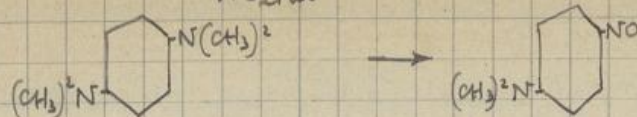
7 gr. de $NO_2 Na$, dissous

dans 20 cc d'eau.

La coloration devient rouge orangée.



Nitrosation

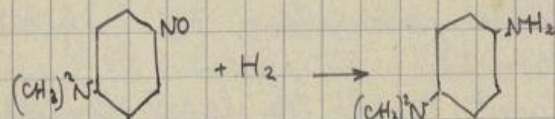


— On ajoute ensuite prudemment (réaction violente)
28 g. de zinc en poudre

Le liquide se décolore presque complètement.

Filtrer. Le filtrat ne doit plus contenir d'acide ClH .

Réduction



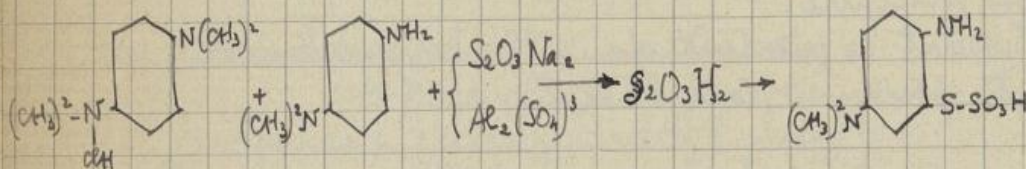
— On étend à 100 cc avec de l'eau (coloration violette)
puis on introduit une 2^e molécule de diméthylamini-
line (par son chlorhydrate):

12 g. diméthylaminiline, exactement
neutralisée par l'acide ClH (10 g. environ)

Ce mélange doit être neutre au papier Ronge Longo

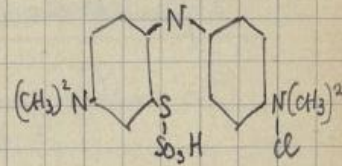
— On introduit alors:

25 g. hyposulfite de Na
et 30 g. de sulfate d'Al
dans 80 cc d'eau:



— On oxyde le mélange obtenu, par:

25 g. de bichromate de K,
et fait bouillir 2 heures (ajouter un
peu d'eau, si la solution s'épaissit) →



— Ensuite on ajoute:

30 cc d'acide SO_3H_2 dilué de 2 fois son volume
d'eau.

Le leuco est finalement oxydé par:

8 g. de chromate neutre de Na,
et on précipite par:

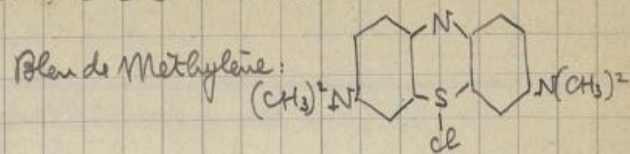
200 g. de chlorure de sodium.

On essore - Redissout dans l'eau et reprecipite par:

200 g. de chlorure de sodium.

Essorer - Lecher.

Blanc de Méthylène:

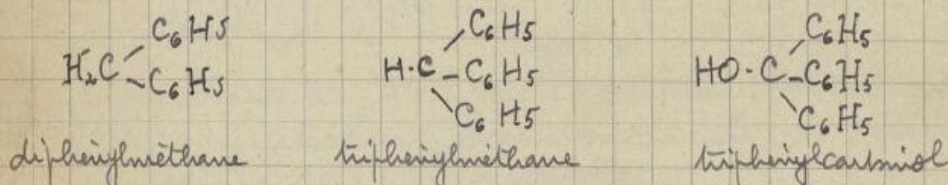


13 - Colorants dérivés du triphénylméthane

Préparation: du Vert malachite, du Violet cristallisé, de la fluorescéine.

(séance du 11 Mars 1939)

Les matières colorantes dérivées du di- ou du triphénylméthane sont les dérivés p-hydroxylés ou p-aminés des sels de triphénylcarbinol:



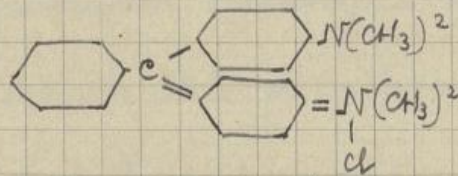
En fait, la préparation de ces corps ne se fait jamais à partir du diphenylméthane ou du triphénylméthane.

On part de dérivés aminés ou hydroxylés du benzène ou de ses homologues et par la condensation de 2 ou 3 de ces noyaux, on arrive aux colorants du di- ou du triphénylméthane.

I - Préparation du Vert malachite.

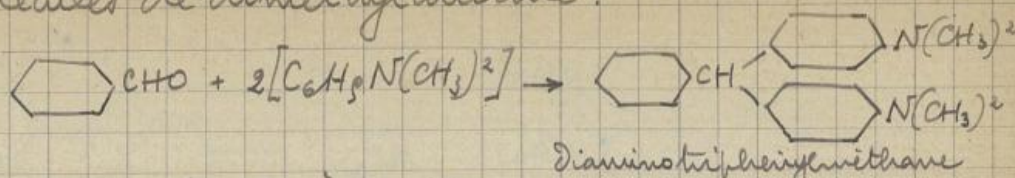
1. Synèse -

Le Vert malachite est un sel de tétraméthylédiaminotriphénylcarbinol:



On prépare le leuco-dérivé (base) du Vert malachite en condensant la benzaldéhyde avec 2

molécules de diméthylaniline :



Le diaminotriphénylméthane est oxydé par le peroxyde de plomb O_2Pb en carbosol qui est transformé en colorant par un acide quelconque.

2. Leuco-base.

On chauffe au bain-marie pendant 4 heures :
50 g. de diméthylaniline
et 20 g. de benzaldéhyde, additionné
de 20 g. de chlorure de zinc fondu (fais fondre, refroidir et pulvériser).

On entraîne à la vapeur d'eau les excès de benzaldéhyde et de diméthylaniline.

La leuco-base formée a une forme résineuse et adhère aux parois; lave plusieurs fois (sur filtre à vide).

Puis on dissout dans l'alcool éthylique, en chauffant au bain-marie. On filtre à chaud et laisse reposer une nuit (12 heures).

La base ne doit pas se déposer en huile. Si cela se produit, on ajoute un peu d'alcool et réchauffe pour dissoudre le tout.

On filtre les cristaux sur filtre à vide, essore et lave plusieurs fois.

3. Oxydation -

On dissout :

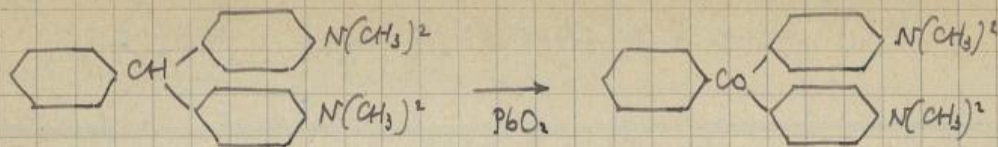
14 g. 7.4 de leuco-base sèche
dans 17,7.6 Acide ClH de $\Delta = 1,095$ (obtenus en mélangeant
8 g. 8 acide ClH concentré avec 8 g. 8 d'eau).
On étend ensuite avec 1150 cc d'eau.

Ajoute :

144 g. acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\Delta = 1,09$)

Refroidir vers 0°C à $+3^\circ\text{C}$, et agiter en agitant violemment :

une pâte fraîche de: 11 g. 4 de peroxyde de Pb.



il se produit une coloration intense vert bleu foncé à effet métallique.

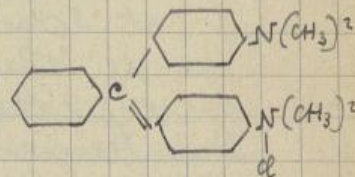
Laisser environ reposer 10', puis introduire:

14 g. 4 de SO_2Na_2 cristallisé

dans 80 cc d'eau.

filtrer le sulfate de Pb.

Enfin, on introduit une solution saturée de chlorure de Na jusqu'à précipitation totale du colorant →



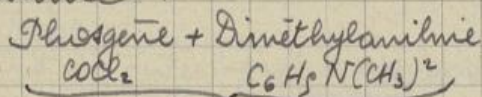
II - Préparation du Violet cristallisé -

1 - Principe -

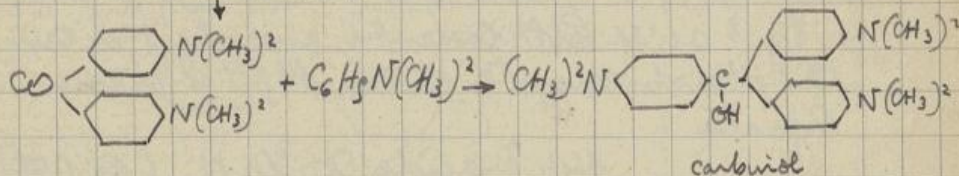
On peut préparer le Violet cristallisé ou chlorhydrate d'hexaméthylthiambutriphénylméthane de 2 façons différentes:

- I^{ère} méthode :

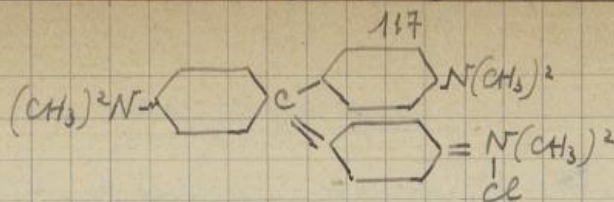
On condense la cétone de Michler avec la diméthylaniline:



↓
Cétone de Michler

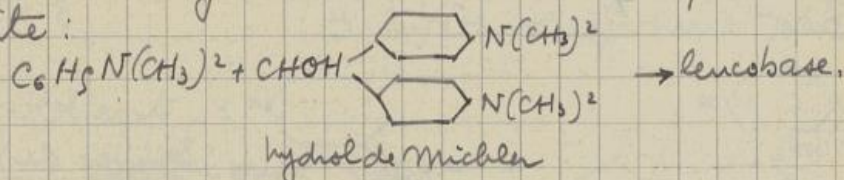


Le carbinol traité par l'acide CH_3COOH (éthérification de l'hydroxyle) donne le Violet cristallisé:



- II^e méthode :

On condense la diméthylaniline avec l'hydrol de Michler et oxyde la leucobase comme pour le Vert mala-chrite :



2- Préparation à partir de la cétone de Michler (I^{re} méthode)

On chauffe dans un ballon, au b. m. pendant 5^{heures} :

25 gr. de diméthylaniline

10 gr. de cétone de Michler

10 gr. d'oxychlorure de phosphore ⁽¹⁾

Puis au bout de ce temps, on introduit un peu d'eau, et neutralise par :

10 cc de soude caustique à 40° Be

On entraîne à la vapeur d'eau, l'excès de diméthylaniline. (1/2 heure environ)

Enfin, on filtre et essore le carboniol. On le dissout dans

1000 cc d'eau contenant

5 gr. d'acide ClH concentré

on fait bouillir et filtre bouillant.

Le résidu est épuisé à nouveau par l'acide ClH étendu, bouillant.

Les filtrats réunis sont agités avec du Chlorure de Na pulvérisé jusqu'à précipitation du colorant.

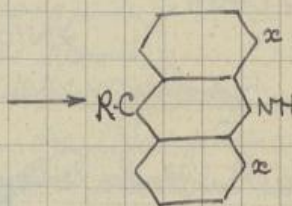
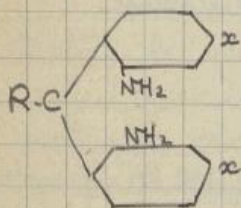
On peut recristalliser le produit dans très peu d'eau chaude.

(1) - Toxique.

III. Dérivés de l'acridine et de la pyrone.

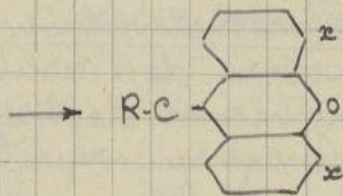
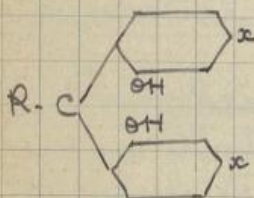
Lorsque dans les dérivés du di- ou du trifénylméthane, on introduit en ortho du carbone central : 2 substituants : NH ou OH , on peut provoquer facilement la formation d'un nouveau noyau par élimination d'eau ou d'ammoniaque.

C'est ainsi qu'on obtient :



Dérivés de l'acridine

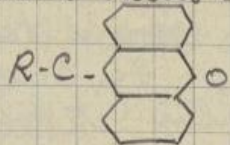
et



Dérivés de la pyrone

IV. Groupe des phtalènes.

mais si de plus, on introduit dans le dernier noyau R, un groupe CO_2H :



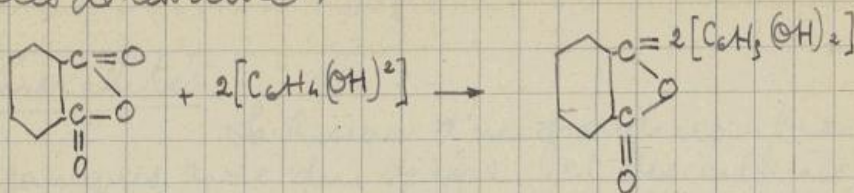
on arrive aux phtalènes qui ainsi sont rattachés au trifénylméthane.

Les phtalènes, en réalité, ne s'obtiennent pas par les méthodes utilisées dans la préparation des dérivés du trifénylméthane.

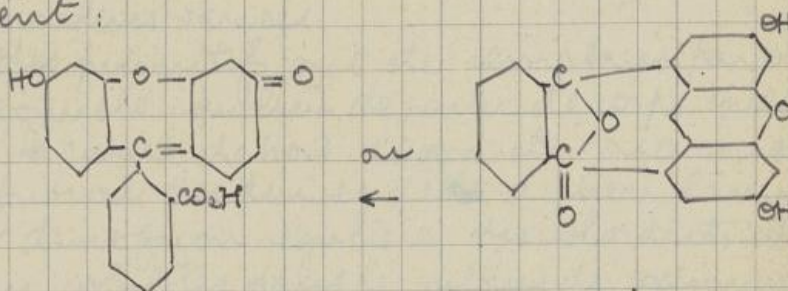
On les obtient généralement à partir de l'anhydride phtalique.

Préparation de la fluorescéine

C'est la phthaléine dérivée de la résorciné. On l'obtient en condensant l'anhydride phthalique avec 2 molécules de résorciné :



on obtient :



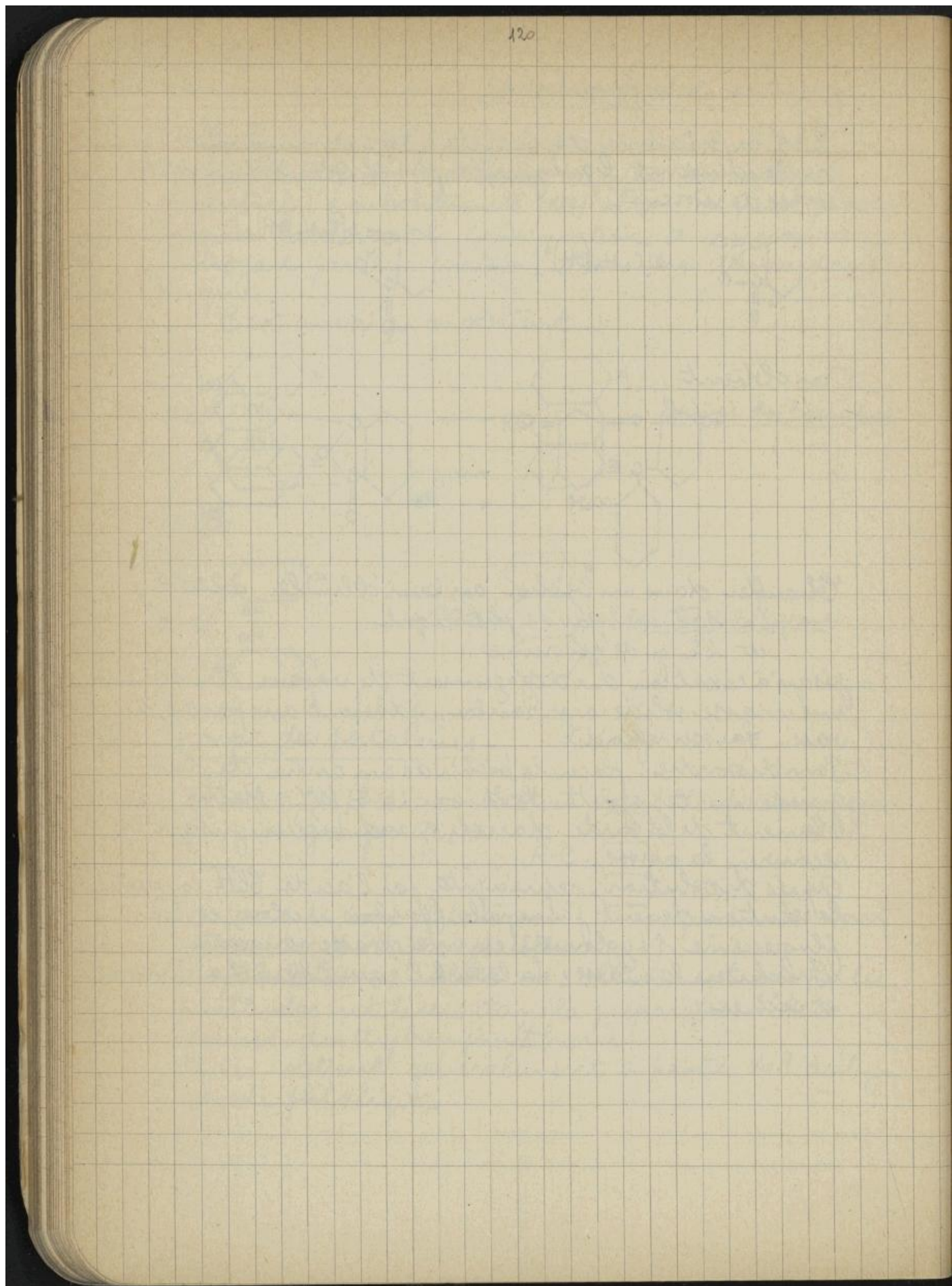
Chauffer dans un bécicot au bain d'huile, à 200°C ;
15 g. anhydride phthalique
et 22 g. de résorciné.

jusqu'à cessation du dégagement de vapeur. On obtient une masse solide rouge sombre, adhérent aux parois du vase. Laisser refroidir.

Pour dissoudre : placer le bécicot dans un autre de plus grande capacité, ajouter de la soude à 10%. Mettre également de la soude dans le grand bécicot, jusqu'à recouvrir la masse.

Après dissolution, reprecipiter par l'acide ClH concentré : la solution devient jaune pâle (parfois incolore) et la fluorescéine s'agglomère en une masse rougeâtre.

Filtrer la masse. La laver à l'eau chaude. Essorer et sécher.



14- Colorants sulfures - Préparation du Noir au soufre I.

(Révision du 28 Mars 1939)

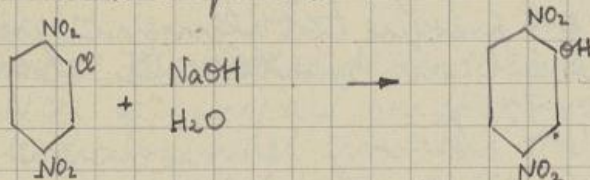
1- Généralités -

La fusion d'un grand nombre de corps organiques avec du soufre et des sulfures alcalins conduit à des matières colorantes insolubles dans l'eau, de couleurs variées.

Les procédés primitifs ont été remplacés par d'autres plus rationnels : au lieu de partir de corps quelconques comme la sauge de bois, le son, etc., on a constaté que par fusion des dérivés de la diphenylamine, on obtient d'une façon régulière des colorants insolubles dans l'eau, solubles dans le sulfure de sodium et teignant ainsi le coton directement.

Un colorant important est le colorant noir obtenu de la manière suivante :

Le dinitrochlorobenzène 1-4-2 est traité par la soude aqueuse à l'ébullition, et facilement hydrolysé en dinitrophénol 1-4-2 :



Ce dinitrophénol traité à l'ébullition par un mélange de soufre et de SNa_2 , se transforme en un colorant noir, amorphe, soluble dans les sulfures : c'est le Noir au soufre I (de constitution encore inconnue [comme tous les colorants au soufre]).

2- Préparation du Noir au soufre I.



— Dans un ballon muni d'une bonne agitation, on introduit :

280 cc d'eau
et 40 g. NaOH solide.
puis on agite lentement :

100 g. de dinitrochlorobenzène fondu
On chauffe vers 100°C (coloration jaune brun et dégagement de vapeurs nitreuses) jusqu'à disparition du produit dinitré, ce qui se fait à l'odeur et qui demande près de 3 heures.

Le dinitrophenate de soude cristallise partiellement (bouillie épaisse).

— D'autre part, on chauffe dans un 2^e ballon :

72 g. de soufre en fleur
et 175 g. de SNa_2 cristallisé
dans 200 cc d'eau,
jusqu'à dissolution complète du soufre.

Ceci fait, on verse lentement dans le 1^{er} ballon (réaction violente (1)).

On ferme alors le ballon avec un bouchon muni d'un réfrigérant à reflux et chauffe au bain de sable pendant 22 heures.

Les eaux mères sont faiblement colorées en jaune et le colorant est presque totalement précipité.

Onessore, lave à l'eau bouillante, et sèche.

Rendement : 100 g.

15- Diazotation - Colorants azoïques dérivés de l'acide sulfamiqué et colorants azoïques dérivés des acides de Gléves.

(séance du 1^{er} Avril 1939)

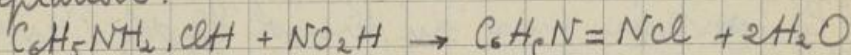
I- Diazotation -

L'acide nitreux naissant réagit vers 0°C, en solution étendue sur les sels d'ammoniac aromatiques primaires :

R-NH₂ en donnant naissance à des composés d'une très grande importance :

les sels de diazonium

Ainsi le chlorhydrate d'aniline et l'acide nitreux donnent à 0°C : le chlorure de phényldiazonium, d'après l'équation :



Les sels de diazonium sont des corps incolores, solubles dans l'eau, très instables. Leur décomposition se fait suivant des processus très variés :

En chauffant les solutions aqueuses de sels de diazonium, on obtient les phénols avec dégagement d'azote :

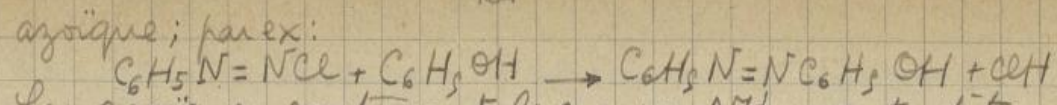
En présence d'alcool et de sels de cuivre le groupe diazo -N=NCl est remplacé par de l'hydrogène :

Enfin les halogénures cuivreux décomposent les sels de diazo avec substitution de l'halogène au groupe diazo.

II- Copulation -

D'autre part les sels de diazonium sont capables de réagir avec les phénols ou les amines par condensation de 2 molécules et formation d'une matière colorante

azoïque; par ex:



Les azoïques contenant le groupe NH_2 sont dits: aminazoïques; ceux qui contiennent un groupe OH des oxyazoïques.

Les aminazoïques peuvent être généralement diazotés et copulés alors avec une nouvelle amine ou un nouveau phénol. On obtient ainsi des dis-azoïques.

Il existe également des tris-azoïques et des tétraazoïques.

- Règles de la copulation :

La place où se fait la soudure des 2 molécules dans la copulation n'est pas quelconque.

Les règles qui régissent ce phénomène sont les suivantes:

- 1- Si la position para du phénol ou de l'amine est libre, la copulation se fait en para, sinon elle se fait en ortho.
- 2- Si les 2 positions ortho et para sont prises, la copulation ne se fait pas. Ces règles présentent des exceptions:
 - a) Avec l' α naphтол, l' α naphтыламин и leurs dérivés, la copulation se fait en para, si cette position est libre en même temps que les 2 positions voisines.
 - b) Avec le β naphтол, le β naphтыламин и leurs dérivés, la copulation se fait uniquement en position alpha (1) voisine de l' OH ou du NH_2 .

Souvent la copulation se fait avec expulsion d'un substituant qui occupe la place normale de copulation. Souvent aussi la copulation ne se fait pas, quoique la place normale soit libre.

Les exemples ci-après résument ces règles:

68

Le phénol couple en para :



L' α -naphtol couple en para :



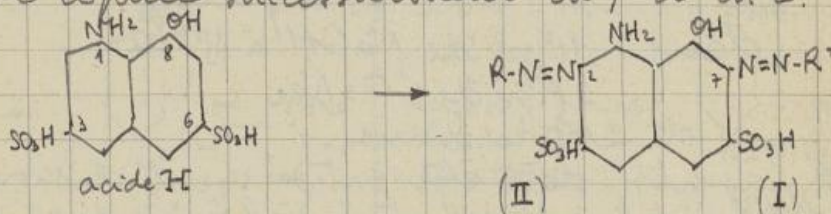
L' α -naphtol substitué en 3-4.5, couple en ortho :



Le β -naphtol couple en α (1) :



Les diammines, diphenols ou les aminophenols sont capables de coupler 2 fois :
ainsi l'acide H ou acide 7 amino-8 naphtol 3-6 disulfonique couple successivement en 7 et en 2 :



Les diammines dont les $-NH_2$ ne sont pas voisins peuvent également être diazotées c'est-à-dire qu'on peut diazotiser les 2 groupes $-NH_2$ à la fois :
par ex. la p-phénylène diammine, la naphtylène diammine 1-4 ou celles dont les $-NH_2$ sont dans des noyaux différents.

III - Applications -

A - Colorants azoïques dérivés de l'acide sulfamilique -

1 - Préparation de l'Orange II -

— On dissout à l'ébullition :

7 gr. ($\frac{1}{10}$ de molécule) d'acide sulfamilique à 100%
dans 200 cc d'eau contenant
6 gr. de CO_3Na_2
(l'excès d'ammoniac peut être entraîné à la vapeur
d'eau).

On filtre et ajoute :

30 cc d'acide ClH concentré
et refroidit à 20°C .

On ajoute un peu de glace de façon à refroidir
vers 10°C .

On diazote avec

7 gr. de NO_2Na à 100%.

quel on ajoute petit à petit et en agitant forte-
ment la masse (opérer au dessous de 15°C)

— On prépare d'autre part, une solution de :

14 gr. 2 de β naphтол
dans 10 gr. de NaOH à 35% Bé
20 gr. de CO_3Na_2
et 200 cc d'eau.

Le naphтол doit être entièrement dissous.

On refroidit cette solution, à l'aide de glace, au
dessous de 3°C , et l'on y introduit peu à peu
la préparation ci-dessus qui contient l'acide
diazosulfamilique.

La température doit être maintenue vers
 0°C .

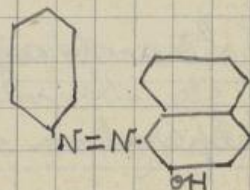
Après une heure, on chauffe à l'ébullition dans
une capsule de porcelaine et l'on introduit
dans la solution :

100 gr. de chlorure de sodium.

Le colorant précipite et l'on
filtre sur brichner vers 50°C .

On exprime et sèche.

Rendement : 50 gr. environ

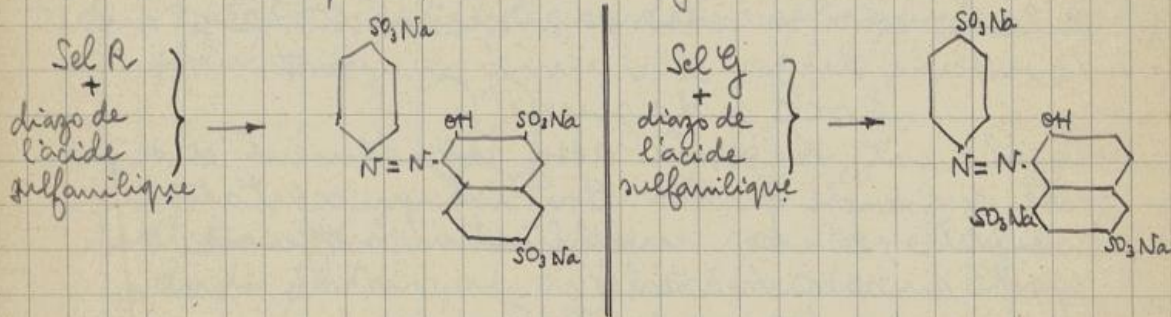


2. Copulation des sels R et G avec le diazo de l'acide sulfamilique.

- On diazote comme précédemment : 1/10 de molécule (7 g) d'acide sulfamilique et la solution de diazoïque est copulée avec une solution refroidie, obtenue en dissolvant :
1/10 de molécule de sel R ou de sel G dans la quantité nécessaire de CO_3Na_2 .

- On emploiera : 24 g de sel R (ou de sel G) dissous dans 200 cc d'eau et 10 g de CO_3Na_2 (Solway)

La solution doit être limpide. Filtrer au besoin. Lorsque le colorant est formé, chauffer la solution et précipiter par le Chlorure de Sodium comme cela est indiqué pour l'Orange II.



B. Colorant azoïque dérivé de l'acide de Clèves 1-6.

On copulera l'acide de Clèves 1-6 sur le diazo de l'aniline.

1. Diazotation de l'aniline. (1)

On prépare la solution suivante :

98 g d'aniline à 99% (soit un excès d'environ 5%)
1000 cc d'eau

300 g d'acide ClH à 22° Bé

(1) - Prendre le 1/10 des quantités indiquées.

Après dissolution, on ajoute :

1350 gr. de glace, puis on coule en mince filet et en agitant, une solution préparée en dissolvant :

77 gr. de NO_2Na à 96%

dans 500 cc d'eau

On laisse réagir $\frac{3}{4}$ d'heure.

2. Copulation -

On verse ensuite rapidement ce diazo dans la solution d'acide de Clèves 1-6, préparée de la manière suivante :

307 gr. sel de Na d'acide de Clèves à 80% (soit 1 molécule), sont dissous dans :

2000 cc d'eau chaude.

On ajoute à cette solution :

200 gr. d'acétate de Na cristallisé dissous dans 100 gr. d'eau.

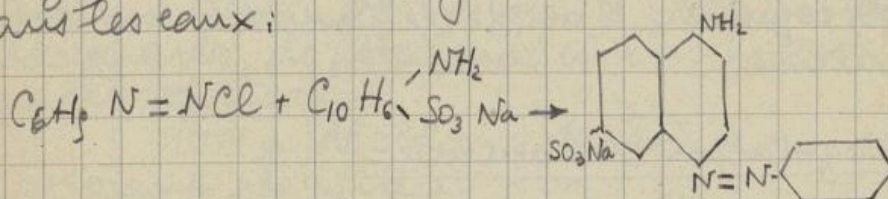
On laisse refroidir à température ordinaire et avant de verser le diazo d'aniline, on ajoute :

2000 gr. de glace.

Le colorant se forme assez rapidement et se précipite en grande partie. Pour une précipitation complète, et avoir une filtration moyenne, on ajoute au bout de 2 heures :

1000 gr. de ClNa .

Quand la glace a disparu, on peut observer un peu de mousse (sans doute une décomposition du diazo). On retrouve toujours de l'acide de Clèves dans les eaux :

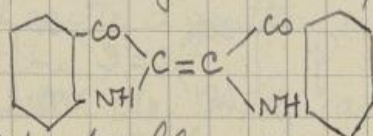


16. Préparation d'Indigo synthétique (à partir de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque).

(Séance du 8 avril 1939)

I. Principes de la préparation industrielle.

La constitution de l'Indigo a été déterminée par Bayen qui a établi que l'indigo avait pour formule :

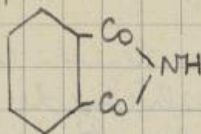


La synthèse industrielle de l'indigo s'effectue actuellement par la suite des réactions ci-dessous indiquées :

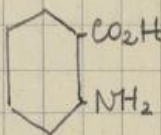
1. Oxydation catalytique de la naphthalène en anhydride phthalique :



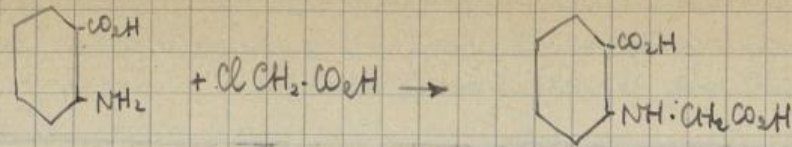
2. Action de l'ammoniaque qui transforme l'anhydride phthalique en phthalimide :



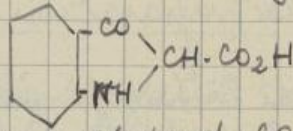
3. La soude et l'hypochlorite de Na, transforment la phthalimide en acide anthranilique :



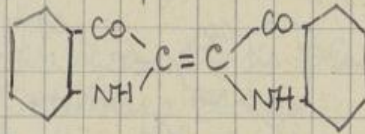
4. L'acide anthranilique se condense avec l'acide monochloracétique pour donner l'acide phénylglycine-o-carboxylique :



4. Enfin, ce dernier, fondu avec l'amidure de sodium NaNH_2 , donne l'acide indoxyligique :



qui s'oxyde à l'air et perd CO - en donnant l'indigo :

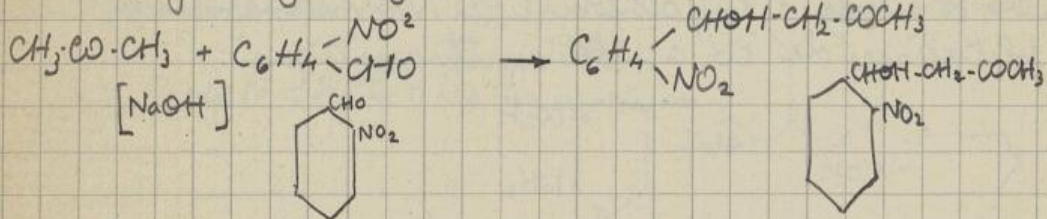


II. Préparation au laboratoire (à partir de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque) -

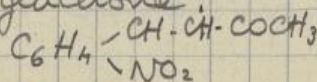
- Au laboratoire, on utilisera une méthode beaucoup plus rapide, qui a été un moment utilisée dans l'industrie.

Cette méthode utilise malheureusement comme matière première l'aldéhyde o-nitrobenzoïque d'obtention difficile.

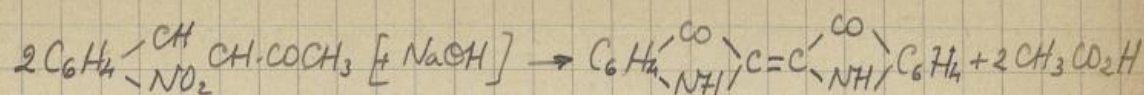
- L'acétone se condense en présence de la soude, à froid, avec cet aldéhyde, pour donner la nitro-2-hydroxybenzylacétone (réaction d'aldolisation) :



Ce composé se déshydrate instantanément en o-nitrobenzylacétone :



qui se transforme lui-même en indigo en présence d'alcali :



Méthode pratique

Dissoudre :

6 gr. d'aldéhyde o-nitrobenzoïque ⁽¹⁾
 dans 40 gr. d'acétone.
 Ajouter de l'eau goutte à goutte jusqu'à commencement
 de précipitation,
 puis 1 à 2 gouttes de soude caustique à 40° Bé.
 En quelques minutes l'indigo se forme.
 On le filtre et le lave.

(1) - Attention! propriétés irritantes envers la peau.

— III^e partie :

Teinture et Impression.

17- Essais de teinture : méthodes générales.

I- Définition -

La teinture consiste à colorer d'une façon uniforme et aussi solide que possible, un textile quelconque qui peut se présenter sous l'une des formes qu'il présente au cours des opérations de filature ou de tissage.

On peut donc être amené à teindre des fibres : en boue, en mèches, en bobines, en caquettes, en écheveaux ou en tissus.

Quelle que soit la forme et la nature de la marchandise, le principe de la teinture est toujours le même et l'opération comporte 3 phases :

- Préparation du bain de teinture
- Préparation des fibres textiles
- Teinture.

II- Préparation du bain de teinture -

- Le choix du colorant est conditionné en tout premier lieu par la nature de la fibre : fibre végétale, animale ou artificielle, et par les qualités qu'on exige de la teinture : éclat, solidité à tel agent, etc.

- La quantité de colorant à employer dépend de l'intensité de la nuance.

On exprime généralement la quantité de colorant en pourcent (%) du poids de la fibre à teindre.

Par exemple, on fera une teinture à 2% en utilisant un poids de colorant égal aux $\frac{2}{100}$

du poids de la marchandise : ainsi pour une marchandise pesant 5 Kgs., on prendra :

$$\frac{5 \times 2}{100} = 100 \text{ gr. de colorant.}$$

- On dissout la quantité voulue de colorant dans de l'eau chaude⁽¹⁾, en versant celle-ci sur la poudre placée au fond d'un vase à pied, et non pas en jetant la poudre dans l'eau, car elle resterait à la surface et ne se mouillerait pas. On décante ou on filtre la solution.

- Le volume du bain de teinture dépend de l'appareil qui servira à teindre et du poids de marchandise.

Les appareils modernes permettent de teindre en bain court, dont le poids est 10 à 15 fois celui de la marchandise.

Dans les "briques" ordinaires on teint en bain long dont le poids est de 25 à 30 fois celui de la matière à teindre.

On dit que le rapport de bain est 25/1 ou 30/1.

- A la solution colorante ainsi préparée, on ajoute les drogues nécessaires à la teinture et qui varient suivant la nature du textile et suivant celle du colorant.

III. Préparation des fibres textiles.

Les matières à teindre doivent être absolument débarrassées des impuretés qui les souillent. Cette opération est effectuée dans le blanchiment, mais lorsque le blanchiment a été suivi de traitements mécaniques (filature, tissage, etc.) les fibres contiennent de nouveau des graisses provenant

(1). En général on peut utiliser l'eau bouillante, mais dans un certain nombre de cas l'action de l'eau à 100° résinifie le colorant.

des machines et qu'il faut éliminer.

Ceci se fait en mouillant les tissus ou les écheveaux dans des solutions détergentes : savons ou produits spéciaux.

Mais même lorsqu'il s'agit de teindre une matière fraîchement blanchie et dégraissée, il est nécessaire de lui faire subir un trempage dans de l'eau chaude, additionnée ou non d'un agent de mouillage.

Ce mouillage a pour but d'éviter qu'il reste des bulles d'air occlus dans les fibres, qui empêcheraient la teinture de se faire. On favorise ainsi les chances d'unisson.

IV - Teinture -

- La teinture - tout au moins la teinture avec les colorants solubles - s'effectue très simplement en immergeant la marchandise dans le bain de teinture et en élevant peu à peu la température parfois jusqu'au bouillon.
- On obtient une pénétration uniforme et un bon unisson en remuant constamment : soit les fibres, soit le bain et en chauffant lentement. Au bout d'une heure à 1 heure 30, la teinture est finie ; on rince et sèche, on fait, dans certains cas, subir des traitements subséquents qui améliorent les propriétés de la teinture.

V - Pratique de la teinture au laboratoire -

On teindra essentiellement des fils en écheveaux et des tissus.

- La teinture des écheveaux se fait dans des godets de

faïence chauffée au bain-marie.

Les écheveaux sont placés dans des baguettes de verre en forme de V, qui évite d'emmêler les fils. On renvèle les écheveaux en les levant et en les faisant tourner autour de leur support : c'est le lissage.

- Les tissons sont tenits soit dans des capsules, soit sur une "barque" ou "taquet".
- Les quantités de fils à teindre sont généralement de l'ordre de 5 à 10 g.
Le poids de colorant nécessaire pour teindre 5 g par exemple à 1% est : $5 \times \frac{1}{100} = 0,05$

- On ne peut pas peser facilement et rapidement des quantités aussi faibles de matière.
On prépare donc des solutions, en dissolvant par exemple : 1 g. de colorant dans 1000 cc d'eau.
Dans l'exemple ci-dessus, pour prendre 0,05 g de colorant, on prendra :

$$0,05 \times 1000 = 50 \text{ cc de solution à } 1\%,$$

en effet chaque centimètre cube de solution contenant $\frac{1}{1000} = 0,001$ de colorant, il en faut :

$$\frac{0,05}{0,001} = 50 \text{ cc}$$

- Exemple de teinture -

Teindre 5 g de laine en Pourcel 2%, en présence de 20% de sulfate de sodium et 2% d'acide sulfurique.

Il faut prendre :

Colorant : $5 \times \frac{2}{100}$ g. de colorant ou 0,1 ; c'est-à-dire :

$$\frac{0,1}{0,001} = 100 \text{ cc de solution de colorant à } 1\%.$$

SO₄Na₂ : $5 \times \frac{20}{100}$ g. de SO₄Na₂ ou 1 g, c'est-à-dire :

$$\frac{1}{0,1} = 10 \text{ cc de solution de ce sel à } 10\%$$

SO₄H₂ : $5 \times \frac{2}{100}$ g. de SO₄H₂ ou 0,1 ; c'est-à-dire :

13g

$\frac{0,1}{0,1} = 1^{\text{er}}$ de solution acide à 10%.

75

On aura ainsi un bain de :

0,1	ou	100 ^{cc}	solution de colorant à 1%
1.	ou	10 ^{cc}	solution de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10%
0,1	ou	1 ^{er}	solution de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ à 10%

1,2 Total: 111^{cc}

Or on a vu qu'il faut un rapport de 30%, soit ici:
 $30 \times 5 = 150^{\text{cc}}$ d'eau environ.

On ajoutera donc :

$150 - 111 = 39$ ou 40^{cc} d'eau pour compléter.

- Le bain ainsi préparé dans le gobelet de teinture est mis au bain-marie et on y plonge la lanie préalablement débouillie dans l'eau.

- 18 - Teinture du coton : avec les colorants basiques ; avec les colorants sulfurés (solubles et insolubles) ; avec les colorants pour mordants ; avec les colorants développables (Trimulnie ; Noir Direct BH ; Anthrène) - Traitements après teinture.

(séance du 12 Novembre 1938)

I - Teinture avec les colorants basiques -

1 - Préparation du coton tanné :

Prendre 4 échevettes de 10 g chacune et les traiter par une solution de tannin contenant de 5 à 10% de tannin par rapport au poids du coton traité ; ce tannin étant dissous dans environ 150 cc d'eau.

La solution est chauffée vers 60°C. On y place le coton et on le laisse toute la nuit.

Le lendemain on exprime sans laver et passe dans une solution contenant une quantité d'acétate (bitartrate double de Sb et de K) égale à la moitié de quantité de tannin utilisé (donc 2,5 à 5%).

La quantité d'eau utilisée est d'environ 120 à 150 cc. On exprime et lave à fond.

2 - Teinture -

On teint en présence d'un tannin non tanné, avec par exemple :

Bleu de Méthylène 2%
Fuchsine 2%
Auramine 3%
Vert malachite 3%

On teint dans un bain tiède de colorant, préparé avec la quantité nécessaire de colorant à 1 g par litre et environ 120 à 150 cc d'eau.

142

Après teinture, on lave et on sèche.

[Laboratoire: Teinture en Bleu de Méthylène 2% avec un teintoir non tanné. (voir Plaque III, 3, p. 143)]

II - Teinture avec les colorants directs -

On teint par exemple avec les colorants suivants:

Orange direct	1%
Rouge Congo	1%
Bleu direct	1%
Vert direct BNF	1%.

On utilisera donc 4 échovettes de coton de 50 gr. chacune. Le volume du bain devra être d'environ 100 à 150 cc.

La teinture se fait en présence de:

10 % de ClNa

ou de 20 % de SO_4Na_2

et de: 1 à 3 % de CO_3Na_2

On introduit le coton débouilli dans le bain froid, on donne 2 ou 3 listes et l'on monte lentement à 80°C.

On maintient à cette température pendant $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ d'heure. On lève la marchandise, onice et sèche.

[Laboratoire: Teinture en Rouge Congo 1%; échovette de 10 gr.; 100 cc colorant à 1%; 20 cc CO_3Na_2 . (voir Plaque III, 1, p. 143)]

III - Teinture avec les colorants sulfurés -

Certains colorants au soufre doivent être dissous dans le sulfure de sodium, alors que d'autres sont solubles dans l'eau.

1. Colorants à dissoudre dans le sulfure de sodium -

Teinture du Coton

1- Rouge Congo 1%
(colorant direct)



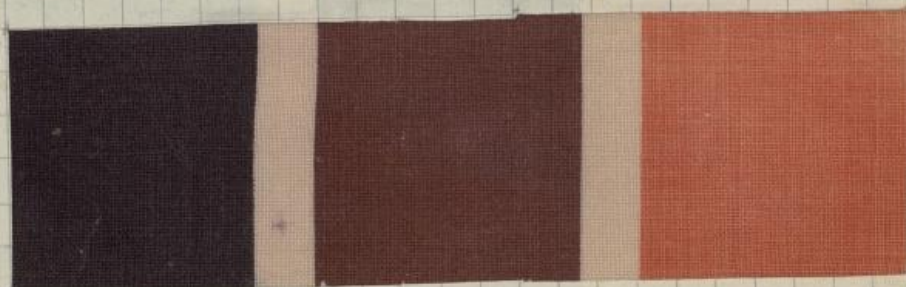
2- Noir sulfuré 2EB



3- Bleu Méthylène 2%
(colorant basique)
Echantillon non mordanté



4- Bleu Méthylène 2%
(colorant basique)
Echantillon mordanté au tannin-émetique



a

b

c

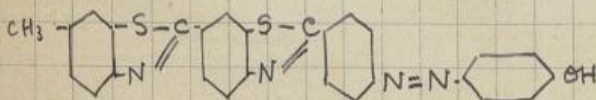
5-

- Teinture en alizarine ou mordants: Fe(a) Cr(b) Al(c)

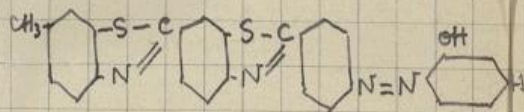


Cementure du coton -

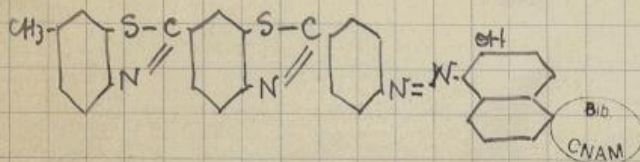
1.
Cementure en Trimuline 3%;
diazotation et copulation avec
le phénol →



2.
Cementure en Trimuline 3%;
diazotation et copulation
← avec la résorciné (m-diphénol)



3.
Cementure en Trimuline 3%;
diazotation et copulation
avec le β naphthol →



Bib.
CNAM

par exemple le Noir 2EB.

On monte le bain pour 10 g. de coton avec:

10 cc de CO_3Na_2 à 10%

180 cc de SO_3Na_2 à 10%

On ajoute une solution rigoureusement faite de:

1,5 g. de Noir sulfuré 2EB

4 g. de SNa_2 cristallisé

20 cc d'eau chaude

Veiller à ce que pendant la teinture s'opère, le coton plonge entièrement dans le bain.

[Laboratoire: Teinture avec 10 g. de Noir sulfuré 2EB; 10 g. coton; 10 cc CO_3Na_2 à 10%; 180 cc SO_3Na_2 à 10% (voir Plaque III, 2, p. 143)]

2. Colorants sulfurés directement solubles dans l'eau.

Faire une teinture, par exemple, avec la Chrysococcine.

Opérer comme ci-dessus, mais sans utiliser de sulfure.

IV. Teinture avec les colorants pour mordants.

Prendre dans une capsule, une bande de tôle d'Alsace mordancée avec divers sels métalliques (Fer, Aluminium,

a - dans une solution d'alzamine

b - dans une solution de campêche.

Dans les 2 cas on utilisera environ:

50 cc. de solution de colorant à 5%

et 100 cc d'eau environ.

On tient au bouillon, en agitant le tissu afin d'éviter les taches.

Dans le cas de l'alzamine, agiter la bouteille avant l'emploi de la solution, l'alzamine se déposant au fond des récipients.

Après teinture: rincer, savonner, laver et sécher.

[Laboratoire: Teinture en Alzamine

(voir Plaque III, 1, p. 143)]

V. Teinture avec les colorants développables.

Certains colorants dried possèdent un groupement $-NH_2$ que l'on peut diazoter après avoir teint, et en copulant ensuite avec un naphitol ou une amine. On obtient sur la fibre même, la formation d'une combinaison insoluble, solide au lavage.

La première application de cette idée a été faite par Green avec la Trimulnie.

1. Teinture du coton en Trimulnie et diazotation.

Prendre 6 échevettes de 5^g chacune et en teindre 4 à 3% avec la Trimulnie, en présence de :

20% de $SO_4 Na_2$

3% de $CO_3 Na_2$

Après teinture, mixer à fond et diazoter les échevettes dans un bari contenant :

1.5% à 3% de $NO_2 Na$ et

5% à 10% d'acide ClH à 22° Bé.

Laisser 15 à 20 minutes à froid; mixer et développer par passage de 15 à 20 minutes dans les solutions suivantes :

pour Echevette n°1 :

5^g de phénol

5^{cc} de $HONa$ à 40° Bé

500^{cc} d'eau

pour Echevette n°2 :

5^g de résorcin (m-diphénol)

8^{cc} de $HONa$ à 40° Bé

500^{cc} d'eau

147
pour Echevette n°3 :

79

5 gr de β naphтол
10 cc de HONa à 40° Be
500 cc d'eau

pour Echevette n°4 -

5 gr de m-phénylène diamine
500 cc d'eau.

Laver et savonner à fond. Sécher.

- [Laboratoire : teinture à 3% en Primuline; 3 échevettes de 10 gr; donc 0,9 g de colorant pour 30 gr. de fibre soit 180 cc de solution -; 60 cc de SO_4Na_2 à 10%; 9 cc de CO_3Na_2 à 10%
- Teinture en Primuline: coloration jaune.
 - Diazo: 1. gr de NO_2Na (NO_2Na 10 gr. = 22 cc), ds 250 cc eau, puis 2 cc. d'acide ClH à 22° Be: coloration orange des 3 échevettes - Durée ¼ heure -
 - Développement Echevette n°1: color. orangée (voir Planche IV, 1, p. 144)
Echevette n°2: - rouge pâle (- Planche IV, 2, p. 144)
Echevette n°3: - rouge foncé (- Planche IV, 3, p. 144)

2 - Teinture en Noir direct BH -

Faire une teinture à 5%. Diazoter comme dans le cas de la Primuline et développer un écheveau avec la solution au β naphтол (voir ci-dessus) et un autre écheveau avec la solution de m-phénylène - diamine (voir ci-dessus)

3 - Teinture en rosanthrone -

La Primuline présente l'inconvénient de changer totalement de couleur (1) par diazotation d'oxydation. Il en résulte des difficultés pour l'échantillonnage.

On a réalisé des produits dont la nuance ne change

(1) - Virage du jaune au rouge

148

pas au développement : ce sont les rosanthes.
Opère comme pour la Grimaldi.

4- Traitement aux diazoïques.

Au lieu de diazoter le colorant sur la fibre, on peut dans certains cas combiner le colorant, après teinture, avec un sel de diazonium, qui est généralement la diazoparamitraniline.

VI- Traitements ultérieurs.

On peut parfois améliorer la solidité des teintures en colorants directs ou en colorants au soufre par des traitements convenables.

Par exemple :

- Traitement au sel de Cuivre - :

On traite les matières teintées pendant 20 minutes à 70°C - 80°C , dans un bain de :

1 à 3% de SO_4Cu

1 à 3% d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 6°Be

On teindra 2 échantillons en Orange Direct 3R, et on traitera l'un au sel de cuivre.

On comparera ultérieurement les solidités au lavage.

19 - Teinture de la laine : avec les colorants acides ; avec les colorants chromatiques ; avec les colorants métallifères ; avec les colorants basiques.

(Résumé du 19 Novembre 1938)

I. Teinture avec les colorants acides.

- On monte le bain avec :

10 à 20% de SO_4Na_2

2 à 4% d'acide SO_4H_2 à 66 Bé.

ou 20 à 40% d'acide SO_4H_2 à 10%

Dans le cas où l'acide sulfurique décompose le colorant, on tient en présence d'acide acétique. Celui-ci favorise également l'unisson.

On peut d'autre part ajouter l'acide sulfurique petit à petit.

- On entre la marchandise bien débarillée et mouillée à tiède et l'on monte au bouillon que l'on maintient 1^h₁₅

Rincer et sécher.

On tendra 2 écheveaux de laine, par exemple en :

- Ponceau 2%

- Vert nilfo 7 (Vert acide pour laine) 2%

Le volume du bain doit être pour des échevettes de 5 gr. d'environ 150 cc.

[Laboratoire : Teinture en Vert nilfo 7 2% ; échevette de 10 gr. ; 200 cc de colorant à 1% ; 10 cc SO_4Na_2 à 10% ; 20 cc SO_4H_2 à 10% ; (1^{er} essai, manque l'unisson définitif du colorant "flaque".) 2^e essai, satisfaisant.)
(voir Plaque V, 2. p. 151)

II. Teinture avec les colorants chromatiques.

- On prendra 2 échevettes de laine bien débouillies avec :

3% de Chromotrope 2R
et 2 échevettes avec :

5% de Noir Diamant PV.

On teint en présence de :

10% de SO_4Na_2

2 à 4% d'acide acétique à 6°Be

On monte au bouillon en $\frac{3}{4}$ d'heure, maintient cette température pendant 20 minutes.

- On refroidit le bain et on ajoute :

1 à 3% d'acide SO_4H_2 à 66°Be

ou 10 à 30% d'acide SO_4H_2 à 10%

On monte au bouillon et maintient jusqu'à épuisement du colorant.

On refroidit à 80°C. A ce moment on enlève une échevette, on la rince et on la sèche.

Elle servira de témoin.

- Développer l'autre en ajoutant une quantité de bichromate de sodium égale à la moitié du colorant employé, soit donc :

- 1.5% de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ pour l'échevette teinte en Chromotrope 2R

- 2.5% de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ pour l'échevette teinte en Noir Diamant PV

En aucun cas, la quantité de bichromate ne devra dépasser 3%.

- Bouillir pendant $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ d'heure.

- Rincer, savonner, laver et sécher.

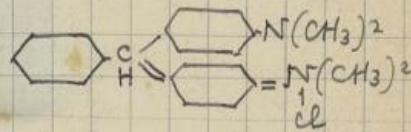
[Laboratoire : Teinture en 3% avec Chromotrope 2R ; 2 échevettes de 10^g ; 0.6 de colorant, soit 120^g de reb. à 5% ; 10% de SO_4Na_2 = 10^g ; 3% d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ = 0.6^g ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 40% à 8°Be Δ = 1.058 donc $\frac{0.6}{1.058}$ = 0.5) ; rapport de bain 15/1 (78°can) ; 20% de SO_4H_2 = 40^g de SO_4H_2 à 10% ; 2% de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ = 2^g à 10% ; (Voir Plaque II, 3 et 4, p. 151)

Teinture de la laine

81



1- Vert Malachite 1%
(colorant banique)



2 Vert acide sulfo 7 1%



3- Chromotrope 2R 3%
(non traité par $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$)

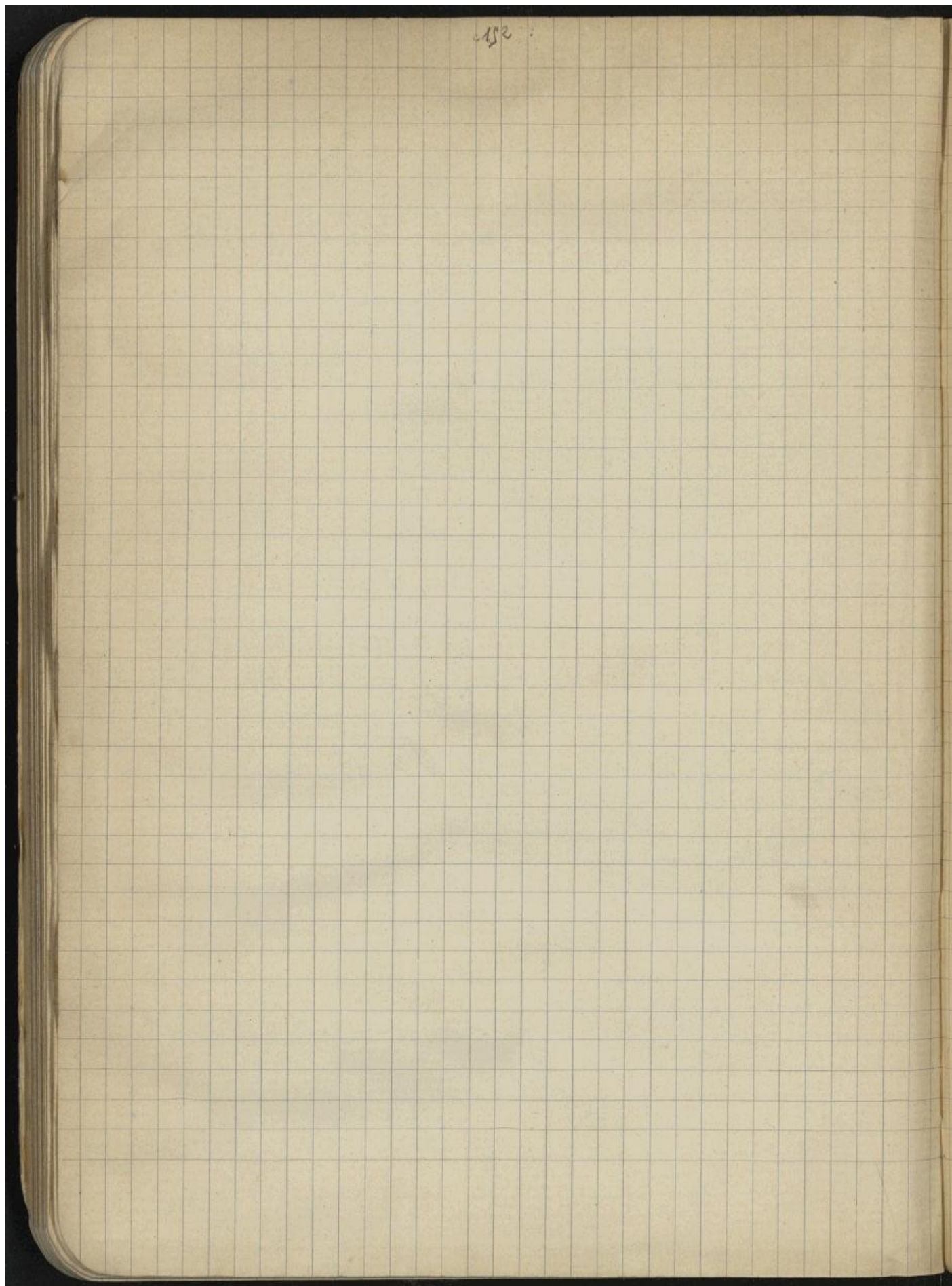


5- Bleu Néclane 2%
(colorant métallifère)



4- Chromotrope 2R 3%
(traité par $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$)

Bib
CNAM



III. Teinture avec les colorants métallifères -

Pour éviter le long traitement au bouillon nécessaire par les colorants chromotables, et le vrillage provoqué par le chromotage, on a réussi à préparer des complexes colorés, solubles dans l'eau, de métaux et de colorants.

Ces complexes teignent la laine en milieu très acide, en nuances solides :

Colorants Néolanes, Trichromes, etc., qui sont des Azoïques pour mordants possédant un métal (chrome, cuivre) dans leur molécule.

Par exemple :

Teindre exactement comme avec les colorants acides, mais avec 10 fois plus d'acide. Ajouter l'acide peu à peu.

On emploiera donc :

20 à 40% d'acide sulfurique à 66° Bé

[Laboratoire] : Teinture avec le Bleu Néolane 36, 2% ; échovette de 10 g ;

200 cc. de solution de colorant 1% ; 10° sol. SO_4Na_2 à 10% ; 20% acide SO_4H_2 à 66° Bé =

$D = 1,84$, donc : $\frac{2}{1,84} = 1^{\text{cc}}$ dilué de 10° d'eau ;

(voir Plaque V, 5, p. 151)

IV. Teinture avec les colorants basiques -

Prendre 3 échovettes de laine, bien débouillies, les teindre avec les colorants suivants :

- Vert malachite 1%
- Fuchsine 1%
- Auramine 1%

On monte le bain de teinture avec :

1 à 3% d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 6° Bé

2 à 5% d'alun.

Teindre pendant 1 heure entre 25°C et 90°C. Pour

la teinture en Auramine, ne pas dépasser 70°C .
Après teinture, laver, savonner légèrement,
rincer, puis sécher

[Laboratoire: Teinture en Vert malachite 1%; échelle de 10p.;
100 cc de solution de colorant à 1%; 3% H_2SO_4 8° Bé soit 0,3 (acide à
8° Bé, 40%; 4 = 1,058) ou 3% à 10%; 5% d'alun = 5% solution à 10% -
(voir Plaque I, 1, p. 151)

20 - Teinture de la soie : avec les colorants acides ; avec les colorants basiques ; avec les colorants directs.

(séance du 19 Novembre 1938)

I. Teinture avec les colorants acides.

Ceridre 2 échettes de 2 gr ;
l'une avec 1% de Vert nilfo J,
l'autre avec 1% de Foncéan

On monte le bain avec :
150^{cc} d'eau , et environ
2% de savon.

Couper avec un peu
d'acide acétique ou
d'acide sulfurique.

On entre à froid et monte lentement au bouillon
que l'on maintient jusqu'à épuisement du bain.
Après teinture, on sabbonne, rince et sèche.

[Laboratoire : Teinture en Vert nilfo J 0,5% (en un anneau de 1%); échette de 2 gr ; 10^{cc} de solution de colorant à 1% ; 150^{cc} d'eau ; 2% de liquide de savon à 10% = 0^{cc},4 ; 99 gouttes d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$,
(voir Blanche VI, H, p. 157)

II. Teinture avec les colorants basiques.

Ceridre avec
1% de Fuchsine
1% de Bleu de Méthylène
1% de Rhodamine B
1% d'Eosine

Monter le bain avec :
150^{cc} d'eau , et environ

2% de savon.
Confer ce bain avec quelques gouttes d'acide
acétique.

[Laboratoire : Teinture en Rhodamine B 1% (voir Planche VI, 1, p. 157)
Eosine 1% (voir Planche VI, 2, p. 157)
Bleu de Méthylène 1% (voir Planche VI, 3, p. 157)
; échantillon de 2 gr.; 20 cc de solution de colorant à 1%; 150 cc d'eau; 2% de
solution salanique à 10% = 0.4; 99 gouttes acide acétique.]

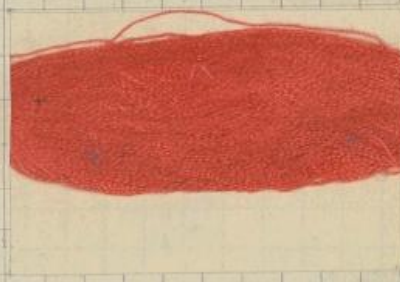
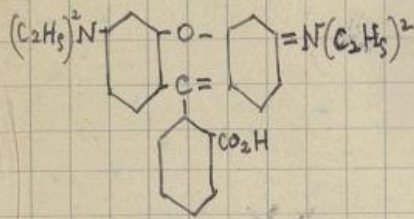
III - Teinture avec les colorants directs -

Travailler comme pour les colorants acides.
Ajouter l'acide acétique petit à petit. Finir en
bain franchement acide.

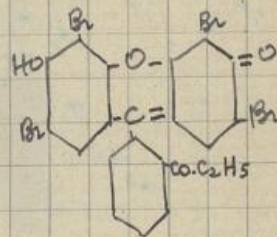
[Laboratoire : Essai de teinture avec le Violet Direct G, 1%; teinture saturée (niveau
de rapport et acidité sans doute insuffisante, bain non épuisé)]

Teinture de la soie

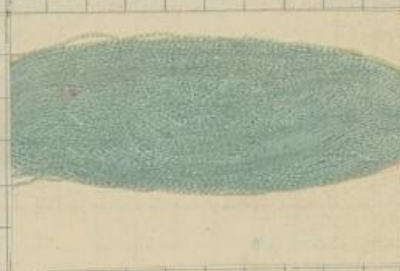
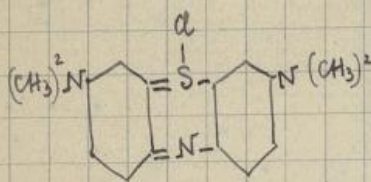
1. Rhodamine B 1%
(colorant basique)



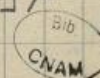
2. Eosine Y 1%

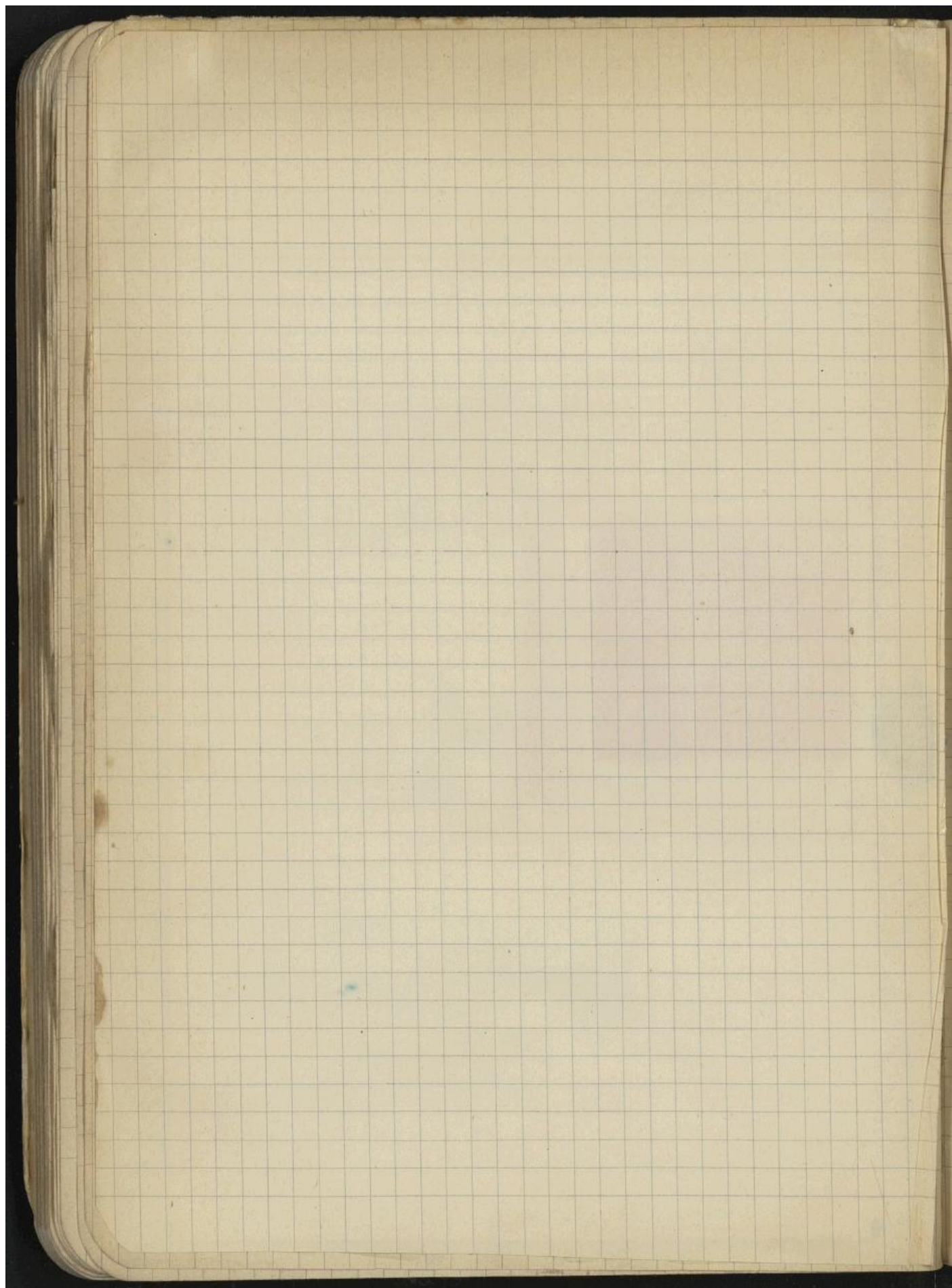


3. Bleu de Méthylène 1%



4. Vert sulfo Y 0.1%





21- Teniture des rayones :

- a- Rayonne viscosse : avec les colorants basiques ; avec les colorants directs.
- b- Rayonne d'acetyl-cellulose ; avec les colorants basiques ; avec les colorants acides ; avec les colorants spéciaux.

(séance du 3 Décembre 1938)

Généralités

- Les rayones étant très fragiles, surtout à l'état mouillé, il importe de les manipuler avec précaution. De plus, la chaleur ayant une action néfaste sur les fibres artificielles, la température des bains de teinture ne doit pas dépasser 60°C à 70°C , et le séchage doit se faire à température douce.
- Pour la rayonne d'acetylcellulose on peut monter à 80° - 85°C . Pour cette dernière, il faut éviter le traitement avec de la soude caustique, le carbonate de sodium, et les savons alcalins, qui altéreraient la fibre en la désacétylant partiellement. La fibre perdrait alors son brillant, son élasticité, sa solidité. Toutefois l'ammoniaque n'ayant pas d'action nuisible sur cette fibre, on pourra l'employer utilement pour le nettoyage éventuel de la rayonne d'acetylcellulose.

I - Teinture de la rayonne viscosse

La rayonne viscosse est à l'heure actuelle, la fibre artificielle la plus répandue sur le marché.

1- Teinture avec les colorants basiques

On opère comme pour le coton, en présence de :

2 à 6% d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

ou 2 à 5% d'alun

Avec ou sans mordantage préalable au tannin cinétique. Toutefois, pour les nuances forcées, ce mordantage est à recommander. Il s'effectue comme pour le coton.

On fera une teinture avec :

1% Auramine

et une autre avec :

1% Violet méthyle

[Laboratoire : Teinture avec Auramine 1% (voir Planche VII, 4, p. 161)

Violet méthyle 1% (voir Planche VII, 3, p. 161)

; canis de tison pesant 4 g¹/2 chacun; 80° d'eau; 45° de solut. de colorant à 1%;
pour Auramine : acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (4% soit 0°45) pour le Violet Méthyle :
alun (3% soit 1°35 sol. à 10%)]

2 - Teinture avec les colorants directs -

On travaille de 35° C à 70° C pendant 3/4 d'heure en présence de :

10 à 30% de SO_4Na_2 .

Ce dernier ne doit être employé que pour les nuances moyennes et forcées.

Tous les colorants directs conviennent à la teinture de la viscose, sauf le Jaune Direct

Faire une teinture avec :

1% Vert Direct

et une teinture avec :

1% Orange Direct

[Laboratoire : Teinture en Vert Direct 1% (voir Planche VII, 2, p. 161)

Orange Direct 1% (voir Planche VII, 1, p. 161)

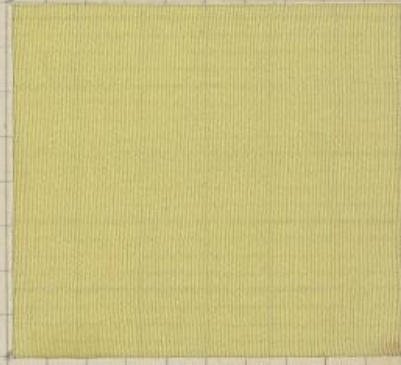
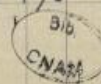
; canis de tison de 4 g¹/2 chacun; 45° sol. de colorant à 1%; 80° d'eau; 20% de SO_4Na_2 à 10% : 9°; 3/4 d'heure; veiller à ce que le tison soit bien immergé;]

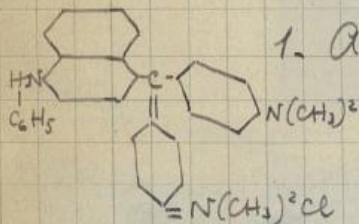


1. Viscose : Orange direct 1%



2. Viscose : Vert direct 1%

3. Viscose : Violet méthyle 1%
(colorant basique)4. Viscose : Auramine O
(colorant basique) 1%5. Acétylellulose : Grenadine R 1%
(colorant basique)



1. Acétylellulose : Bleu Victoria B 1%
(colorant basique)



2. Acétylellulose : alizarine
azur 1%
(colorant acide)



3. Acétylellulose : Grosselle
acétate solide B



4. Acétylellulose : Grimuline



5. Acétylellulose : Grimuline
diazotée et copulée avec le
phénol.

II - Teinture de la rayonne d'acétylecellulose -

1 - Teinture avec les colorants basiques -

- L'affinité de l'acétate de cellulose est assez bonne pour les colorants basiques. Toutefois on peut l'exalter par l'addition au bain de teinture d'une solution de nitrate de zinc à 54° Bé.
- On teint 3/4 d'heure à 65°-70°C. avec la quantité nécessaire d'eau et de colorant et 3^{cc} de nitrate de zinc pour 100^{cc} de bain.
- Toutefois pour les colorants suivants : 1^{cc} de nitrate de zinc suffisent :
 - Phosphine
 - Orange d'acidine
 - Chrysoidine
 - Saffanine
 - Fuchsine
 - Grenadine
 - Violet benzyle
 - Bleu de Saffanine

On fera deux teintures : l'une en Bleu Victoria 1% et l'autre en Grenadine 1%
Rincer à fond et sécher à force température

[Laboratoire : Teinture en { Bleu Victoria B 1% (voir Planche VIII, 1, p. 162)
Grenadine R 1% (voir Planche VII, 5, p. 161)
; canis de trame de 4^g ; 85^{cc} d'eau ; 45^{cc} solut. de colorant à 1% ; 3^{cc} de $(NO_3)_2 Zn$ pour
le Bleu Victoria ; 1^{cc} de $(NO_3)_2 Zn$ pour la Grenadine R ; durée 50' au b. m.]

2 - Teinture avec les colorants acides -

Les colorants acides teignent la rayonne à

l'acétate en présence de sulfate de sodium:

- Jaune métallique
- Citronine
- Orange IV, TAP
- Rocelline
- Alizarine azurée

On travaille vers $70^{\circ}\text{--}80^{\circ}\text{C}$ avec addition de 5 à 10% de sulfate de sodium.

[Laboratoire: Teinture avec l'alizarine azurée 1% (voir Plaque VIII - 2, p. 162)
4 g. de teinture; 4 g. de solution de colorant à 1%; 80 g. d'eau; 5% de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10% =
= 2 g. d'eau; 3/4 d'heure au b.m. vers 80°C].

3. Teinture avec les colorants spéciaux -

Au point de vue trichlorial, ces colorants se divisent en:

- a. Colorants développables
- b. Colorants insolubles dans l'eau.

a. Colorants développables -

Ces colorants, qui n'existent plus dans l'industrie sont les acétylures (St.D) ou acétonures (K).

La teinture avec ces colorants comporte 3 phases:

- Mordantage: opération par laquelle on fixe sur la fibre une amine aromatique.
- Diazo-tation: par action de l'acide NO_2H naissant
- Copulation: on développe avec un développement approprié.

b. Colorants insolubles dans l'eau -

Ces colorants ont remplacé les précédents; ce sont des dérivés de l'antraquinone.

Ils teignent dans des bains dans lesquels ils sont mis en suspension en présence de savon, ou de sulfonate de sodium, etc.

On émulsionne le colorant (10 à 20%) avec de

l'eau chaude et du savon, et on verse cette préparation dans un bari chauffé à 30°C et contenant :

2% de sulfoninate de sodium

2% de savon

Cenidre dans ce bari pendant 1 heure sans dépasser 80°C , avec :

- Grenat acétate solide B

- Noir acétate solide B

[Laboratoire : Ceinture en Primuline 1% (col. développable) (voir Plaque VIII, 4. p. 162)

Diazotée de $1\frac{1}{2}$ de H_2N + 3cc acide ClH 21. Bi; Copulation avec 57. Phénol.

5" de NaOH d'eau; Comparer avec teinture de coton (voir Plaque VIII, 5).

Ceinture en Grosulle acétate sol. B (col. insoluble) (voir Plaque

; tissu de $4\frac{1}{2}$; 0,9 p de colorant; bari à 30°C de 150" d'eau + 0,09 de sulfoninate (2%) et 0,09 de savon à 10% (2%); 1^h au B.M]

22 - Teinture des tissus mixtes:

- Laine et coton (mi-laine)
- Soie et coton (mi-soie)
- Laine et soie (Gloria)
- Soie et rayonne viscose
- Coton et rayonne acétylellulose
- Soie et rayonne acétylellulose
- Teinture avec les colorants "toutes fibres."

(séances des 17 Décembre 1938 et 7 Janvier 1939)

La teinture des tissus mixtes a acquis une grande importance. Les problèmes à résoudre avec ces fibres sont:

- Teinture des fibres à égalité de nuance
- Teinture d'une fibre avec réserve de l'autre
- Teinture des fibres en nuances différentes.

- A -

- Tissus de laine, de soie et de coton -I - Teinture des tissus laine et coton (mi-laine) -1. Teinture à égalité de nuance

Elle peut se faire en particulier, en teignant les fibres dans un seul bain de colorant direct, choisi parmi ceux unissant le mieux ou les 2 fibres.

On doit se rappeler que la laine se teint d'autant plus facilement que la température se rapproche de l'ébullition du bain, tandis que le coton se teint plus facilement par le coton.

Teinture en :

- 2% Vert Direct BN
- 2% Orange Direct.

On prendra :

10 g. de tissu mixte
 200 cc de solution de colorant à 1%
 20 cc de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10% [20%]
 100 cc d'eau.

Après teinture : laver et sécher.
 [voir Planche IX, 1, p. 169]

2. Teinture de la laine en réservant le coton.

On teint la laine avec les colorants acides en bain d'acide sulfurique et de sulfate de sodium.

Teinture en :

2% - Fuchsine acide

2% - Violet acide 5B ou 10B

10 g. de tissu mixte

100 cc de solution de colorant à 1%

3 cc de 'acide $\text{SO}_4 \text{H}_2$ à 10% [6%]

20 cc de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10% [40%]

200 cc d'eau.

Après teinture : rincer et sécher.

[Laboratoire : Teinture 2% Fuchsine acide ; 10 g. de tissu, mais 5% laine ;
 voir Planche IX, 3, p. 169]

3. Teinture du coton en réservant la laine.

On peut teindre le coton en réservant la laine, en utilisant les colorants directs, en particulier ceux teintant moins bien sur la laine, en bain alcalin et à faible température.

Teinture en 1% Rouge Congo.

10 g. de tissu mixte.

100 cc. de solution de colorant à 1%

1 g. de savon

5 cc. de $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ à 10%

0,15 de phosphate de sodium à 10%

20 cc de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10%

120 à 150 cc d'eau.

Cementure des tissus mixtes

1. Laine et coton



Orange direct 2%
(nuance uniforme)

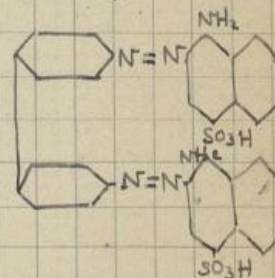
2. Laine et coton



Rouge Congo 1%
(laine réservée)



3. Laine et coton
Fuchsine acid
(coton réservé)



Teniture des tissus mixtes



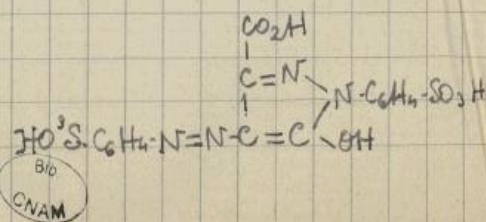
1. Laine et coton (double tenite)
 Ponceau 1% (Laine)
 Noir diazo direct BH. 1% (coton)



2. Laine et soie
 (nuance uniforme)
 Brun direct PGO. 1%



3. Laine et soie
 (nuance uniforme)
 Carbazine 1%.
 (colorant acide)



Ceinture vers 50°-60°C.

Après teinture, rincer et sécher

[Laboratoire : teinture en Rouge Congo 2% (voir Planche IX, 2, p. 169)
100 cc col. à 1%; 10 cc savon à 10% (20%); 5 cc CO_3Na_2 à 10% (10%); 5 cc phosphate
de Na à 10% (10%); 20 cc SO_4Na_2 à 10% (40%); 100 cc eau).
Calculs pour 5 gr. de coton et 10 gr. de tissu mixte]

4. Teinture en deux bains - Double teinte.

On teint d'abord la laine en colorant acide suivant la méthode habituelle et on teint ensuite le coton avec des colorants directs, suivant la méthode de réserve de la laine (voir ci-avant : 2 et 3)

Ceinture :

- la laine, en Pourcelan, puis
- le coton, en Diazo Noir direct BH

[Laboratoire : Double teinte. Laine (5%) en Pourcelan 2%; Coton (5%) en Noir diazo direct 2% - (voir Planche X, 1, p. 170)

pour : Laine : 100 cc sol. colorant à 1%; 10 cc SO_4Na_2 à 10% (20%); 2 cc SO_4H_2 à 10% (4%);
100 cc eau; - pour Coton : 20 cc sol. colorant à 5%; 10 cc savon à 10% (20%); 5 cc CO_3Na_2
à 10% (10%); 5 cc phosphate Na à 10% (10%); 20 cc SO_4Na_2 à 10% (40%); 150 cc eau;
Teinture au bœillon p. la laine; teinture à 60° au b.m. pour le coton]

II. Teinture des tissus soie et coton (mi-soie)

1. Teinture à égalité de nuances.

Ceinture 10 gr. de tissu mixte avec :

200 cc de solution de Rouge Congo à 1%
Ajouter 200 cc d'eau
20 cc de SO_4Na_2 à 10%

La température doit être de 80°-85°C environ.

[Laboratoire : Teinture en Bleu Direct 2%; 10 gr. de tissu; 20% de SO_4Na_2 ;
(voir Planche XI, 1, p. 173)]

2. Teinture de la soie en réservant le coton.

Teinture en { Pourceau à 1%
Vert acide 7 à 1%
Fendre 100 cc de colorant acide à 1%
10 cc de solution de savon à 10%
2 cc d'acide acétique à 6° Bé
190 cc d'eau.

Opérer comme précédemment sur 10 g. de tissu.

[Laboratoire: Teinture en Pourceau 1% (voir Plaque XII, 1, p. 174)
100 cc sol. de colorant à 1%; 10% de savon (10 cc); 2 cc. acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 6 Bé;]

3. Teinture du coton en réservant la soie.

On teint 10 g. de tissu avec:

200 cc de Noir Direct BH à 1% (teint. à 2%)
0,1% de savon
2 à 5 g. de CO_3Na_2 à 10%
0,1% de phosphate de sodium
20 cc de SO_4Na_2 à 10%

Il faut teindre à température aussi basse que possible.

[Laboratoire: Teinture en Noir direct BH 2% (voir Plaque XI, 2, p. 173)
200 cc sol. colorant 1%; 5 cc. savon à 10% (10%); 3 cc. CO_3Na_2 à 10% (6%)
5 cc phosphate Na 10% (10%); 20 cc SO_4Na_2 à 10% (40%);
Tissu de 10 g., Coton 5 g.]

4. Teinture en deux banis. Double teinte.

On teint d'abord la soie en colorant acide réservant le coton, par exemple:

- Bleu acide sulfonaphtalique 7
- Vert acide — d° —

Puis on teint le coton en colorant direct réservant la soie, par exemple:

Ceinture des tissus mixtes1. Soie et Coton
(mance uniforme)- Coton -
(trame)- Soie -
(chaîne)

Bleu direct 1%

2. Soie et Coton
(Réserve de la soie)- Coton -
(trame)- Soie -
(chaîne)Noir diazo
direct BH 2%

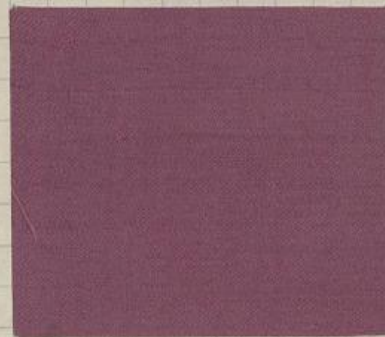
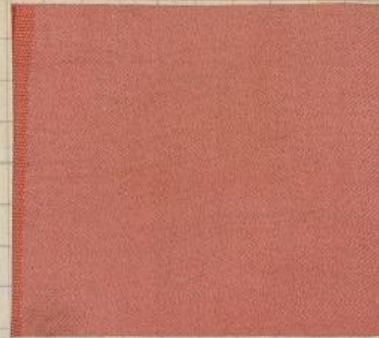
Planche XII

Teinture des tissus mixtes

1- Soie et Coton
(résine du coton)

Porcelan 1%

Soie (chaîne) ↓ Coton (trame) →



- Coton (trame)
Rose duied solide² BL 2%

↑
2- Soie et Coton
(Double teinte)

← Vert acide sulfo

- Soie
(chaîne)



[Laboratoire: Double teinte Soie en Vert Acide sulfonaphthaline] 2% et
 color en Rose Direct sol. 2 BL, 2%; 5 gr. par chaque litre;
 Soie: 100 cc sol. colorant 1%; 10 cc savon a 10% (20%); 2 cc $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ a 6 Be ();
 190 cc eau.
 Color: 100 cc sol. colorant 1%; 5 cc savon 10% (10%); 3 cc CO_3Na_2 a 10% (6%);
 5 cc phosphate de Na a 10% (10%); 20 cc SO_4Na_2 a 10% (40%) - Bain cont. +
 (voir Planche XII, 2. p. 174)]

III - Teinture des tissus laine et soie -

1. Teinture à égalité de nuance

On opère avec les colorants acides ou avec les colorants directs:

a. Teinture avec les colorants acides.

On teint 10 gr. de tissu dans un bain contenant
 2% de colorant a 1% = 200 cc.

10% de SO_4Na_2 [10 cc]

1 a 3% d'acide SO_4H_2 [3 cc a 10% = 3%]

80 cc d'eau.

On entre à tiède, monte au bouillon. Une ébullition prolongée favorise la laine, tandis qu'une température de 60°C à 70°C et un excès d'acide favorise la soie.

Teindre avec: Forceau pour soie - Cartrazine
 [Laboratoire (voir Planche X, 3. p. 170)]

b. Teinture avec les colorants directs.

On monte le bain avec:

1% Bain direct PGO a 1%. (100 cc)

et 20% de SO_4Na_2 (20 cc)

Entrer à tiède, monter lentement au bouillon que l'on maintient 20 minutes. L'ébullition avan-

- tige la laine, tandis qu'une température de 90° - 95° C favorise la soie. (voir Planché X, 2, p. 170)

2- Teinture de la laine en réservant la soie.

On teint avec certains colorants acides:

- Orange II
- Fonceau de xylidine 3 RSNR
- Violet azoïque 4 BS

On améliore le blanc de la soie par un mûrage à tiède avec 2 à 5 g. de sulfoninate par litre ou par un passage dans de l'eau oxygénée alcalinisée par l'ammoniaque, ou encore par passage dans de l'acétate d'ammonium à 1%, bouillant.

Bain de teinture pour 10 g. de tissu (1/2 de laine)
 200 cc de colorant à 1% (2%)
 10% de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 6%
 ou 1 à 2% de SO_4H_2 .

[Laboratoire: Essai en Violet azoïque 4 BS; mûrage à tiède avec sulfoninate de Na à 3%. - Teinture soie, le colorant montant sur soie]

3- Teinture en deux bords. Double teinte.

La soie réservée par la méthode précédente peut être teinte en:

- soit en colorant basique en bain d'acide acétique étendu froid.
- soit avec un colorant acide, vers 30° - 40° C, en présence de 5 à 6% d'acide SO_4H_2
 - laine en Violet azoïque 4 BS
 - soie en Citronine NF ou 2 AEJ.

[Laboratoire: l'échantillon teint avec le Violet Azoïque 4 BS est teint par la Citronine NF. à 1%, en présence 10 g. tissu; 2 cc. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 6%; 180 cc eau. Pas de résultat la teinture précédente étant mauvaise. Second essai effectué avec colorant basique: Rhodamine B (médiocre résultat)]

B.Tissus contenant de la rayonne.

Les rayones qui entrent le plus souvent en ligne de compte pour la confection des tissus mixtes sont les :

- rayonne viscosse
- rayonne d'acétylellulose

Pour teindre des tissus contenant de ces fibres, il suffit de se rappeler que :

- la rayonne viscosse se teint sensiblement comme le coton
- la rayonne acétylellulose se teint presque uniquement avec les colorants spéciaux : acétequinones, cellitons, etc.

I. Teinture des tissus Soie et rayonne viscosse.1. Teinture à égalité de nuance.

On teindra en 2% avec des colorants directs unissant bien les 2 fibres, tels que :

Orange direct 3 R
Bordeaux — FGO
Rouge solide F., etc.

[Laboratoire : Teinture en Orange direct 3 R 2% (voir Planche XIII, 1, p. 179)
20cc solut. colorant à 1%; 20cc $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10% (20%); 80cc eau; vers 80°]

2. Teinture de la viscosse en réservant la soie.

On teint la viscosse avec les colorants directs réservant la soie, en présence de :

5 à 20 gr. de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ cristallisé par litre, (vers 30°C)
par exemple : Ecarlate solide 4 B S; Bleu direct 3 B.

[Laboratoire : Teinture en Rose direct solide 2 B L 2% (voir Planche XIII, 5, p. 179)
20cc $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10% (40%); 5cc savon (10%); 5cc phosphate Na (10%); 5cc $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ (10%);]

178

3. Teinture en deux bords. Double teinte.

On teint la viscose comme il vient d'être dit, puis on teint la soie avec des colorants acides, vers 60°C , en présence d'acide formique ou d'acide acétique.

Par ex: Etrienne 2 AE 7
Roceline
Violet acide 5 BF

[Laboratoire: Viscose en Vert direct 2%. (voir Planche XIII, 3, p. 179)
Soie en Chromotrope 2R 2%. (voir Planche XIII, 3, p. 179)
celle-ci en présence de 10 cc savon (20%); 3 cc $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; 180 cc eau; vers 80°C]

II. Teinture des tissus Soie et rayonne acétate

On peut opérer: soit en bords, soit en deux bords en teignant la rayonne acétate avec les colorants spéciaux et la soie avec les colorants acides.

Pour réserver l'acétate, on choisira des colorants acides réservant bien l'acétate, par exemple:

- le Jaune naphтол OS
- le Pourcelan 4 R
- le Chromotrope 2R
- le Vert sulf 4 S
- le Vert naphthaline J.

[Laboratoire: a) Teinture avec réserve de l'acétate en Rose direct 2 BL 2% (voir Planche XIII, 2, p. 179) et teinture avec réserve de l'acétate en Rhodamine B 1%. (voir Planche XIII, 6, p. 179) en présence de 2 cc. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (2%); 150 cc eau; 99 g. solution de savon]

b) - Teinture en double teinte: Soie en violet acide A 2R
Acétate en grosseille acétate solide B
(voir Planche XIV, 1, p. 180)



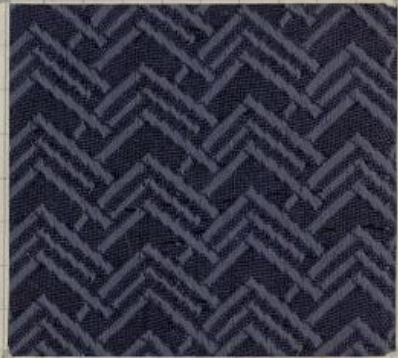
1- Soie et Viscose : Orange
direct 3 R (2%) - (Mauve
uniforme)



2- Soie et Viscose (réserve
de la soie) -
Viscose : Rose direct solide 2 BL 2%



3- Soie et Viscose (double teinte)
Viscose : Vert direct 2%
Soie : Chromotrope 2 R 2%



4- Soie et acétylellulose :
Bleu marine Acétate solide



5- Soie et acétylellulose (réserve
de l'acétylellulose).
Soie : Rose direct solide 2 BL 2%



6- Soie et acétylellulose (réserve
de l'acétylellulose)
Soie : Rhodamine B 1%

BIO.
CNAM



1. Soie et acétylellulose (double
tenite). Soie: Violet acide A2R
Acetate: Groselle acetate sol. B



2. Coton et Viscose:
Bleu ciel direct 6 B 2%



3. Coton et Viscose:
Jaune chloramine EF 2%



4. Coton et acétylellulose:
Groselle acetate sol. B



5. Coton et Acétylellulose (Re-
serve de l'acetate).
Bleu pur diamine EF 2%



6. Viscose et Acétylellulose:
(Réserve de l'acetate)
Bleu Pur diamine EF 2%

III - Teinture des tissus : Coton et rayonne viscosse -

Les colorants directs teignent d'une façon très voisine le coton et la viscosse. Cependant, l'élévation de la température du bain favorise la viscosse.

On teindra vers 3° - 40°C dans un bain contenant :

- 1 à 3 gr. de colorant par litre
- 10 gr. de SO_4Na_2 cristallisé par litre.

Teindre par exemple avec :

- Jaune Chloramine EF
- Rouge 10 B
- Bleu direct 3 B
- Noir direct V

[Laboratoire : Teinture en nuance uniforme avec Bleu ciel Direct 6 B. 2% (voir Planche XIV, 2, p. 180) et avec Jaune chloramine EF 2% (voir Planche XIV, 3, p. 180) ; 200 cc colorant à 1% ; 20 cc SO_4Na_2 à 10% ; 80 cc eau ; Basse température pour le coton (favorisé également par le savon) ; température plus élevée pour la viscosse]

IV - Teinture des tissus : Coton et rayonne acétate -

1. Teinture du coton avec réserve de l'acétate -

On teint en colorants directs en présence de :

- 10% SO_4Na_2
- 2% Acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

par exemple en : - Violet direct 2 B
- Bleu direct 2 B ou 3 B.

[Laboratoire : Teinture avec Bleu pur diamine FF 2% (voir Planche XIV, 5, p. 180) ; 100 cc colorant à 1% ; 5 cc. SO_4Na_2 à 10% ; 1 cc. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (2%) ; 180 cc eau ; bain non prolongé, température moyenne]

2. Teinture en deux bains - Double teinte - Teinture à égalité de nuance -

a. La double teinte s'obtiendra en traitant la rayonne acétate avec les colorants spéciaux, puis le coton avec les colorants directs.

b. On peut teindre simultanément dans un même bain - avec ces colorants - en opérant vers 30°C , et en présence de 5 à 20 gr. de SO_4Na_2 cristallisé par litre.

c. On peut teindre en nuance uniforme avec ^{un} colorant spécial pour rayonne acétate.

[Laboratoire : Teinture avec grosseille acétate sol. B. ; 1 gr. de colorant, 8 gr. de SO_4Na_2 cristallisé ; température 30°C (voir Planche XIV, 4. p. 180)]

V. Teinture des tissus : rayonne viscosé et rayonne acétate.

- On teindra la viscosé en réservant l'acétate, dans les mêmes conditions que les tissus mixtes de coton et de rayonne acétate (voir IV).

[Laboratoire : Teinture avec réserve de l'acétate, en Bleu pur diamine FF (voir Planche XIV, 6. p. 180)]

- La double teinte s'obtiendra par la même méthode que pour coton - acétate (voir IV, 2. b)

VI. Teinture avec les colorants "toutes fibres."

On a réalisé depuis peu de temps, des colorants qui ont l'avantage de teindre simultanément et uniformément les principales fibres.

Il suffit de teindre en présence de 30% à 40% de SO_4Na_2 cristallisé, vers 80°C et pendant environ 1 heure.

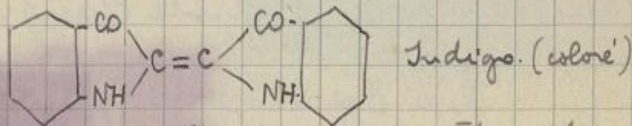
23 - Teinture du coton et teinture de la laine avec l'indigo et les indigosols

(séance du 14 Janvier 1939)

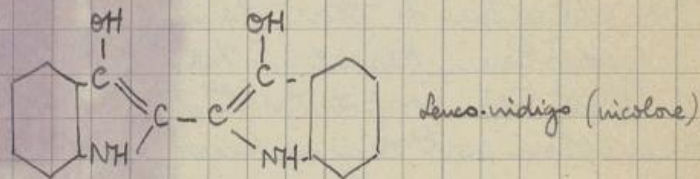
I - Teinture avec l'indigo -

1. Généralités -

La teinture avec l'indigo est le type de la teinture avec les colorants de cuve. Le principe est le suivant : L'indigo est insoluble dans l'eau



, mais les réducteurs font apparaître deux oxydohydriles phénoliques, et le produit de réduction (leuco-indigo) est soluble dans les alcalis :



Le leuco-indigo est un corps jaune, facilement oxydable. Il teint le coton et les fibres animales. Après teinture, la fibre est abandonnée à l'air et l'indigo se reforme.

Pour les fibres animales, l'inconvénient est l'alcalinité de la cuve qui altère fortement la laine. On peut parfois remplacer la soude caustique par l'ammoniaque et ajouter de la colle forte dans la cuve pour maintenir le leuco-indigo en suspension.

2. Teinture Indigo-cuve pour coton -

Préparer une cuve d'indigo de la manière suivante :

10g. d'indigo en pâte 20%
sont malaxés dans un mortier avec
12 cc. de soude à 40° Bé.

- A l'aide d'un peu d'eau, on fait passer le tout dans une fiole conique d'Erlenmeyer, et on porte le volume à 50 ou 100 cc.

On chauffe vers 80°C et retire du feu,
après

3, p à 4 g. d'hydrosulfite de sodium;
et bouché convenablement. Il ne faut jamais chan-
sler après avoir fermé la fiole.

- L'indigo se réduit en donnant une solution
jaune.

Cette cuve-mère est versée dans un vase contenant

3 à 4 litres d'eau, à laquelle on ajoute:

2 à 3 g. d'hydrosulfite de Na.

- On tient sur "champagne" mûre, savonneuse bouillante
et sèche. Le "champagne" est un appareil sur lequel
on attache le tissu de coton et qui permet de le
maintenir tendu dans la cuve.

Il est très important, au point de vue unisson, que
le coton soit rigoureusement débouilli et dégraissé.

[Laboratoire: 10g. indigo pâte 20% avec 12 cc NaOH 40° Bé; diluer avec 70 cc eau;
chauffer 15' (à flamme basse pour éviter ébullition); la cuve mère versée de la cuve de
bain-marie avec 8 litres d'eau et 3g. hydrosulfite; tendre le coton par des pontes sur le
champagne; baigner 1/2 heure; rinçage à l'eau froide, puis savonnage bouillant, puis
rinçage; séchage. (voir Planche XV, 3, p. 185)]

3 - Teinture Indigo-cuve pour laines (colorants béluindones)

Les colorants béluindones sont des indigoides
de cuve dont les leucos sont suffisamment solu-
bles pour ne nécessiter que très peu d'alcali.



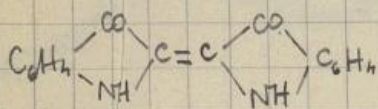
1- Laine : Ecarlate Bélinstone GG.
(Indanthrène)



2- Laine : Indigossil AZB



3- Coton : Indigo



4- Coton : Indigossil O



Indigossols

Marques commerciales:

Indigossol	(Dunard et Buguierin)
Solassol	(Francolor)
Anthrassol	(J.G.)
Cibantine	(Ciba)
Sandozol	(Sandoz)
Soledon	(J.C.J.)
Tniessol	(geigy)
Algossol	(General Dyestuffs Corp.)

A = groupe Algol
H = - helindon.

I = groupe Indanthrène
O = - Indigo

T = groupe Thio indigo

La teinture se fait vers 50° dans des récipients clos contenant pour 10g. de laine :

1g. d' $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,1 g. d'hydrosulfite de sodium
300 cc d'eau.

On y introduit la cuve-mère préparée comme il suit :

Colorant (en poudre) 1g.
Eau 30 cc
 HONa à 40°Be 2 cc
Hydrosulfite de Na 10g

Ce mélange est chauffé à $50^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$ jusqu'à dissolution complète.

On teint dans le bain, pendant 20 minutes, après : 10 cc de sulfate d'ammonium à 10%, puis laisse encore une $\frac{1}{2}$ heure.

On refroidit, sort la laine qui est essorée et oxydée à l'air ou du bain étendu d'eau oxygénée.

On rince ensuite dans l'eau additionnée d'acide acétique, puis dans l'eau ordinaire.

[Laboratoire : Teinture avec 1g. Scarlate Helindone GG; 30 cc. d'eau; 2 cc NaOH ; 1,5 g hydrosulfite; cuve mère versée de 300 cc eau, avec 1 cc NH_4OH et 1g. hydrosulfite; développement par passage en bain d'eau oxygénée étendu; passage dans: 300 cc. eau + 10 cc $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, puis de l'eau pure - La laine se teinte en rouge sale de le bain de l'eau, et se colore en rouge franc par oxydation - (voir Plaque XV, 1, p 185)]

II - Teinture avec les Indigosols.

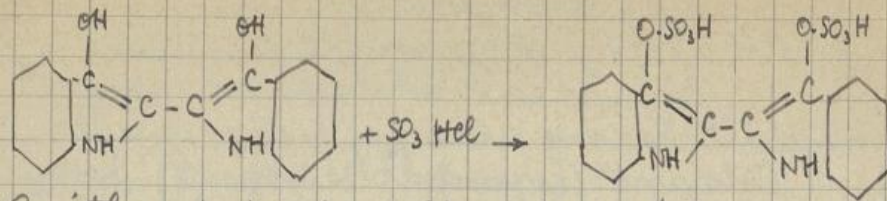
1. Généralités -

Malgré la simplicité de la préparation des cuves à l'hydrosulfite, on a cherché à supprimer cette préparation.

On y est parvenu de diverses manières, dont la plus importante est la solution fournie par les indigosols.

- Le leuco indigo fournit avec la chlorhydrique sulfur-

- nique, des éthers sulfuriques, stables en milieu neutre, très solubles dans l'eau:



Ces éthers présentent l'avantage d'être de véritables matières colorantes. Ils teignent aussi bien d'ailleurs les fibres végétales que les fibres animales. Or ces indigosols sont décomposés par les oxydants acides en: indigo et acide sulfurique, et cette oxydation peut se faire facilement sur la fibre, par le chlorure ferrique, l'acide nitreux, le bichlorure de potassium, etc.,

2. Teinture du coton en Indigosol -

La teinture se fait par foulardage dans un bain de:

{ Indigosol	50 gr.
{ Eau chaude	350 gr.
{ Adhagante 66%	25 gr.
{ Nitrite de Na cristallisé	8 gr.
{ Eau	50 gr.

On seiche et passe durant deux secondes dans un bain de: 20° d'acide $\text{SO}_4 \text{H}_2$ à 66°Be ,
par litre d'eau à 20°C

On laisse à l'air pendant $\frac{1}{2}$ à 1 minutes, lave et neutralise par $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ étendu.

On peut répéter l'opération plusieurs fois, pour obtenir des nuances forcées.

[Laboratoire: Teinture exécutée dans les conditions ci-dessus indiquées; la difficulté principale consiste dans le développement qui, très rapide, doit donner une union sur toutes les parties du tissu. (voir Planche XV, 4, p. 185)]

3. Teinture de la laine en Indigosol.

99

La teinture s'effectue comme pour les colorants acides et on développe par le bichromate de potassium, acide. Le bain est monté avec :

5% de sulfate d'ammonium,
la quantité voulue de colorant Indigosol dissoute dans un fer d'eau chaude (mais non bouillante).
On monte au bouillon en une $\frac{1}{2}$ heure, fait bouillir également pendant une $\frac{1}{2}$ heure et épuise le bain avec :

1 à 10% d'acide acétique ou vinaigre.

Rincer et développer dans le bain suivant :

1 à 3% de sulfocyanure d'ammonium

0,7 à 3,5% de bichromate de potassium.

Maintenir pendant un $\frac{1}{4}$ d'heure à 30°C et ajouter :

10 g. d'acide sulfurique à 66°Be , par litre.

Chauffer $\frac{1}{4}$ d'heure à 80°C .

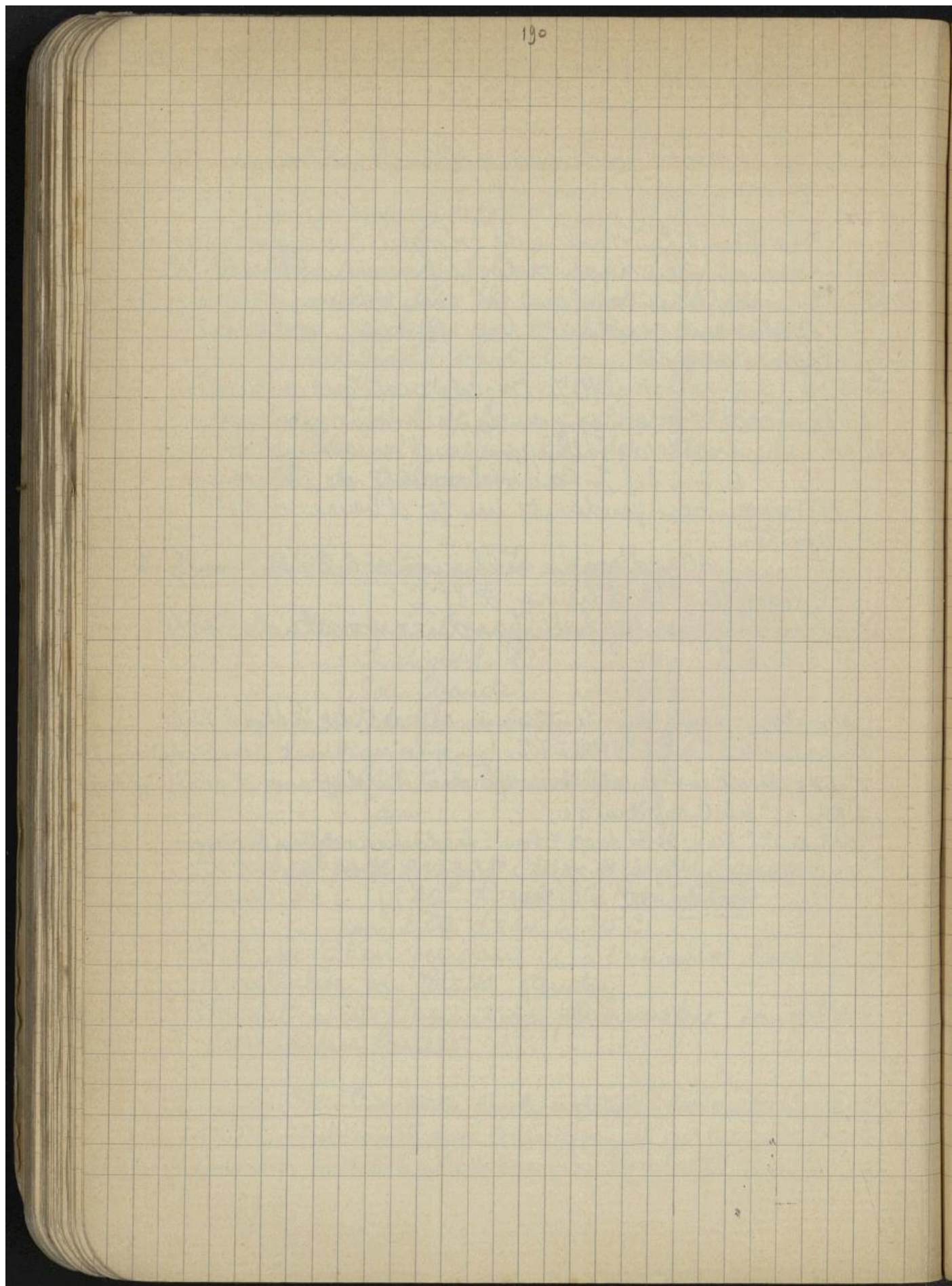
Rincer et neutraliser par du carbonate de sodium à 0,2%.

[Laboratoire: Laine 10g.; Teinture avec 0,3 de Violet Indigosol AZB; en présence de 5% sulfate d' NH_4 à 10%; bain épuisé rapidement, sans adjonction d'acide; devient incolore; la laine n'est pas colorée; Développe avec 3% de sulfocyanure d' NH_4 + 3% de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et eau q.s.;

add. de 2% SO_2H_2 66°Be ds 250 cc d'eau - la coloration violette se développe.

Neutralisation par CO_3Na_2 (0,2%) ou: 2% solut. à 10% ds 100 cc eau.

(voir Plaque XV, 2, p. 185)]



24 - Impression sur coton avec l'Indigo et les indigossols Rougeol de l'Indigo et des indigossols.

(séance du 4 Février 1939)

I. Principe -

L'impression du coton avec l'indigo présente quelques difficultés.

Le principe est le suivant :

On imprime sur le tissu un mélange d'indigo ou d'un autre colorant de cuve, de soude caustique, et de l'hydrosulfite stabilisé par le formol, combinaison qui porte le nom de Rougeol.

Ce Rougeol présente l'avantage d'être stable jusqu'à 100°C . et il n'exerce sur l'indigo une action réductrice qu'à cette température.

Le tissu imprimé est vaporisé dans de la vapeur humide exempte d'air. Dans ces conditions, l'indigo est réduit par le Rougeol et se fixe sur le coton, grâce à la soude caustique et à l'humidité.

On comprend facilement que s'il y a de l'air dans l'appareil, le Rougeol est oxydé aux dépens de l'oxygène et s'il n'y a pas assez d'humidité, le bleu indigo est fixé imparfaitement à la surface du tissu (l'impression ne tiendra pas au lavage).

II - Impression avec l'Indigo.

Imprimer sur le tissu, la préparation suivante :

2, 1^{re} g. de Rougeol E (Rougeol NC) [K].
dissous dans :

2, 3^e g. d'eau à 50°C - 60°C .

Refroidir et incorporer à un épaississant de British Gum, préparé de la manière suivante :

158. British Gum en poudre

15 gr. d'eau

Faire bouillir, refroidir et ajouter peu à peu :

53 gr. NaOH à 45° Bé, et en dernier lieu :

6 gr. d'indigo en pâte à 20% en pâte
dans 6 gr. d'eau

100.

Vaporiser à 100-102°C pendant quelques minutes, après extraction de l'air, et en vapeur humide ; l'impression passe au jaune et se développe ensuite à l'air et au lavage à l'eau de savon.

[Laboratoire : Impression à la machine (voir Planche XVI, 1, p. 193)]

III. Impression avec les indigosols.

Cette impression se fait très simplement en imprimant une solution concentrée et épaisse de colorant, et en développant par oxydation, soit au nitrite de sodium, soit au chlorure ferrique, soit par un autre oxydant :

— Contenu d'impression :

Indigol O 5 gr.

Eau q.s. pour dissoudre

Gomme q.s. pour 100 gr.

Développer dans :

Chlorure ferrique 20 à 40 gr.

Acide ClH

ou

Acide SO_4H_2

Eau q.s. pour 1 litre

} 10 gr.

Laver complètement, et au besoin, blanchir les fonds

Impression au coton en Indigo.

Planche XVI

101



1. Impression directe : Indigo



2. Impression directe : Indigosol O



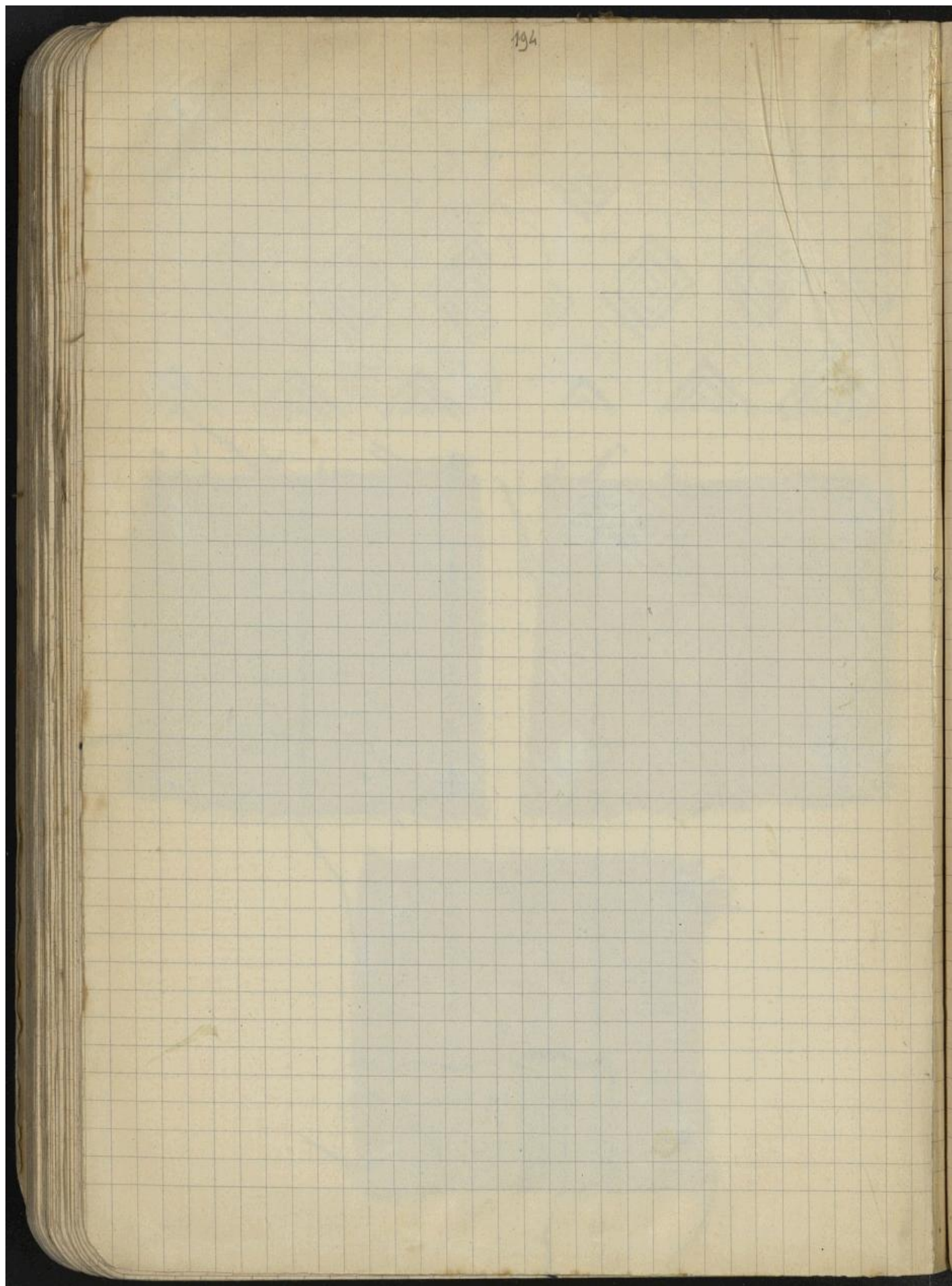
3. Rougeage au bichromate de Na au fond d'Indigosol O



4. Rougeage réducteur (Lencothope W) au fond d'Indigosol O



5. Rougeage au chlorate de sodium au fond d'indigosol O.



par un acidage et un rinçage.

[Laboratoire: Impression à la machine; développement avec acide SO_2H_2 ; rinçage ds eau acidulée par dH^+ . (Voir Planche XVI, 2, p. 193)]

III - Rougeage de l'Indigo -

- Imprime -

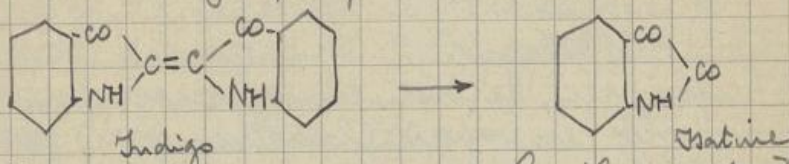
On obtient des effets colorés ou blancs sur fonds d'indigo en imprimant un mélange de colorant convenable et de produits de finissant l'indigo.

Le rougeage se fait de deux manières:

- soit par oxydation
- soit par réduction.

1 - Rougeants oxydants -

On oxyde l'indigo qui passe à l'état d'isatine:



L'isatine colorée en jaune est facilement éliminée par le lavage.

2 - Rougeant au bichromate de sodium.

On imprime la solution suivante sur fond de teinture en Indigo sol O:

- { 18 g. de bichromate de Na (plus soluble que celui de K)
- { 27.6 d'eau chaude
- { 6.4 CO_3Na_2 anhydre
- { 28 amidon grillé
- { 20 d'eau.

100.

Après impression, on sèche et décolore en passant pendant $\frac{1}{2}$ à 1 minute dans un bain chauffé à 60°C de :

60 gr. acide sulfurique 66 Be
20 . acide oxalique
920 eau

1000 g.

On lave et savonne au besoin. [voir ^{Impression à la main} Planche XVI, 3, p. 193]

b. Rougeant au chlorate de sodium.

Préparer une solution de :

20 gr. de chlorate de sodium
2 gr. d'épaississant $\frac{1}{2}$
20 de Kaolin $\frac{1}{2}$

Chauffer légèrement et ajouter :

5 gr. ferrocyanure de potassium
20 épaississant $\frac{1}{2}$
10 acide acétique.

100 g.

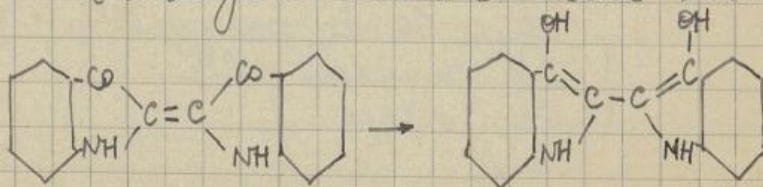
Imprimer, sécher et vaporiser pendant 1 à 2 minutes en vapor chaude, puis passer dans un bain de soude caustique, contenant :

5 à 10 cc. NaOH 40 Be par litre, à la température de 50°C .

[voir Planche XVI, 5, p. 193]. Impression à la main]

2. Rougeants réducteurs.

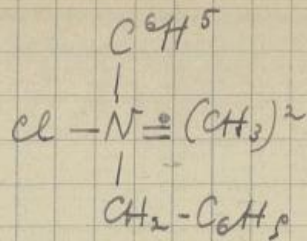
On réduit l'indigo à l'état de leuco-dérivé.



197

103

Grâce à l'addition d'un produit spécial: le leucotrope, le leucodérivé est amené à un état de combinaison qui l'empêche de se réoxyder.
Le leucotrope O est le chlorure de diméthyle-benzylphénylammonium:



mais les rougeages restent jaunâtres, car la combinaison formée ne s'en va pas au lavage.

Le leucotrope W est le sel de calcium de l'acide disulfonique du leucotrope O; la combinaison qu'il donne avec le leuco-indigo s'élimine au lavage, le rougeage est plus vif.

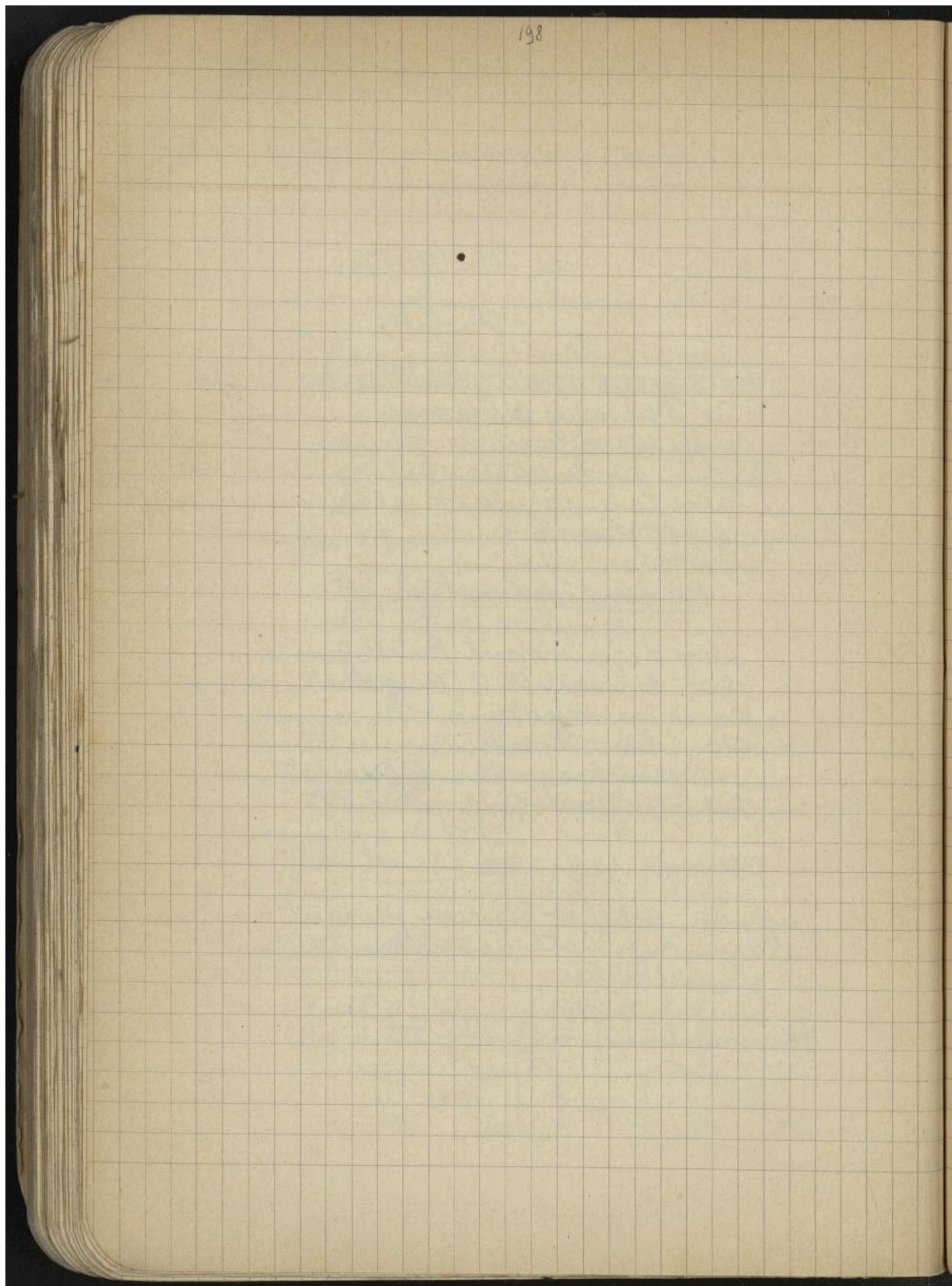
Rougeant de leucotrope W:

46 gr. d'épaississant Britishgum 1/2
20 de longalite C (Rougeol NC), dissoudre et refroidir.
10 leucotrope W
4 Anthraquinone pâte à 30%
20 Oxyde de zinc pâte à 50%

100 g.

Imprimier; sécher et repousser pendant 4 à 5 minutes
- Passer au silicate de sodium 1 à 2%.
Laver et sécher.

[Impression allemande] von Planche XVI, 4, p. 193]



25 - Teniture et impression avec les colorants azoïques insolubles (colorants du naphtol AS) : Rouge de p-nitraniline et grenat d' α -naphthylamine.

(séance du 21 Janvier 1939)

I. Principes -

- La méthode de teniture du coton avec les azoïques insolubles a pris depuis peu une grande extension, car elle conduit à des nuances aussi, sinon plus, solides que celles des colorants d'alizarine.

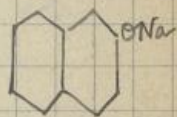
Le principe en est le suivant :

On imbibue le tissu de β -naphtol dissous dans la soude, sèche et passe en bann de diazoïque par exemple le diazo de p-nitraniline.

La copulation se fait instantanément et le colorant rouge se forme dans l'intérieur des fibres.

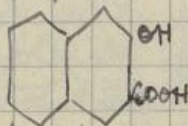
- Cependant l'opération présente l'inconvénient suivant :

le coton n'a pas d'affinité pour le β -naphtolate de soude. Il faut donc sécher le tissu, avant de le passer en bann de diazoïque.

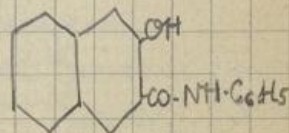


Le séchage d'un tel tissu est délicat car le β -naphtol s'altère rapidement à l'air et se sublime, si l'on élève la température de l'étuve au dessus de 40°C .

On a remplacé le β -naphtol par les arylides de l'acide β -hydroxynaphthoïque :



on naphtols AS du type suivant :



Ces produits teignent réellement le coton et il est inutile de se chler. En outre, en utilisant des anilides variées et des bases variées, on obtient des nuances allant du jaune au bleu et au noir.

- En général toutes ces teintures sont très solides au lavage, au chlore et au débonillissage alcalin même sous pression; seule la solidité à la lumière n'est pas excellente.

II - Préparation du coton en naphtol AS.

Faillarder le coton dans :

Naphtol AS	g. f.
Faillade à 30° Be	70 cc
Sulfoninate de Na, à 60%	20 g.
Alcaldhyde formique.	4 cc

et Eau en g. f. pour un volume total de 1 litre.

Le tissu ainsi faillardé est développé dans une solution de diazoïque : Rouge de p-nitraniline ou Genat d'X naphtylamine.

III - Teinture en Rouge de p-nitraniline.

Ce diazoïque est préparé ainsi : on dissout à chaud :

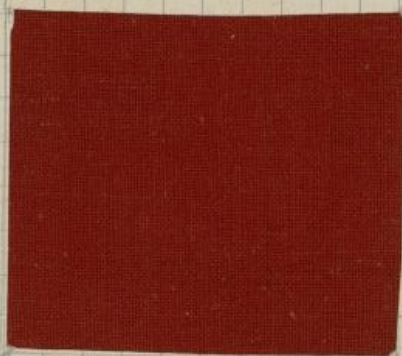
25 à 30 g. de p-nitraniline
dans 120 cc. eau bouillante
44 cc. acide ClH à 22° Be.

L'usage dans :

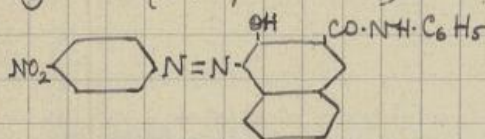
100 g. d'eau froide
100 g. de glace

On ajoute à la solution refroidie vers 0°C, d'un seul coup et en agitant :
50 à 55 cc. de White de Na, solution à 29%.

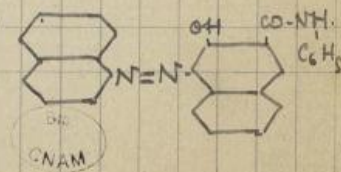
Teniture avec les azoïques insolubles en color.

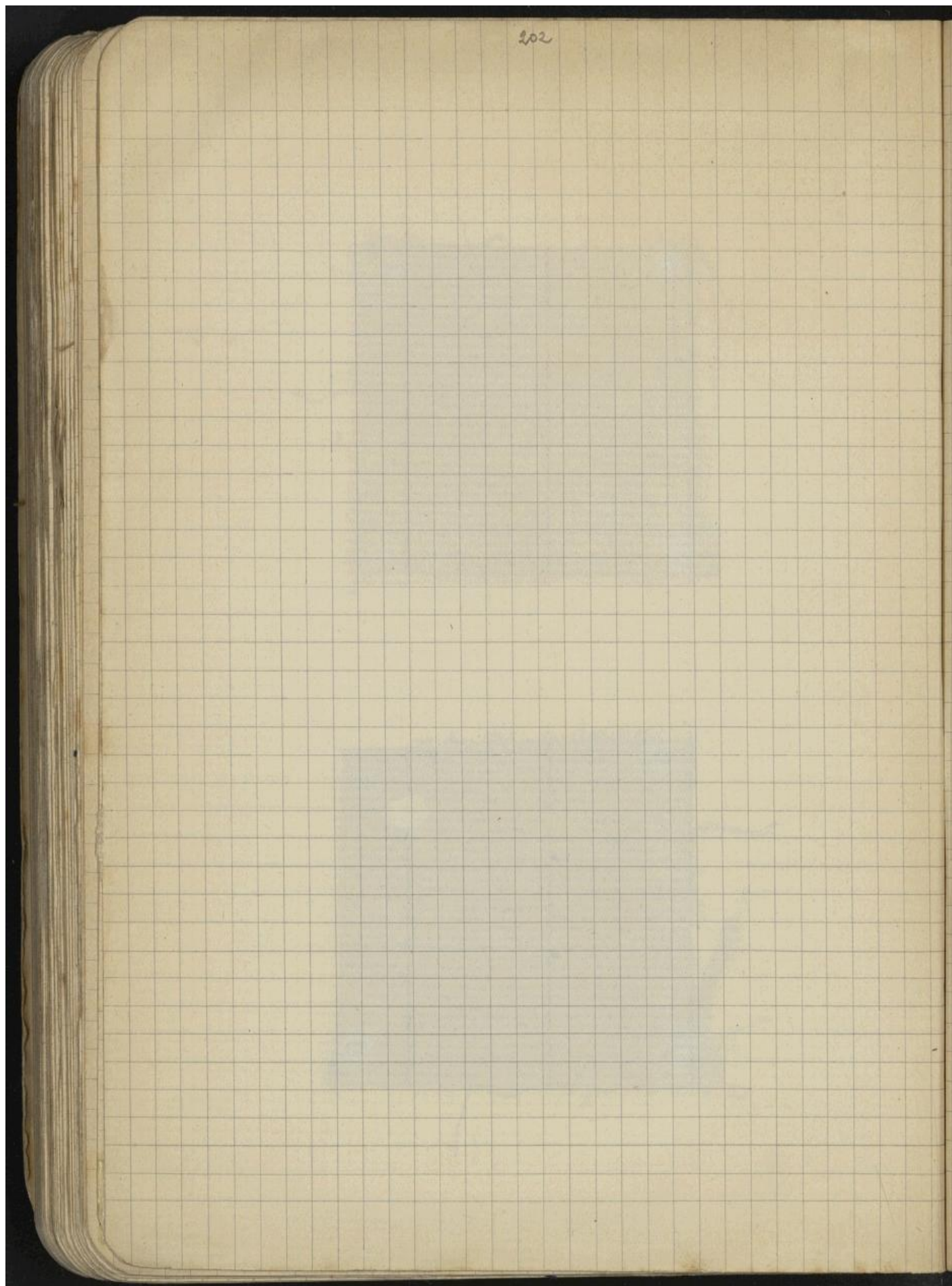


1- *p*-nitraniline diazotée et couplée sur naphtagol B (Naphtol AS): Rouge para

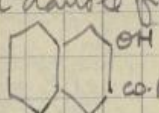
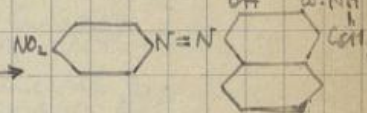


2- α -naphthylamine diazotée et couplée sur naphtagol B (Naphtol AS): Grenat d' α -naphthylamine





- On brasse énergiquement, filtre et complète à 1 litre.
 Au moment de plonger le coton naphtholé, ajouter:
 60 gr. d'acétate de sodium.
 Après développement, rincer et savonner à froid.

[Laboratoire: p-nitraniline (poudre jaune), dissolution rouge clavier;
 $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{NH}_2 + 2\text{ClH} + \text{NO}_2 \text{Na} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2 \text{N}=\text{NCl} + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$;
 mettre la glace de fond du vase et dans le filtre;
 Copulation: $\text{C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2 \text{N}=\text{NCl} +$  $\rightarrow$ 
 (voir Plaque XVII, 1, p. 201)]

IV. Teinture en Genat d' α -naphtylamine.

- Le coton préparé en Naphtol AS (voir II) est passé dans une solution de diazo naphtylamine préparé de la manière suivante:

14 gr. 2 d' α -naphtylamine, sont dissous dans 300 cc. eau chaude et 10 à 15 cc. acide ClH à 22° Be'

- Refroidir et verser dans:

200 gr. de glace et 20 gr. acide ClH à 22° Be'

- A la solution refroidie vers 0°C, on ajoute peu à peu en agitant:

26 cc. de nitrite de Na à 29%

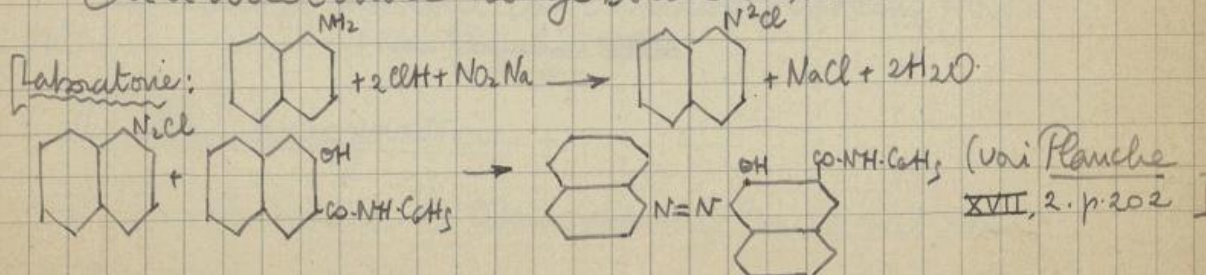
Laisser réagir 10 minutes; filtrer.

Au moment de l'emploi, ajouter:

30 gr. Acétate de sodium.

Compléter à 1 litre.

Le coton teint est rincé, savonné à froid et séché.
 On a une teinte rouge bordeaux.



V. Impression du coton en Rouge de p-nitraniline.

Pour imprimer, on peut :

- a) - soit foularder le tissu en Naphtol AS, sécher et imprimer la solution épaissie de diazoïque.
- b) - soit imprimer le Naphtol AS et passer en bain de diazoïque.

- La première méthode (a) semble donner de meilleurs résultats.

- La solution diazoïque est préparée de la manière suivante :

p-nitraniline	11 gr.
eau	60 gr.
Acide ClH 22° Bé	17 gr.

Refroidir et ajouter :

100 gr. de glace pilée,
puis d'un coup et vers 0°C ;
21 cc. de NO_2Na à 29%.

Porter à 22° cc. et épaissir avec :

200 gr. épaississant.

Après impression, sécher.

Rincer d'abord dans l'acide ClH étendu, puis dans l'eau.

Savonner et blanchir le fond par de l'hypochlorite de sodium étendu.

26. Teinture et impression avec le Noir d'aniline. Réserves sous Noir d'aniline.

(séance du 28 janvier 1939)

Le Noir d'aniline est un pigment noir insoluble qui se forme par oxydation complète de l'aniline, en présence de catalyseurs métalliques.

Pour la teinture et l'impression, on provoque cette oxydation au sein même de la fibre de coton.

- A -

- Teinture -

I. Teinture en un bain -

On prépare le bain de la manière suivante :

{ 5 gr. d'aniline
10 gr. d'acide ClH à 22° Be

ou

6 gr. de chlorhydrate d'aniline.

On ajoute : 100 cc d'eau froide, puis une solution
de : 6 gr. bichromate de sodium
dans 900 cc d'eau.

On plonge le coton bien désoilli dans cette solution et on chauffe très lentement à 50°-60°C.

Le Noir d'aniline se forme : partiellement dans le bain, partiellement sur la fibre.

On rince et savonne au bouillon plusieurs fois.

(d'après Hⁿ) -

[voir Plaque XVIII,]

II. Noir d'oxydation -

On fularde le tissu dans le bain suivant :

10 g. de chlorhydrate d'aniline
 0,5 g. d'aniline
 3 g. de chlorate de sodium.
 15 g. acétate d'alumine 10° Bé
 sel de cuivre (SO_4Cu ou CuCl_2)
 100 cc d'eau.

On étend le tissu dans une étuve humide à 50°C .

Le tissu se vit peu à peu et est finalement oxygé par passage dans une solution de:

0,5 g. bichromate de sodium.
 100 cc d'eau. [Voi Planche XVIII, 1, p. 207]

III - Tenture en Noir vapeur.

On bouillie le tissu dans le bain suivant:

20 g. de chlorhydrate d'aniline
 1 g. d'aniline
 70 cc d'eau.

que l'on mélange à froid avec les 2 solutions froides ci-après:

a.

16 g. 2 de ferrocyanure de K.
 120 cc d'eau

b.

9 g. chlorate de Na
 20 cc eau

On sèche et expose le tissu pendant une ou deux minutes.

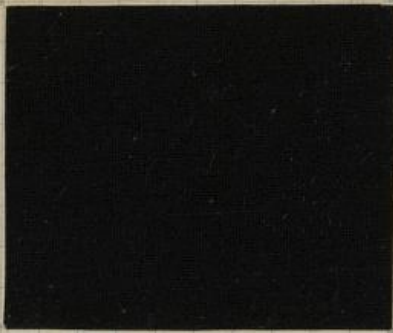
On bichromate ensuite dans un bain à 50°C , contenant:

3 à 5 g. de bichromate de Na, par litre d'eau.

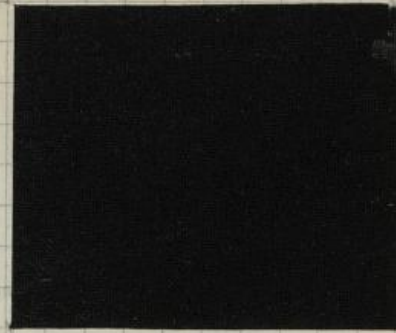
[Voi Planche XVIII, 2, p. 207]

- B -

- Impression -

Noir d'aniline sur coton108
Planche XVIII

1- Noir d'aniline (Noir d'oxydation)



2- Noir d'aniline (Noir vapeur)



3- Noir d'aniline : Impression directe



4- Noir d'aniline : avec réserve blanche



5- Noir d'aniline : avec réserve colorée (saffron)

I. Impression en Noir d'aniline.

On imprime sur le tissu, la préparation suivante :

Gomme $\frac{1}{4}$ (Epaississant)	50 g.
Sel d'aniline broyé	9.4
Aniline	0.8
Chlorate de sodium	2.8
Eau	1 ^{re} cc.

ajoutée à la suivante :

Tenocyanure de potassium	5 g.
Eau	10 ^{re} cc.

Vaporer quelques minutes et passer en solution de bichromate à 5 g. par litre

[Laboratoire: Impression à la machine (voir Plaque XVIII. 3, p. 207)]

II. Réserves sous noir d'aniline.

On obtient facilement des réserves dans l'article Noir Vapeur, en imprimant après ou avant foulardage des composés alcalins ou réducteurs qui empêchent la formation du Noir.

En ajoutant des colorants qui résistent à ces réactifs, on obtient des effets colorés sur fond noir.

1. Réserve blanche.

On imprime le tissu foulardé dans le bain pour Noir vapeur et séché, avec :

Acétate de Sodium	15 g.
Bisulfite de sodium à 30° Be	13.8
British Gum	10.
Eau	20.

On vaporise et achève de développer dans un bain de 5 g. bichromate de Na dans 1 litre d'eau.

[Laboratoire: Impression à la machine (voir Plaque XVIII. 207, 3)]

2. Réserve colorée avec un colorant basique -

On bouillait le tissu dans un bain pour Noir
vapeur, additionné de :
5 g. environ de tannin par litre,
et sèche.

On prépare ensuite la réserve suivante :

2 à 3 g. colorant basique (par exemple :
Jafranin).

10 g. acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 80 Be°

13 g. d'eau

50 g. Épaississant A

20 g. Acétate de Sodium.

L'épaississant A est formé de :

17 g. Butyl Gum

2 g. Amidon

27 g. Eau

3 g. émetique.

10 g.

On développe le Noir par vapourage et richo-
-matage comme dans les autres cas :

5 g. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2$

dans 1 litre d'eau.

[voir Plaque XVIII, 4. p. 207]



- Laine -	- Soie -	- Coton -	- Rayonnes de cellul. régénérée
<u>Colorants basiques</u>			T = 70° max.
3% CH_3COOH 5% alun T = 90° (max.)	99 g. CH_3COOH 2% savon 150° d'eau	Mord. au tannin (8%) ; exp. sans rincer et passer en cinétique (1) (4%) - exp. r. et t. en B. neutre (1) ds 150° d'eau.	Ne pas mord., t. avec : - Auramine - Violet méthyle 2 à 5% alun ou CH_3COOH
<u>Colorants acides</u>			
10 à 20% SO_4Na^2 2 à 4% SO_4H^2 [ou CH_3COOH en cas de ppé.]	id.,	<u>Colorants directs</u>	
	99 g. CH_3COOH (30 g.) 2% savon 150° d'eau	10% ClNa ou 20% SO_4Na^2 et 2% CO_3Na^2 (entier à froid)	T = 70° max. B. neutre (p. nuances claires) et 20% SO_4Na^2 (p. nuances moy. et foncées)
<u>Colorants chromatables</u>			
Chromotrope 2R (3%) Noir diamant PV. (5%) Teindre avec : 10% SO_4Na^2 3% CH_3COOH puis refroidir et add. 2% SO_4H^2 , bouillir et épuiser. Développer avec : 2% $\text{K}_2\text{O}^7\text{K}^2$, que l'on ajoute au bain bouillie 30'. - Savonner après t.		- Alizarine - Camphène } Prendre 50° de sol. de col. et 100° d'eau - T. en B. neutre (au bouillie et en agitant p. éviter taches)	
<u>Colorants sulfurés</u>			
		Dissoudre ds 20° eau bouillante 1,5 g. Noir sulfuré 2EB 4 g. Na_2S [pas de Na_2S pour la Discolorine]. T. vers 90° avec	180° SO_4Na^2 à 10% 70° CO_3Na^2 à 10%
<u>Colorants directs développables</u>			
		- Primuline (3%) - Noir direct BH (5%) G. en présence de : 20% SO_4Na^2 et 3% CO_3Na^2 rincer.	
		Diazo : 3% Na^+Na et 10% HCl (laisser 20' à froid)	
		Développer ds l'un des bains ci après :	
		- Phénol 5° NaOH 5° Eau 100°	
		- Resorcin 5 - 8 - 100.	
		- B. Naphtol 5 - 10 - 100.	
		- m-phén. d. f. - 100.	
		(opérer à froid, laisser 30' ; s. exp. r. et savonner)	
<u>Colorants métallifères</u>			
10 à 20% SO_4Na^2 20 à 40% SO_4H^2 (30 g.)			
(2) Les pourcentages d'acides sont ceux d'acide concentré.			

- Teinture de la Rayonne d'acétylcellulose -

- Colorants basiques -

granadine - Saffranine → avec 1^{er} de Nitrate de zinc ^(54 g) et q.s. d'eau
 Bleu Victoria → avec 3^{es} de Nitrate de zinc

- Colorants acides -

Citronne - Roccaline - Alizarine azurée.

Teindre en présence de : 5 à 10% SO_4Na^2

- Colorants spéciaux Insolubles -

grosjeune acétate - Non acétate -

Prendre 0.5 à 1% de colorant (p. 5% de tissu) et émulsionner avec 99 g. de liq. de savon et un peu d'eau chaude.

- Puis verser dans 150 cc d'eau à 30°C, contenant :

Nota : utiliser $NaOH$ 2% de sulfonate
 CO_3Na^2 et savons 2% de savon - G. 1 h à 80° max.
 alcalins -

- Teinture des fibres mélangées -

I. Teinture en nuance unie

(prendre 200 cc de colorant)

1^{er} { Pour tous les articles mixtes, on teindra en : Colorant Direct 2%, à l'exception des articles { X + Rayonne acétate → Color spécial p. acétate
 Lanie + Soie qui se teindront en { Color basique ou en Color acide { 3% SO_4H^2 10% SO_4Na^2 (Paracou p. Soie)

2^o { Pour tous les articles mixtes, ajouter au bain : 20% SO_4Na^2 ; à l'exception des articles : { - Lanie + Soie - Viscose ou coton + Acétate : 8% ou 80% SO_4Na^2

Nota : Lanie + Soie : Baillon favor. Lanie ; excès d'acide et t=60° favor. Soie
 Coton + Viscose : élevé de temp. favor. Viscose ; add. savon favor. Coton
 Lanie ou Soie réservée + Coton → G. en bain cont.

II - Teinture avec réserve d'une fibre et teinture en double teinte.

(prendre 100" de colorant, sauf p. la réserve de la Soie)

Laine ou Soie } avec { Coton ou Viscose

Teinture du Coton (ou de la Viscose) → Color. Directs

- Laine ou Soie réservée Double teinte. { 20" SO_4Na^2 à 10% (5 à 20% de bain de le cas: Viscose-Soie)
10" savon 10% (5" de le cas: Coton-Soie)
2 à 5" CO_3Na^2 10%
0,5 phosphate Na 10%

Laine en }
Ponceau; puis
Coton en }
Dingo Noir
dir. BH

Teinture de la Laine → Color. Acides

- Coton ou Viscose réservée Double teinte { 40% SO_4Na^2
3% SO_4H^2

Teinture de la Soie → Color. Acides [ou basiques]

- Coton ou Viscose réservée Double teinte { 10" savon à 10%
2" CH_3COOH
Soie: en Bleu ou Vert acide; puis coton en Rose dir. sol. LBL

- Laine et Soie -
(Double teinte)

- 1) Teint. de la Laine → Col. Acides [orange II violet agrip 4Bs] 1 à 2% SO_4H^2 (100")
[ces colorants réservent la soie assez bien; améliorer par rinçage de sulfonate 2% ou passer ds Acétate NH_4 5% bouillant; ou ds $\text{H}_2\text{O}^2 + \text{NH}_3$ tiède.]
La soie ainsi réservée peut être teinte (v. c. après.)
- 2) Teint. de la Soie { → Col. Acides [Atrazine] → 5% CH_3COOH (40")
ou → Col. Basiques → 5% CH_3COOH (à froid)

- Coton ou Viscose ou Laine ou Soie et Ray. Acétate -

Teint. de la Ray. Acétate → Col. spec. visol. p. Ray. Acétate

- Réserve de l'autre fibre ou Double teinte (dans ce cas t. d'abord la Ray. acétate)

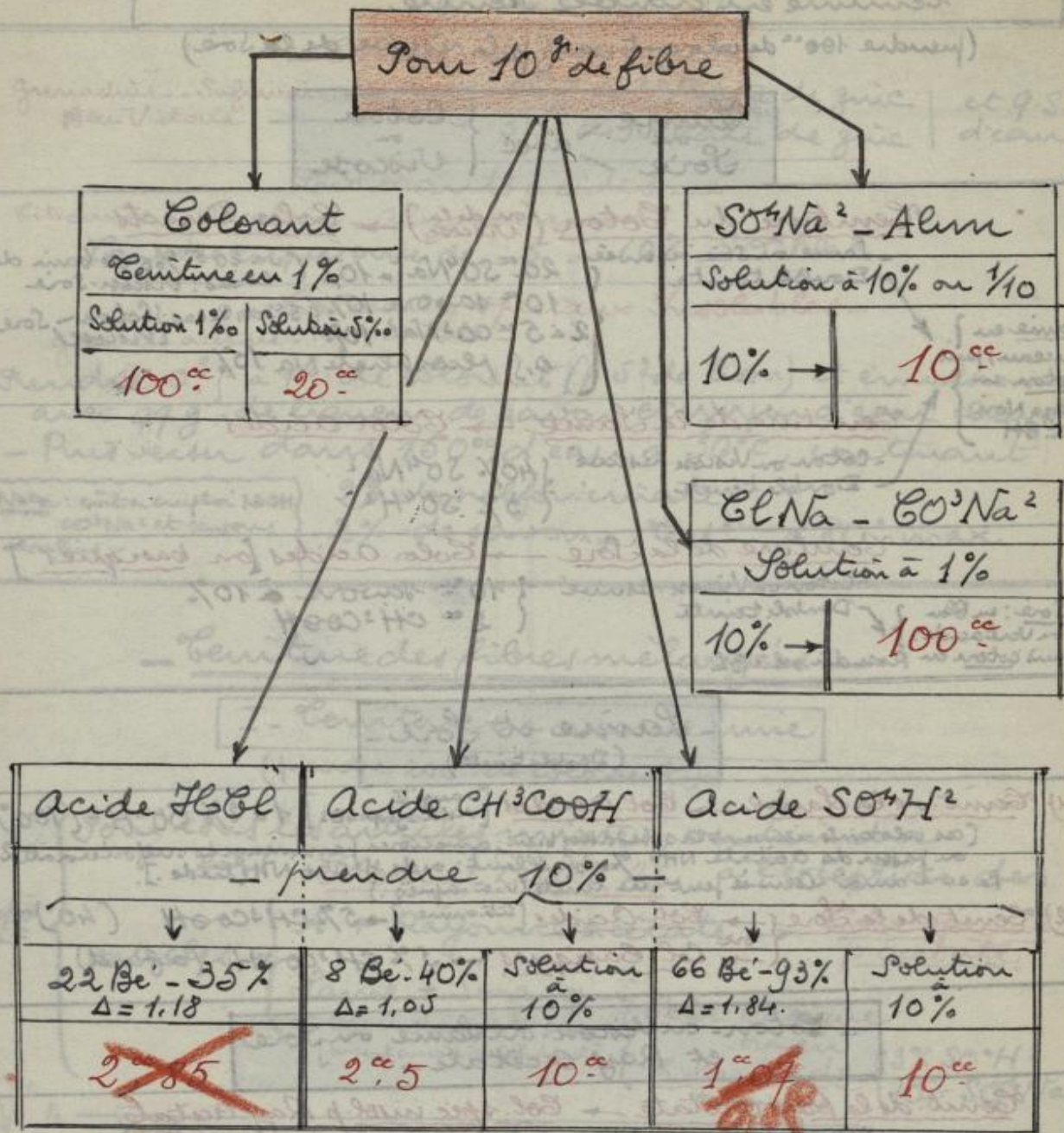
Teint. du Coton ou de la Viscose → Color. Direct

- Réserve de la Ray. Acétate { 10% SO_4Na^2
2% CH_3COOH

Double teinte: Bain unique { Col. sp. p. Acétate
Col. Direct { 5 à 20% SO_4Na^2 % de bain

Teint. de la Laine ou de la Soie → Col. Acides ou Basiques

- Réserve de l'acétate [sauf ceux montant y Ray. Acétate]
- Double teinte: Bain unique { Col. sp. p. acétate 2% savon
Col. acide 2% CH_3COOH



$$1\% = 0,01 = \frac{1}{100}$$

$$10\% = 0,1 = \frac{1}{10}$$

$$1\%_0 = 0,001$$

Pour 10^8 :

$$10\% \text{ de } x \text{ à } 10\% = 10$$

$$10\% \text{ de } y \text{ à } 1\% = 100$$

- Teniture {
- 1° Préparation des fibres (débouillir)
 - 2° Préparation du bain de teniture
 - 3° Teniture
 - 4° Traitements ultérieurs.

Teinture et Impression du coton

I. Azoïques insolubles

Rouge para-nitraniline

en Teinture:

1° Foulardage en Naphtol AS:

(ex: Naphtagel B)

Foulander le coton dans la solution ci-après (chauffer pour dissoudre):

Naphtol AS	9 g
Sonde 30 Be	15 cc
Sulfoniate	20 g
Formol 40%	4 cc

Eau (en q.s. pour total de 1000 cc)

2° Préparation du bain de diazoïque:

Dissoudre à chaud:

p. nitraniline	30 g
Eau bouillante	120 cc
Acide HCl 22 Be	44 cc

refroidir vers 40° et ajouter:

Eau froide	100 g
glace pilée	100 g

; puis à la solution refroidie vers 0° ajouter d'un seul coup, en agitant:

Nitrite de Na — 55 cc

- Presser, filter (glace) et compléter avec de l'eau pour 1000 cc

3° Développement

Plonger le coton naphtolé dans la solution après ajout d'Acetate de Na — 60 g. puis mixer, savonner à froid.

en Impression:

(Machine)

1° Foulardage en Naphtol AS:

(ex: Naphtagel B)

Foulander le coton dans la solution ci-après (chauffer pour dissoudre):

Naphtol AS	9 g
Sonde 30 Be	15 cc
Sulfoniate	20 g
Formol 40%	4 cc

Eau (en q.s. pour total de 1000 cc)

2° Préparation du bain de diazoïque:

Dissoudre à chaud:

p. nitraniline	11 g
Eau bouillante	60 cc
Acide HCl 22 Be	17 g

refroidir vers 40° et ajouter:

glace pilée	100 g
-------------	-------

; puis à la solution refroidie vers 0° ajouter d'un seul coup, en agitant:

Nitrite de Na — 21 cc

- Puis épaissir avec:

Adragante 60%

Imprimer le coton naphtolé avec la solution; sécher; puis mixer de l'eau acidulée par HCl; puis de l'eau pure - Orfent améliorer le fond, par usage de NaCl très étendu.

Grenat d'α-naphtylamine

(Teinture)

1° Le coton est foulardé de un bain de Naphtol AS (voir ci-dessus)

2° Diazoïque:

Dissoudre à chaud:

α-naphtylamine	14 g,3
Eau bouillante	300 cc
Acide HCl 22 Be	15 cc

Refroidir et verser dans

glace pilée	200 g
Acide HCl	20 g

à cette solution refroidie vers 0°

310.
CNAM

ajouter peu à peu (agiter):

Nitrite de Na — 26 cc

Laisser 10' - Filter -

3° Développement: ajouter avant:

Acetate de Na — 30 g. et compléter à 1 litre

II. Noir d'aniline

en écriture:

1° Noir en un bain:

Foulander pendant $\frac{1}{2}$ h ds:

6^g chlorhydrate d'aniline
100 cc. H₂O.
(ou: 5 g. aniline
10 g. HCl)

puis ajouter
petit à petit:

6^g Cr²O⁷Na² ds 900 cc. d'eau.

(quand on a ajouté la $\frac{1}{2}$ de cette solution
chauffer progressivement vers 50°)

- après écriture: rincer, savonner
bouillonnant.

2° Noir d'oxydation.

Foulander le coton ds:

10^g chlorhydrate d'aniline

0,5 aniline

3. chlorate de Na.

15 - Acetate d'alumine

0,3 - 50^g Cu anhyd.

100 cc. d'eau

- Étendre ensuite ds étuve humide

à 50° - Verdissage 6 heures

Oxydation ensuite avec:

Cr²O⁷Na², 5% H₂O

3° Noir Vapeur.

Foulander le coton dans:

2^g chlorhydrate aniline

1,5 aniline

2^g eau.

qui est mélangé aux 2 solutions
ci-dessous:

16^g 2 ferrocyanure
12^g eau.

9^g chlorate Na
2^g d'eau

- Sécher - Vaporiser en M-P.

- Oxyder ds bain de:

Cr²O⁷Na², 5% H₂O.

en Impression: (Machine)

1° Impression en Noir d'aniline.

On imprime sur le coton blanc
la préparation ci-après:

Epaississant - 50^g.

Hl d'aniline - 9,4

Aniline - 0,5

Chlorate Na - 2,5

Eau - 15

mélangée avec
Ferrocyanure - 5^g
Eau - 10,6

- Sécher - Vaporiser -

- Passer en Cr²O⁷Na², 5% H₂O.

2° Réserves sous Noir d'aniline

On obtient ces réserves dans l'article
Noir Vapeur en imprimant après
foulardage, des composés réducteurs
ou alcalins qui empêchent le Noir
de se former (Réserve blanche). Si l'on
ajoute un colorant résistant à ces
sels, on a une réserve colorée.

a) - Réserve blanche:

- Le tissu est foulardé ds le
bain pour Noir Vapeur (ci-contre).

- Imprimer ensuite avec: Sécher

Acetate Na - 15^g

Bisulfite Na - 13,5

British gum - 50.

Eau - 20.

- Sécher - Vaporiser - Oxyder ds
Cr²O⁷Na², 5% H₂O

b) - Réserve colorée:

- Le tissu est foulardé ds le bain
pour Noir Vapeur (ci-contre), add.
de: 5^g carmin % H₂O - Sécher.

- Imprimer avec:

Safranine - 3^g

Acide CH₃COOH - 10

Eau - 13

Acetate Na - 20

Epaississant - 50

British gum 17,5
Aniline - 2,5
Emétique - 3
Eau - 27

- Sécher - Vaporiser - Oxyder ds
solution Cr²O⁷Na², 5% H₂O.

Benture et Impression du Coton.
Benture de la laine

III. Colorants de cuve.

Indigo

- en Benture :

1° Benture de la laine. (10³)

6 Mélanger en chauffant à 60° p dissoudre et verser dans :
1° Ecarlate Héridone gg (1)
30 cc eau
2 cc NaOH, 40 Bc
1,25 Hydrosulfite Na
300 cc d'eau
13 NH₃
0,1 Hydrosulfite
on tuit alors vers 50° pendant 20'
puis ajoute : 10% sulfat d'NH₄, 10%
et laisse encore 30'.

- Refroidir, essorer, et oxyder en bair de H₂O₂ étendu
- Rincer à l'eau acidulée par OH⁺COOH, puis de eau pure.

2° Benture du coton -

- Malaxer ds un mortier : 10³ Indigo 20%
12 cc NaOH 40 Bc
ajouter un peu d'eau, mettre ds
fole conique exportant à 100°
- Chauffer vers 80°, retirer, et
ajouter 4³ Hydrosulfite Na - Bon
cher le flacon -
La cuve même une fois formée
verser ds la cuve de teinture
contenant 5 cc en 9.5.
Hydrosulfite 3 g.
- Baigner en Champagne - en
laissant imprégner 30' - Retirer,
laisser à l'air, rincer, savonner
bouillant et sécher.

(1) Ce sont des Indigoïdes dont les leucos sont
assez solubles pour ne nécessiter que très
peu d'alcali

- en Impression :

(Machine)

du Coton :

- Imprimer sur le tissu, la prépa-
ration ci-après :

2³, 15 Rougeor NC, dissous
ds 2,35 eau à 50°C

- Refroidir et incorporer à l'épai-
ssissant : 15³ Britalgin
15. eau

- Chauffer, refroidir, et ajouter
jusqu'à pH : 5³ NaOH 45 Bc,
puis en dernier lieu :

6³ Indigo pâte 20%
6. eau

Soit un total général de : 100.

- Laisser sécher -

- Vaporiser en M.P.

- Développer à l'air et lavage
en eau savonneuse.

Indigosols

- en Teinture :

1° Teinture de la laine. (10³)

- Préparer le bain suivant :

Violet Indigosol — 0^g 3
 { 5% sulfate d' NH_4^+ — 5^g (à 10%)
 Eau — 200^{cc}

- Introduire, monter au bouillon en $\frac{1}{2}$ h. — Faire bouillir $\frac{1}{2}$ h. et épuiser le bain avec CH_3COOH

- Retirer et mixer.

- Développer dans :

{ 1a 3% sulfogomme NH_4^+ ex. 3^{cc} à 10%
 1a 3% bichromate — 3^{cc} à 10%
 et Eau en q.s.

en manœuvrant $\frac{1}{4}$ heure à 30°C

; puis ajouter :

10^g SO_4H^2 66Be. dans.

1000^{cc} d'eau. et chauffer $\frac{1}{4}$ heure à 80°C.

- Sortir, mixer et neutraliser par :

CO_3Na^2 étendu. { 10^{cc} à 10%
 de 500^{cc} eau

2° Teinture du Coton -

- Tordre dans le bain ci-contre :

{ Indigosol O — 50^g.
 Eau chaude — 300^g.
 gomme ad. — 25^g.
 Nitrite de Na. (act.) — 8^g.
 Eau — 50^g.

- Sécher et passer pendant 2 secondes ds :

SO_4H^2 66Be. 20% H_2O (à 20°C)

- Laisser à l'air, imbibant; laver et neutraliser par

CO_3Na^2 étendu

- Pour nuance forcée, répéter ces opérations -

- en Impression :

(Machine)

- du Coton :

- Imprimer ou le tison avec :

{ Indigosol O — 5^g.
 Eau — 35^g.
 gomme — 60^g. } 100

- Sécher.

- Développer dans la solution ci-après :

{ Chlorure ferrique — 20^g à 40^g.
 Acide HCl
 ou SO_4H^2 — 10^g.
 Eau — 1000^{cc}.
 NaCl —

- Retirer ensuite et laver complètement -

- Orfèvre au besoin, blanchir les fonds par un acidage et un rinçage.

Indigo — Rongéages — Indigossols

(Effets blancs ou colorés) (Impress. à la planche)

En imprimant sur le tissu teint en Indigo ou en Indigossol, des produits détruisant la teinture, on obtient un effet blanc; en ajoutant à ces produits, un colorant qui leur résiste, on obtient un effet coloré (ou le résidu du produit par l'amine et après tannage acétique)

1° Rongéant au bichromate ⁽¹⁾

- Le tissu de coton est d'abord teint en Indigo ou en Indigossol (v. ci. avant) et sèche.
 - On imprime avec —————
 - Après impression, on sèche et décolore en passant, pendant 30 à 60 secondes, dans un bain à 60°C de —————
 - Laver et savonner au besoin.
- | | |
|---|-------|
| Bichromate Na — 18 g | } 100 |
| Eau chaude — 27.6 | |
| Co ³ Na ² (crist) — 6.4 | |
| Amidon guile — 28 | |
| Eau — 20 | |
-
- | | |
|---------------------------------|--------|
| acide 50% H ₂ — 60 g | } 1000 |
| acide oxalique — 20 | |
| Eau — 920 | |

2° Rongéant au chlorate ⁽¹⁾

- Le tissu de coton est d'abord teint en Indigo ou Indigossol
- On imprime avec:

chauffer un peu au B.M.	{	Epaississant — 25 g	{ — et ajouter —	Ferrocyanure de K — 5 g
		Chlorate Na — 20		Acide citrique — 10
		Kaolin — 20		Epaississant — 20
- Sécher — Vaporiser, puis passer dans un bain de:

NaOH 40% — 5 à 10 cc	} à 50°C
Eau — 1000 cc	

3° Rongéant réducteur

- Le tissu de coton est d'abord teint en Indigo ou Indigossol. On réduit l'indigo à l'état de leuco-dérivé avec un produit spécial: le leucostrope W; le leuco est combiné de telle sorte qu'il ne peut se réoxyder.
- Imprimer avec:

{	Epaississant — 46 g
	Rongéol NC — 20
	Leucostrope W ⁽²⁾ — 10
	Anthraquinone (pâte 30%) — 4
	Oxyde de zinc (pâte 50%) — 20
- Sécher — Vaporiser —
- Passer en silicate de Na 1 à 2%
- Laver et sécher



(1) Rongéant oxydant réduit l'Indigo à l'état d'isatine: C1=CC(=CNC(=O)C1=O)C(=O)C facilement éliminé par lavage

(2) Chlorure de diméthylbenzylphénylammonium sulfonique

(Effect de la réaction) - (Influence de la température)
- On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la température.
- On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la température.
- On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la concentration.
- On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la concentration.

1° Réaction de la solution -
- On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la température.
- On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la température.
- On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la concentration.
- On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la concentration.

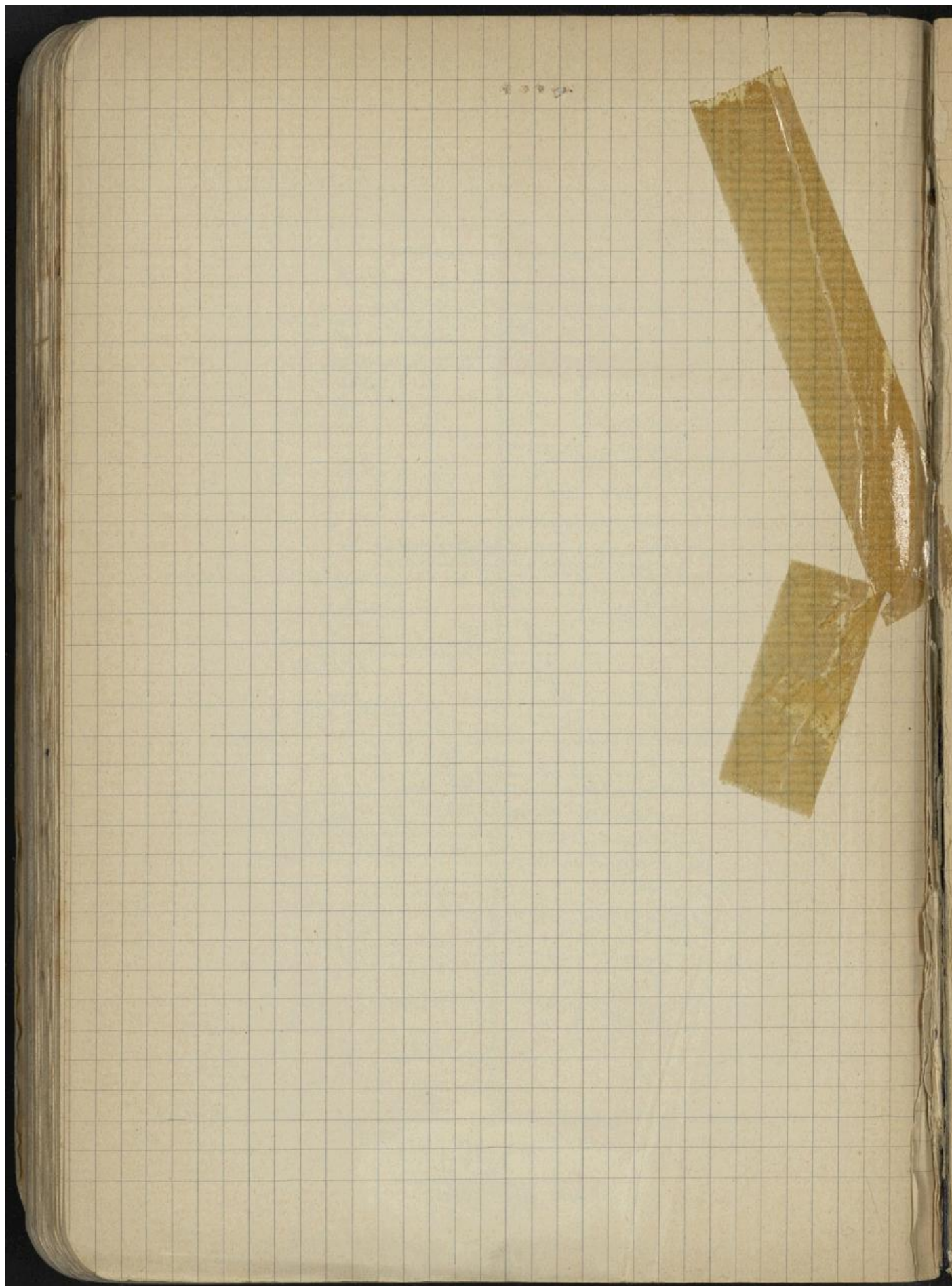
2° Réaction de la solution -
- On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la température.
- On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la température.
- On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la concentration.
- On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la concentration.

3° Réaction de la solution -
- On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la température.
- On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la température.
- On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la concentration.
- On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la concentration.



(1) On observe une diminution de la viscosité de la solution en augmentant la température.
(2) On observe une augmentation de la viscosité de la solution en diminuant la température.





Chimie Tinctoriale 2^{ème} année.

113

Samedi 27 Mai 1961

C.N.F.M. de 14h à 17h (on commence à 14h30)

3 questions obligatoires pour tous les candidats.

I Action des oxydants sur la cellulose. Nature chimique des produits finis et réactions caractéristiques de ces produits.

Est-il possible de distinguer les Hydrocellulose et les oxycellulose ?

II Fibres artificielles protéiniques.

III Fibres synthétiques du groupe des polyesters.

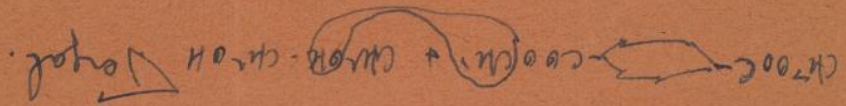
Synthèse du Térylène ou Tergal. Mode de teinture de cette fibre.

Résultats le 17 juin.

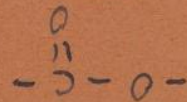
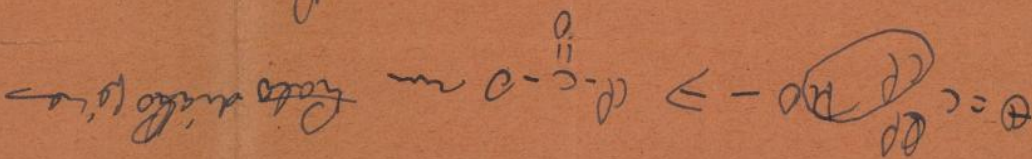
Mon numéro: 84 $\Rightarrow$ 12.5

(voir le no du collègue) $\Rightarrow$ 12

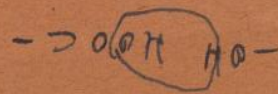
Impression directe sur le son



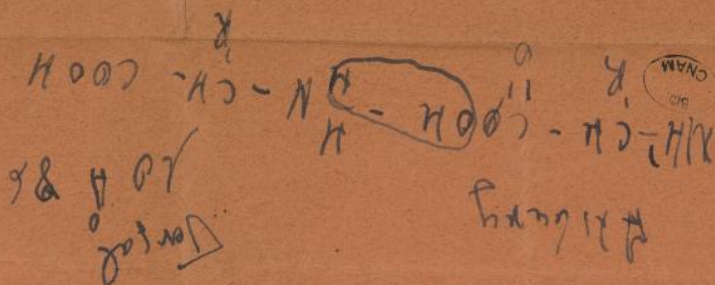
12-



✓ dried at 100° for 2 days



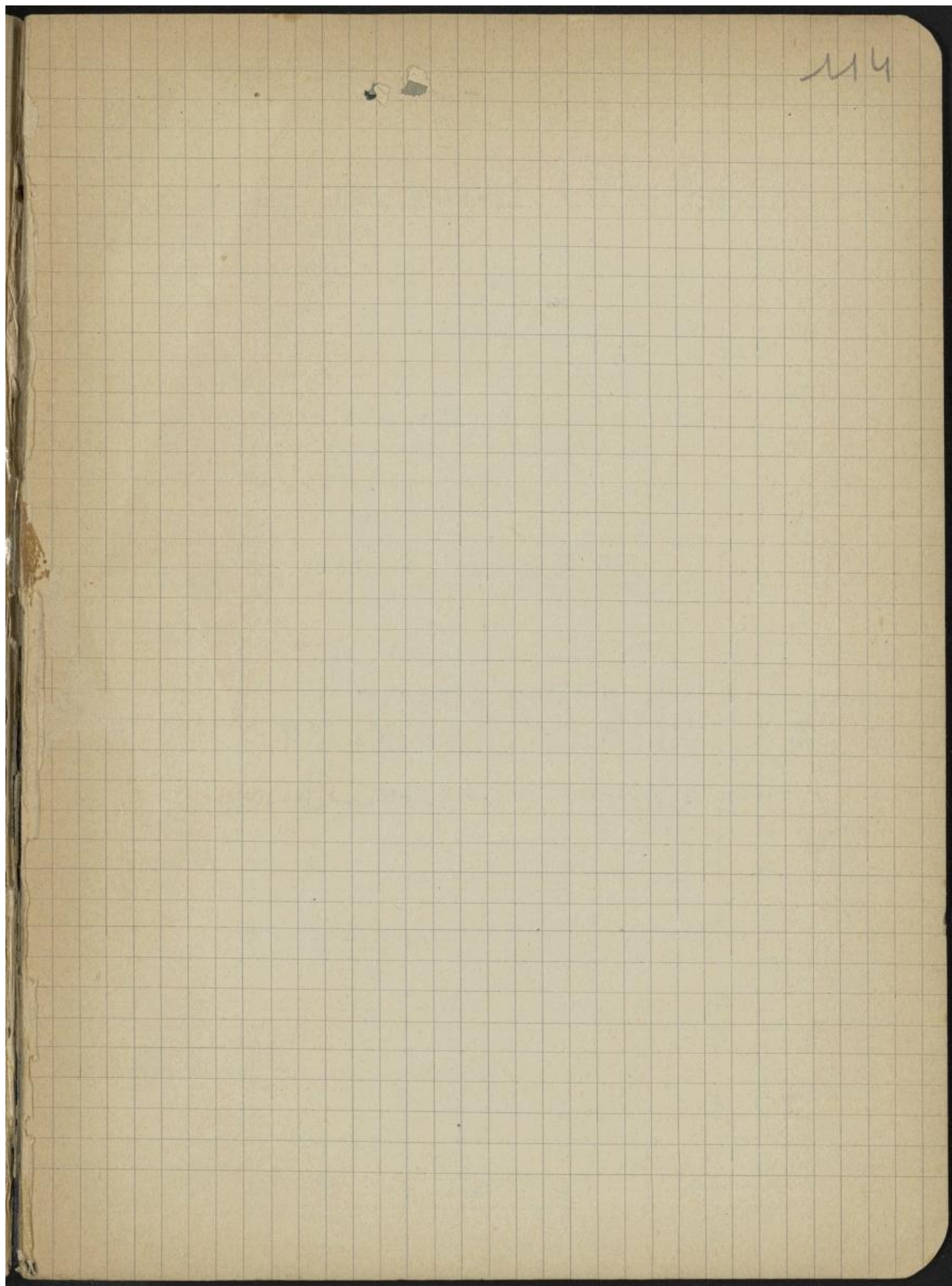
of discharge of drains

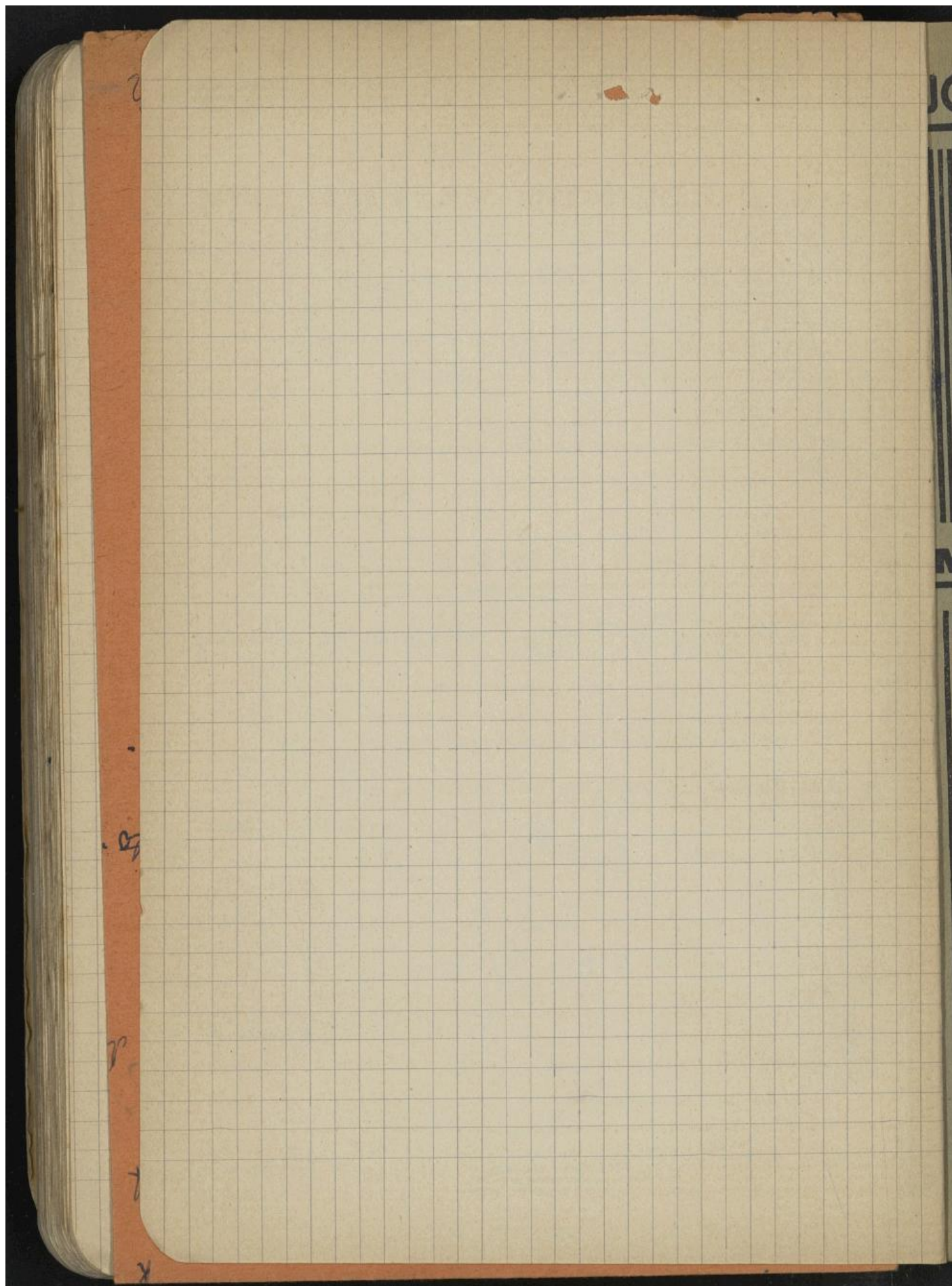


accl'ide.

2114
Crown

the last French





JOYEUSES VACANCES!!

Quand le soleil brille, allez vous promener et emportez . . .

LES GUIDES DU NATURALISTE

permettant de reconnaître instantanément un oiseau, une fleur, etc...

- **QUEL EST DONC CET OISEAU ?** par D.-G. GOTZ et A. KOSCH.
Nouvel atlas ornithologique complet, reproduisant 327 espèces d'oiseaux d'Europe.
- **QUELLE EST DONC CETTE FLEUR ?** par A. KOSCH.
Tableaux pour l'identification de plus de 600 plantes d'après la fleur.
- **QU'EST-CE QUI POUSSE LA ?** par A. KOSCH.
Tableaux pour l'identification des champignons, baies, salades et condiments sauvages.

Chacun des 3 volumes ci-dessus 14×20, relié sous enchemisage illustré. . . **22 fr.**

(Demandez le PROSPECTUS ILLUSTRÉ EN COULEURS envoyé gratuitement).

Mais s'il pleut, LISEZ . . .

- **LE JAPON**, par MAYBON - Collection PAYS ET CITÉS D'ART (15 vol. parus).
Superbe volume 20×15, illustré de 148 phot. et 4 hors-texte en coul. Rel. luxe. **24 fr.**
- **PRAGUE**, par Noël GUY - Collection PAYS ET CITÉS D'ART (15 vol. parus).
Superbe volume 20×15, illustré de 148 phot. et 4 hors-textes en coul. Rel. luxe. **24 fr.**
- **NAPOLÉON**, par Pierre CLUZEL - Collection FRANCE D'HIER ET D'AUJOURD'HUI (4 vol. parus). Magnifique volume 20×15, illustré de 148 phot. et 4 hors-texte en coul. Rel. luxe. **24 fr.**
- **CONTES DE LA MER ET DES MARINS**, par Ch. QUINEL et A. de MONTGON. Collection CONTES ET LÉGENDES (4 vol. parus). Beau volume 13,5×19, illustré en couleur. Broché **18 fr.** - Relié **20 fr.**
- **ROBESPIERRE**, par Louis SAUREL - Collection PERSONNAGES ILLUSTRÉS (12 vol. parus). Un volume 13,5×19, illustré en noir et magnifiques hors-texte en quadrichromie. Broché **17 fr.** - Relié **18 fr.**
- **LE RAID MYSTÉRIeux DE MARTIN CRUSOÉ**, par T.-C. BRIDGES. Collection AVENTURES ET VOYAGES (17 vol. parus). Un volume 20×15, très illustré, couverture en couleurs. Relié. **20 fr.**
- **TAWNY, le Calvaire d'un Chien**, par T. HINKLE - Collection OR ET NOIR (22 vol. parus). Un volume 13,5×19, illustré abondamment, couverture en couleurs illustrée d'une vignette or et noir. Relié. **13 fr. 50**
- **CONTES DU FAR-WEST**, par Ch. QUINEL et A. de MONTGON - Collection CONTES ET LÉGENDES. Beau volume 13,5×19, illustré de nombreux hors-texte en couleurs, sous une couverture illustrée. Broché **18 fr.** - Relié **20 fr.**

Envoi gratuit du SUPERBE CATALOGUE ILLUSTRÉ N° 12

Demandez ces Volumes à
VOTRE LIBRAIRE
ou à Fernand NATHAN
18, Rue Monsieur-le-Prince - PARIS, VI^e

LE CELEBRE CRAYON
A LA COCARDE
LA PREMIERE BOITE METAL
DE LUXE BON MARCHE

12 CRAYONS DE COULEUR

BAIGNOL
& FARJON
FRANCE

COCARDE

BAIGNOL
&
FARJON

CRAYON
GILBERT

GILBERT & C^{IE} N^o 2 F

CONSERVATOIRE DES ARTS ET
METIERS
Bibliothèque

UNE - SUR - MER
NATIONALE

Pour ceux qui ont la santé

Un mauvais bonbon est à supprimer

Un "PIERROT GOURMAND" est à ordonner

Pour tous vos bonbons

exigez bien le mot

PIERROT devant GOURMAND



friandises du
**PIERROT
GOURMAND**

EXIGEZ LE NOM

En vente dans toutes les bonnes maisons

LE SPÉCIAL 8... 85 F.
LE SPÉCIAL LUXE... 100 F.
LE NIVEAUCLAIR... 125 F.
LE SUPERLUXE... 200 F.



*avec
une plume
éternelle.*

138a