

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](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 possible 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.



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires



N° 8

288 PAGES

8° Ké 1427

Réserve





— 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 ENCRÉS ANTOINE, 38, Rue d'Hautpoul, PARIS XIX^e,
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 ILLUSTRE. Le plus complet des dictionnaires manuels, 1 775 pages, 6 200 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 18 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.

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

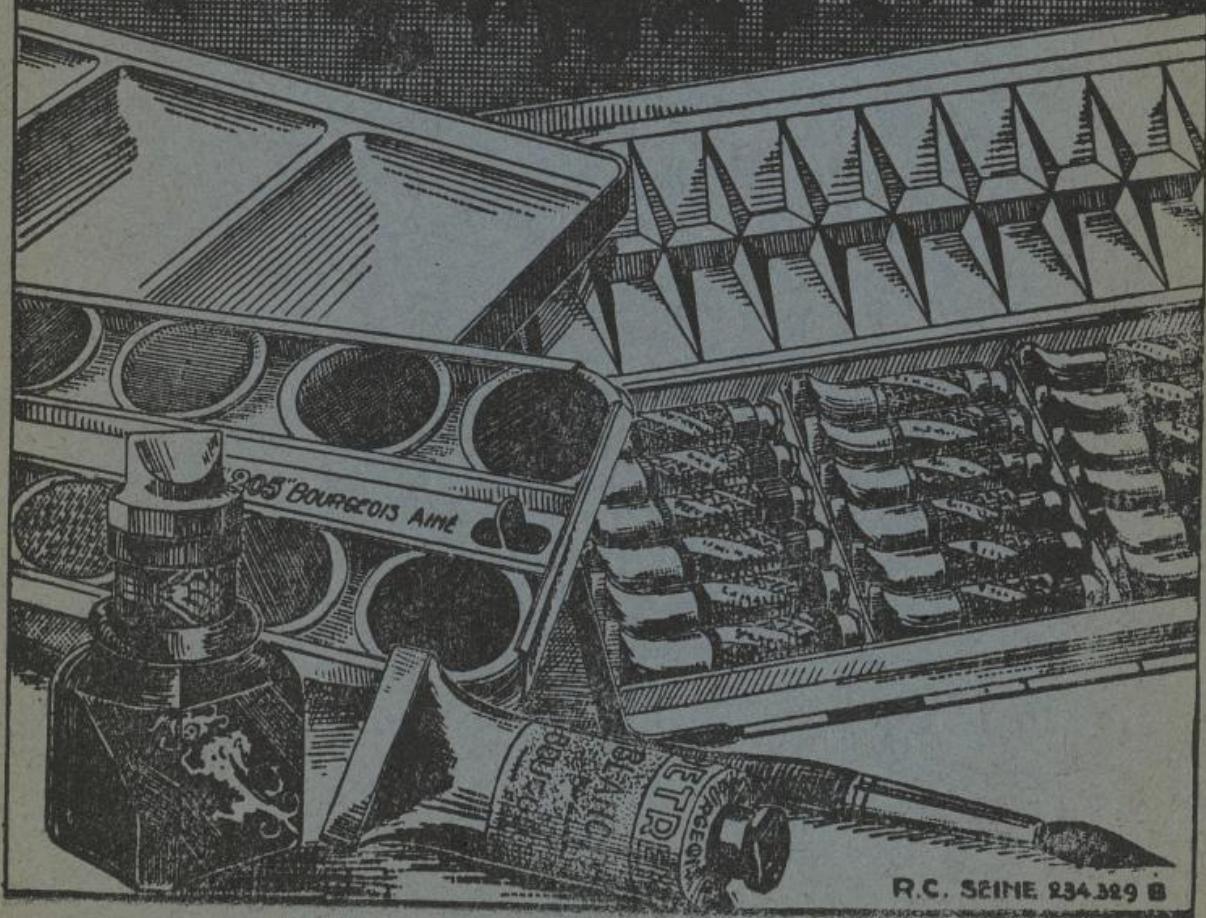
CONTES ET GESTES HÉROÏQUES. Récits légendaires et historiques, artistiquement illustrés.

Etc., etc.

EN VENTE CHEZ TOUS LES LIBRAIRES

COULEURS BOURGEOIS AINÉ

FABRICATION FRANÇAISE



R.C. SEINE 234.329 B

1
05/10/38

CONSERVATOIRE
NATIONAL

ARTS & MÉTIERS

LABORATOIRE

de

Chimie Tinctoriale

Monumens

Nouilly nom pris de Namédi
99 oct à 14 h au laboratoire pour la
première séance de travail pratiques

W. White



Jean SENELIER
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 recommandant des leçons de M. le Professeur André Wahl.

Je désirerai vivement qu'il trouve une petite place dans la Bibliothèque du C.N.A.M. car je crois que le don 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

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



80 Re 1427

Réserve

MS 152

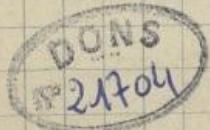
Jean Sénélier

~~Zone de l'Afrique~~

~~États-Unis~~

Jean SENEKIER
2, Rue Vulpian, 2
PARIS-XIII^e

3



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

J. Houletis
9 janvier 1982

4

Conservatoire National
des
Arts et Métiers

TRAVAUX PRATIQUES

de

CHIMIE TINCTORIALE.

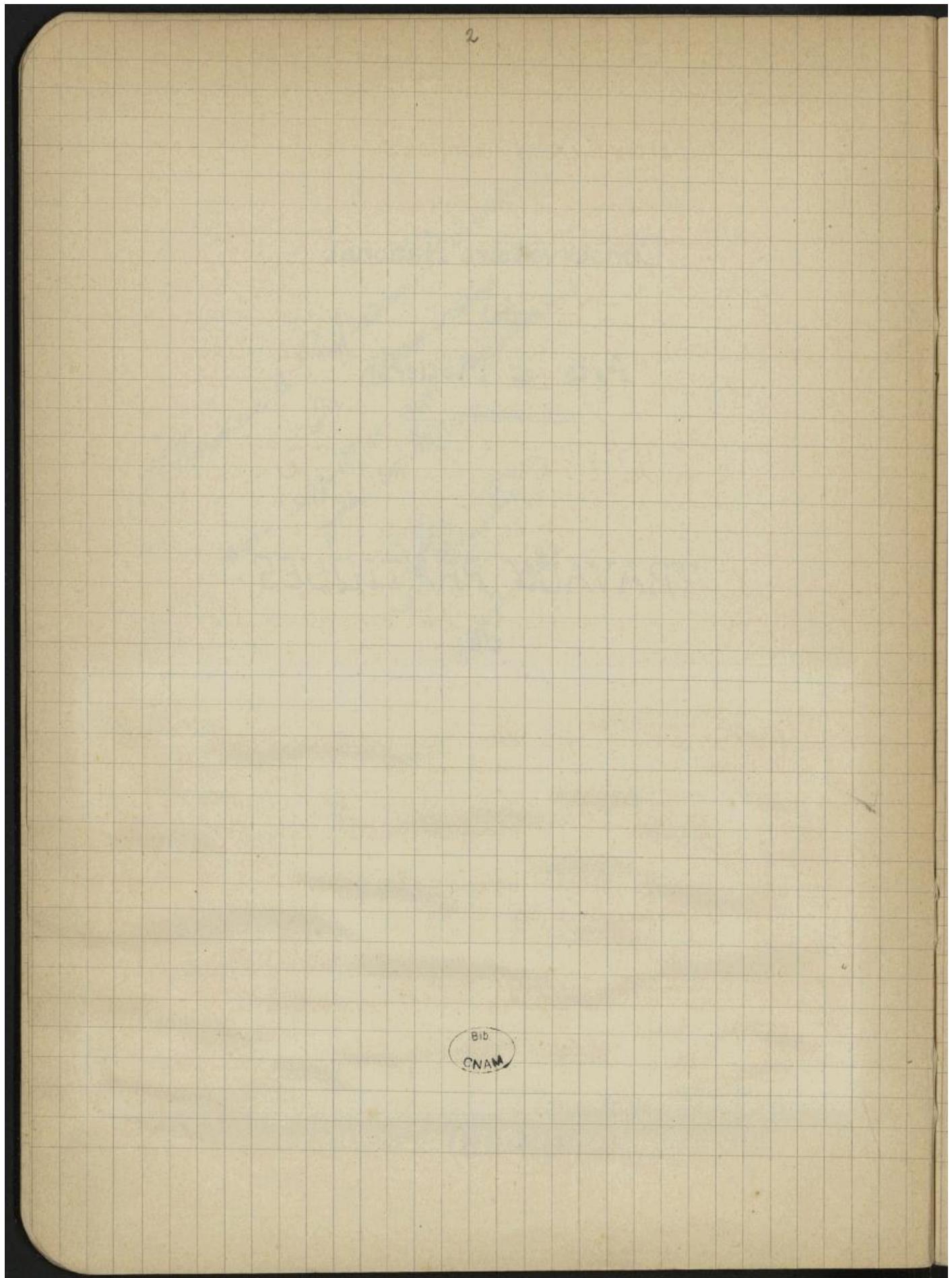
Le Samedi, à quatorze heures.

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 naphtaline sulfonyques. — *Nitration*. — Acides nitronaphthaline sulfonyques. — Nitration de la chlorobenzine. — Séparation des isomères. — *Reduction* des acides nitronaphthaline sulfonyques. — *Diazotation* et colorants azoïques dérivés des acides sulfonyques de l'aniline et de la naphtaline. — 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)



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

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 cuivre) - Mercerisage du coton.
- 3 - Hydrométrie - Analyse des savons - Dosage du chlore actif dans les hypochlorites.
- 4 - Classification des matières colorantes organiques
- 5 - Identification des matières colorantes.
- 6 - Point d'ebullition - Distillation - Distillation fractionnée - Distillation dans le vide
- 7 - Sulfuration du benzène, du naphtalène et de la phénylamine
- 8 - Chloruration du benzène : chlorobenzène et chlorure de benzylidène - Préparation de l'aldehyde benzique à partir du chlorure de benzylidène.
- 9 - Nitration du benzène - Nitration et dinitration du chlorobenzène - Nitration de l'acide

β -naphthalène sulfonique.

- 10 - Réduction du nitrobenzene - Réduction des acides nitronaphthalène sulfoniques.
- 11 - Nitrosation de la diméthylaniline - Réduction de la nitrosodiméthylaniline.
- 12 - Indophénols et vianamines - Azines. Oxazines et thiazaines - Préparation du Bleu de méthylène.
- 13 - Colorants dérivés du triphénylméthane - Préparation du Vert Malachite, du Violet cristallisé, de la fluoresceine.
- 14 - Colorants sulfurés - Préparation du Noir au soufre T
- 15 - Diazotation - Colorants azoïques dérivés de l'acide sulfamique et colorants azoïques dérivés des acides de Cléves.
- 16 - Préparation synthétique de l'Indigo.
- 17 - Essais de teniture : méthodes générales.
- 18 - Teniture du coton : avec les colorants basiques, avec les colorants sulfurés (solubles et insolubles), avec les colorants pour mowants, avec les colorants décolorables (Formuline, Noir direct BH, rosanthrine) - Traitements après teniture.
- 19 - Teniture de la laine : avec les colorants acides, avec les colorants chromatables,

, avec les colorants métallifères, avec les colorants basiques.

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

21 - Ceinture des rayonnées :

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

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

22 - Ceinture des tissus mixtes :

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

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

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

d - Soie et rayonne viscose : à égalité de nuance ; soie réservée ; double tenue.

e - Coton et rayonne viscose :

f - Coton et rayonne acetylcellulose : acétate réservé ; double tenue ;

g - Soie et rayonne acetylcellulose

h - Ceinture avec les colorants "toutes fibres".

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

24 - Impression sur coton avec l'indigo et les
indigosols. Rongeage de l'indigo et
des indigosols.

25 - Teniture et impression avec les colorants
azotiques insolubles (colorants du naphthal AS)
Rouge de p-nitramilie et grenat d'
naphthylamine.

26 - Teniture et impression avec le Noir d'ani-
linc. Réserves sous noir d'aniline.

Echantillons
de
Teinture et d'Impression

- Index :

- Fibres textiles : laine ; soie ; soie de chine ; coton ; lin ; jute ; chanvre ; soie de chanvre-net ; viscose ; rayonne au cuivre ; acetyl-cellulose - - - - - Planche I, p. 24
- Coton blanchi par l'hypochlorite de Na.
Décoloration de l'oxycellulose : par la liquéfaction de Fehling, par le réactif de Nessler, par le $\text{Cl}_2 \text{Sn}$, par teinture en Bleu de Méthylénine - - - - - Planche II, p. 30
- Teinture du coton : Rouge Congo - Noir sulfure 2 FB - Bleu Méthylène - Alizé - sucre ; - - - - - Planche III, p. 143
Primuline : diazotée et couplée avec : phénol, resorcinol, β -naphthol - - - - - Planche IV, p. 144
- Teinture de la laine : Vert malachite - Vert acide sulfure - Chromophore 2R - Bleu néolane - - - - - Planche V, p. 151
- Teinture de la soie : Rhodamine B - Eosine S - Bleu de méthylène - Vert sulfure - - - - - Planche VI, p. 157
- Teinture des non fibres :
 - Viscose (Orange direct ; Vert direct ; Violet méthyle ; Anisamine O)
 - Acetylcellulose (Grenadine R) - - - - - Planche VII p. 161

Acetylcellulose (Bleu Victoria B; alizannine
azimol; Groselle acétate solide B; Pri-
muline diaxotée avec le phénol — — — Planche VIII p. 162

- Continuation des tissus mixtes :
Soie et Coton (Bleu direct ; Noir
diazodirect BH) - - - - - Planche XI, p. 173
(Garscan - Rose direct bleide BL ;
Vert acide sulf J) - - - - - Planche XII p. 174

- Cériture des tissus mixtes:

 - Soie et Viscose (Orange dñèct 3 R ; Rose dñèct sol. 2 Bl ; Vert dñèct ; Chromophore 2 R)
 - Soie et Acétate (Bleu marinie acétate solide ; Rose dñèct sol. 2 Bl ; Rhodamine B) - - - - - Planche XIII p. 179
 - Soie et Acétate (Violet acide A & R ; Grossesse acétate sol. B)
 - Coton et Viscose (Bleu ciel dñèct 6 B ; jaune chlorammine EF)
 - Coton et Acétate (Grossesse acétate sol. B ; Bleu pur diammine FF.)
 - Viscose et Acétate (Bleu pur diammine FF) - - - - - Planche XIV p. 180

- Teniture en colorants de cuve:
Saine (Scarlate Flélinidore GG;
Indigosol AZB)
Coton (Indigo; Indigosol O) — — — Planche XV, p. 189

- Impression au Indigo sur coton (Impression dureté; Indigosol O; Saugeage au Cr₂O₇ K₂ sur Indigosol O; Saugeage de lencotiope W sur Indigosol O; saugeage de chlorate de Na sur Indigosol O) ----- Planche XVI, p. 193
- Teinture en azoïques insolubles (Rouge de p-nitramine; Grenat d'alpha phthalimide) ----- Planche XVII, p. 201
- Noir d'anilinie sur coton (Noir d'oxydation; Noir sapem; Impression dureté; Peinture blanche; réserve colorée [saffronnée]) ----- Planche XVIII, p. 207

Travaux Pratiques
de
Chimie Tinctoriale

Première Partie :

— Analyse chimique appliquée —

12

12
K)

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

(Séance du 26 Nov^e 1938)

1. Principes généraux -

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

Les fibres textiles se divisent en trois classes :

a - Fibres minérales : amiante

b - Fibres végétales : coton, lin, chanvre, jute . et les rayonnes

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.

Dans l'aspect général [voir Glauche I p. 24]

2. Examen microscopique -

I - Méthode opératoire général -

a - Les fibres (tissage ou tricotage⁽¹⁾) sont immergées

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

fendant 30' dans une solution de Cl_3Na_2 à 3%.
On lave et on séche. Dissocier.

b - S'il s'agit de fibres teintes (écheveaux ou tissus) il faut les colorer. On opère comme il suit :

Cas de fibres végétales : Faire bouillir dans une solution alcaline à 8% de $(\text{NH}_4)_2\text{Na}$, jusqu'à décoloration jaune sale. Compléter par passage en chlore 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'appétit. Décolorer ensuite (mouiller le tissu) par Cl_2 [action de l'effet dilué sur Cl_2Ca].

[v. ci-après : Analyse des colorants]

c - Dissocier les fibres avec une aiguille⁽¹⁾, et les placer sur la lame de verre porte-objet du microscope.

Celui-ci doit avoir un grossissement amélioré égal à 300. (~~depuis un des catalogues du laboratoire de la lamelle~~
~~on n'obtient qu'une goutte d'eau, de glycérine ou de Cl_2Ca concassé.~~)

Fibres
en long.

Pris on reconnaît d'une lame de verre mince convexe 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'écailles minuscules. La fibre de coton est un ruban plat tourné en hélice, dont les tours sont un peu plus épais. Longueur des fibres de coton : 3 à 5 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 feu 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 $(HO)Na$ à 20-30 °Be'. On voit les fibres de coton se tortiller sous l'action de ce réactif. Elles prennent brièvement un aspect presque cylindrique, sans torsion et deviennent transparentes. Au cours du mouvement on peut même apercevoir le lumen (canal central) contenant des mycetes opaques. La sonde provoque aussi un mouvement de la larve, mais allant jusqu'à la désagrégation des fibres.

- b. Laine et soie. Faites dans un tube à cristaux un essai de ténacité avec l'acide picrique en solution acidulée par CH_3CO_2H ou SO_4H_2 . Si l'examen microscopique a permis de conclure à l'absence de laine, et s'il y a ténacité en jaune intense; on a des fibres de soie. Au microscope la soie apparaît comme une baguette très fine.
- c. Lin. Apparaît comme un faisceau de cellules à section polygonale (vu en coupe), comportant des stries longitudinales et transversales. Il y a en outre de long en long des noeuds de plectocèle rappelant ceux du bambou. Bon pointu.
- c' - Lin et coton. Si dans un mélange lin et coton, on fait une touche avec une solution de NO_3Ag , suivie d'un lavage à l'acide NO_3H dilué : les fibres de coton apparaissent brillantes et claires, celle du lin retiennent assez de Ag pour paraître foncées.
- d. Chamore. Faisceaux plus ou moins cannelés, diamètre irrégulier ; stries transversales irrégulières, nécéssaires au diamètre de la fibre. Pas de renflements comme dans le lin. Fibilles se détachant souvent sur les cotés.
Pointe arrondie, spatulée à terminaison irrégulière.

Section polygonale à angles saillants, ou inégale à angles rentrants, à contours arrondis ou anguleux.

Canal linéaire, irrégulier, sans dépot grammé.

e - Jute - Cylindrique, extrémité arrondie, trame en colfe; lumen irrégulier (étranglements)

f. Ramie - Cylindrique, non spiralee, transparente.

g. Coton mercerisé et rayonne⁽¹⁾ - Trame goutte de solution de H_2NaO_2 provoque un gonflement des fibres de rayonne, et laisse intact 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. spiralees.

h. Rayonne viscose et rayonne au cuivre - Trames en coupe : la section des fibres de rayonne au cuivre est circulaire, celle de viscose est dentelée.

i. Lanital - Se différencie de la ramie par l'absence d'écartés à sa surface. Fil plus grossier que celui de la soie.

III - Réaction minachimique de Vétillon -

Perrmet de différencier entre elles les 3 principaux fibres végétales.

Cette réaction peut s'effectuer :

(1) La rayonne acétate se différencie nettement par des réactions chimiques ou trichloroïdales (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-dessus
(v. 2, I).

Préparation des fibres pour examen en coupe -

Prélever les fibres par catégorie (chanvre et tissu) en faisceau de 3 cm de long.

Lier le faisceau et le plonger dans la colle⁽¹⁾ fardée
fermètement le liquide sans déranger la parallélisme des
fibres - Absorber 12 h pour dessication.

Introduire le faisceau dans le fourreau du microtome.

Couper -

Examen microscopique - 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	Jodure de potassium 1 g.
cido-iodinée	'eau 100 cc.
	. Jode (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 : Glycerine 10% + eau 15% ; faire fondre au b.m. et ajouter à chaud : glucose 10 g. + camphre 0,2% - Faire fondre au b.m. pour usage.

3 - Caractéristiques physico-chimiques -

I. Laine (Keratine C₂₃₀H₃₈₁N₇₀O₇₇S₆)

- a - Distillation: dans un tube à essai, il y a dégagement de vapeurs alcalines bleuissant le bromure rouge.
- b - NaOH a 3% - A l'ébullition, dissout la laine - L'addition de CH₃CO₂Pb 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 brune (acide lanuginique)
- e - Acide SO₃H₂ - 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 teneur en 2% avec le Rouge Ponceau et un témoin non traité par l'acide).
- f - Acide NO₃H - Concentré et chaud dissout la laine.
Étendu la colore en jaune (formation d'acide xanthoprotéique).
- g - Acide NO₂H naissant : donne une réaction analogue à celle produite sur les amides. Coloration par copulant naphtholique ou phénolique.
- h - Anhydride acétique dans certaines conditions détruit l'affinité de la fibre pour la teneur.
- i - Eau de chlore. Les écailles de la laine sont boursouflées ; la substance corticale se gonfle (Réact. de Von Allwöden)
- j - Sels métalliques (Fe, Cu, Al) sont décomposés par la laine : et se fixent sur elle (mouillage)

$$(SO_4)^3Al_2 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3SO_4H_2$$

13

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

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

- a - Combustion - Brûle à l'air en chahutant (orange de cendre brûlée) - A l'abri de l'air, cimet des vapeurs alcalines. La soie chargée laisse un résidu de sel métallique, par combustion.
- b - Eau - A 180° dissout la fibroïne - Dans la solution : acide sérique.
- c - NaOH à 8% - Dissout la soie à l'ébullition (plus lentement que la laine) [la soie tressée est très lentement soluble].
- d - Acide SO_4H_2 - [v. laine]
- e - Acide NO_3H - Concentré et froid dissout la soie ; la solution est colorée en jaune (acide picrique)
- f - Acide NO_2H - [v. laine]
- g - Tannin - Sels métalliques - se fixent et mordancent la soie dans des conditions analogues à celles de la laine.
- h - Colorants - [v. laine]

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

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

- d - Acide SO_3H_2 - Concentré et froid dissout le coton ; par bouillissage et neutralisation par $(\text{HO})_2\text{Ca}$: glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
Étendue à 10% transforme le coton en hydrocellulose.
- e - Acide NO_3H - Concentré et chaud débute le coton
 → acide oxalique $[(\text{CO}_2\text{H})_2]$ - Concentré et froid + égal vol. SO_3H_2 conc. → 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 mordassage au tannin ou substitutifs - Directs en bain neutre ou léger alcalins. [Sulfures]
- i - Dissolvants : Réactif de Schweitzer (complexe cuupiammoniacal)⁽¹⁾
- j - Réactifs microchimique - L'ivoire colore en bleu le manchon (forme de cellulose) ; en vert la membrane ; le canal en jaune.
 [Cette réaction est commune à tous les fibres végétales].

IV. Lin - Chanvre - Ramie - Jute

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

- a - Le lin a moins d'affinité pour les colorants.
- b - Le lin et le chanvre ne sont pas dissous par le réactif de Schweitzer.
- c - La ramie est dissoute 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 mordassage, ainsi que par les colorants acides - Le jute réduit le ferricyanure de potasse.

(1) - Faire passer dans un flacon contenant de la tourbe de Cu basquée d'ammoniaque, un courant d'air (bulle par bulle) puis dessor l'acide carbonique

Dosage des réactifs
du blanchiment des fibres textiles

14

1^o L'Eau - Hydrométrie -

- a) Définition - Fibres naturelles soit impures:
- corps organiques (sans importance p. le blanch. et la tenue)
- sels minéraux, qu'il faut éliminer:
- bicarbonates de Ca et de Mg.
- sulfates de Ca et de Mg.
- chlorures de Ca et de Mg.

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

b) Principes de l'hydrométrie -

On agite jusqu'à mousse persistante l'eau à analyser add. de solution savonneuse. Tant qu'il y aura des sels alc. tenu ds H₂O, le savon sera pris, 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 ces sels ds l'eau.

On tire la solution de savon pris avec une quantité connue de sels de calcium et on a aussi la quantité de ces sels pris avec de chaque cm³ de solut. de savon.

c) Méthode pratique:

1- Préparation du savon -

Mélanger 14 g. huile d'olives + 5% alcool à 95° : dissoudre 4 g. NaOH ds 4 cc eau. Mélanger les 2 solutions, chauffer au bain-marie jusqu'à évaporation de l'eau et alcool; il reste le savon

2- Prép. de la solution de savon

Prendre 2 g. savon sec et râpé - dissoudre ds 400 g. alcool à 95° et 200 cc eau pure.

3. Préparation de la solution calcique:

Prendre 0.12 g de Cl²Ca } dissoudre ds 1000 cc eau
 ou } distillée
 0.155, et H₂O de Cl²Ba }
 amygdales

3
CNAM

4- Matériel employé

Flacon hydrot. gradué jusqu'à 40°C , les analyses portant toujours sur ce volume.

Bruette spéciale, divisée dans sa partie supérieure en 2 à 3 divisions: de zéro (trait non chiffré) à 22. Le 1^{er} chiffre est 1, le dernier 22. Chacune de ces 22 divisions représente 1° hydrotométrique.

5- Exécution

- mettre 40°C de la solut. Cl^2Ca 0,25% de le flacon, puis avec la bruette laisser bouillir 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 verra alors que : 40°C de solution de Cl^2Ca 0,25%, demandent exact. 23 divisions.
- Si 40°C d'eau il ya $\frac{0,25 \times 40}{1000} = 0,01$ de Cl^2Ca .

On admet que 1 division (1°) produit la mousse de 40°C d'eau distillée, donc les 22 autres correspondent à 0,01 de Cl^2Ca .

1° correspond à $\frac{0,01}{22}$ et pour 1 litre on aura : $\frac{0,01}{22} \times 2g = 0,0114 \text{ g Cl}^2\text{Ca}$ on trouvera donc cette unité en g, par litre pour 1° :

CO_3^2Ca	—	0,0103
SO_4^2Ca	—	0,0109
MgCl_2	—	0,0097

- Pour analyser une eau quelconque, on procédera comme ci-dessus et on tirera la bruette le degré hydrotométrique: par ex: 18° ou $18 \times 0,0103$ de CO_3^2Ca .

6- Durée permanente et durée totale

Le degré hydrotométrique est la somme des sels contenus dans l'eau : $\text{Ca}(\text{CO}_3^2\text{H})^2$ et SO_4^2Ca (et les chlorures) exprimée en CO_3^2Ca .

- Par ébullition on a : $\text{Ca}(\text{CO}_3^2\text{H})^2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (de même pour Mg). Il ne reste alors que les sulfates.
- L'analyse hydrot. après ébullit. donnera un chiffre plus faible: durée permanente. La durée causée par le carbonate acide est la durée temporaire, et la somme de ces 2 durées: la durée totale.

Degré hydrot. inférieur à 30° → convenable à tous usages.

- 30° - entre 30° et 60° → inopérante au savonage; utilisée dans la lessive.

- 60° - supérieur à 60° → inopérante à tous usages. Il faut l'éviter.

Degré français : 0,01 CO_3^2 Ca ds 1000 cc eau
 - allemand : 0,01 CaO ds 1000 cc eau
 - anglais : 0,01 CO_3^2 Ca 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. de savon -

- Élimination des carbonates.

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

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

- Perrutite - Organolites -

- Par les opérat. 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 le minéral par action $\text{Cl}^- \text{Na}$ qui réagit avec Ca et donne $\text{Cl}^- \text{Ca}$.
- On emploie aussi la tourbe traitée par SO_4^2H^2 .
- Les sels ferreux, manganieux, sont transformés en sels ferrugineux, Mn^{2+} , visibles, par brassage de l'eau sur une grande surface à l'air.

- 2^e Savons -

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

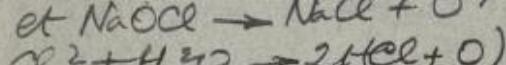
	Acides gras	Alcali	Eau
Savon blanc	59,4	6,68	33,60

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

- 3^e Hypochlorites -

On a : $\text{NaOH} + \text{Cl}^2 \rightarrow \text{NaOCl} + \text{ClH}$

et $\text{NaOCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}^2$; donc $2\text{Cl}^2 \rightarrow 1\text{O}$ (en effet).



Le chlore de l'hypochlorite est le chlore actif. Déterminer par méthode de Perrut.

- Réaction : $\text{As}^{2+}\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{As}^{2+}\text{O}_5$ et $2\text{ClNa} + \text{As}^{2+}\text{O}_3 \rightarrow \text{As}^{2+}\text{O}_5 + 2\text{ClNa}$
 Pour oxyder 1 moléc. d'As²⁺O₃, il faut 20 at (4 Cl)
 en prenant un poids comme As²⁺O₃ et en faisant agir NaCl : $\text{As}^{2+}\text{O}_3 + 4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{As}^{2+}\text{O}_5 + 4\text{ClH}$. (b)
- Prendre 10 gr Chlorure de Chaux - moyen, trempé avec eau, étendue à 100cc - décanter; reprendre le résidu; recommencer; finalement porter à 1000cc.
 - Prelever 10cc et titrer avec solut. As²⁺O₃; on constatera la disparition de Cl par la colorat. en bleu du papier iodéamidoné :
- 4Cl oxydent $198\text{g} \cdot \text{As}^{2+}\text{O}_3$ (ou 4×11.2 de Cl.)
 donc 1g de Cl oxyde $\frac{198}{4 \times 11.2} = 4.419 \text{ As}^{2+}\text{O}_3$.
 Ce poids est divisé dans 1 litre $\frac{1}{2}$ son poids de Cu²⁺Na₂ et d'eau - porter à 1000cc et ces 1000cc corresp. à 1000cc de chlore.
Calcul : si pour 10cc prélevés il faut n cc de As²⁺O₃ il y a n cc de chlore dans cette solution. ou : $n \times 100$ cc. de 1 litre et dans 1 kg d'hypochlorite : $n \times 100 \times 100 = 10n$ litres de Cl. (degré chlorométrique)

zziunum $[Fe(CN)_6]^{4-}$ en ferrocyanure ferrique
(Bleu de Prusse) $[Fe(CN)_6]^{3-}Fe^4$. 15

II - Lignine - (matière organique du bois).

- Les réactions ci-après caractérisent le papier métamorphique (qualité inférieure) - Le papier chimique reste intact.
- Acide sulfurique稀釋 → Coloration : brune
 - Sulfate d'aniline → jaune
 - Sulfate d'α-naphthylamine → orange
 - Thionogluconate alcoolique + HCl → rouge
- 5° distillée avec SO_3H à 10% → Trifluorure de phényle pyromuque C_6H_3OCOOH lequel avec l'acétate d'aniline → coloration rouge.

VI. Soie de Chambonnet (soie nitrée)

- Contenu blanc blanchi -

- Une solution dans l'acide SO_3H concentré de diphenylamine $(C_6H_5)_2NH_2$ [prendre 1 cristal], donne avec cette soie artificielle une coloration bleue nitrée - (Réactif des nitrites).

- Nota:

[Les réactions colorées des autres rayonnages 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 ; lannital), les fibres végétales (coton, lin, chanvre, ramie, jute) et les rayonnages (de Chambonnet, en cuir, viscose et acetate).

- Méthode pratique -

I - Traiter par l'acétone -

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

Gout est soluble ↓ Soie (1)	Une partie est soluble ↓ partie de soie (voir III)	1000 g. ZnCl ₂ fondus 40 ° ZnO 850 g. eau Insoluble ↓ gas de soie (voir III)
--	---	---

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

Gout est soluble ↓ Laine (2) [vérifier que pas add. d'acétate de plomb il y a coloration noire]	Une partie est soluble ↓ Laine et cellulose (voir IV)	Insoluble ↓ Cellulose (voir IV)
Gout est soluble ↓ Celluloses artificielles (Rayonnes) (voir VII)	Une partie est soluble ↓ Cellulose naturelle et celluloses artificielles (Rayonnes) (voir VII et VIII)	Insoluble ↓ Cellulose naturelle (voir V)

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

(2) On distingue le lanital de la laine en teignant pendant qq. minutes avec un colorant acide. Le lanital se teint uniformément; la laine se teint moins et peu irrégulièrement.

IV - Identification de la cellulose naturelle -

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

- Faire un essai avec l'iode et l'acide SO_3H_2 concentré : on obtient des colorations : Bleue (Coton, Lin, Ramie)
Jaune (Chambre, Jute).

VII - Identification des rayonnés. Il existe un assez grand nombre de réactifs :

- a. Noter d'abord que la r. acétate brûle en laissant tomber des globules noirs durcissant après refroidissement. Les autres rayonnés brûlent comme le papier.

- b. Le coton mercerisé
La rayonne viscose
La — cuproammoniacale

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

On chauffera la matière textile avec une solution diluée de Bleu ciel direct 6B (Bleu Chicago 6B).

Retirer, puis laver :

les rayonnés sont teintes en bleu, sauf la rayonne acétate qui reste blanche.

- c. Rappelons qu'un cristal de diphenylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ dissous dans l'acide SO_3H_2 conc. donne avec la soie de Chambonnet → coloration bleue.

- d. Distinction entre { Rayonne Viscose et
Rayonne cuproammoniacale -

- On peut tenir pendant 2 minutes avec 1g. Bleu alcalin 6BF et 10% acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 67° par litre d'eau :

La rayonne viscose → est légèrement teintée

La rayonne au cuivre → est teinte

- On peut aussi (v. Hugot et Ruckert [Textilberichte, 1937, p 485])

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 1% 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 termine aussitôt sous l'action des composés sulfurés.

Si sur cette goutte de Hg terminé, on verse 1 ou 2 g. d'une solution d'iode N° contenant 2% de nitrate de sodium, on observe ¹⁰ un dégagement de nombreuses bulles d'azote sur toute la surface du mercure.

Ce dégagement gazeux démontre la présence de composés sulfurés du Hg, est assez net pour déceler le soufre contenu dans la Viscose et peu 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. Ecarlate d'ind 4 B.S

{ 5 g. Orange acétate sol. R,

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

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

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

- Réactif N... Dissoudre séparément :

0,4 gr. Rhodamine B extra ds 1^l d'eau

1 g. Bleu pur diamine FF ds 1^l d'eau.

Planch. I



- Laine -



- Soie -



- Soie (Annam) -



- Coton -



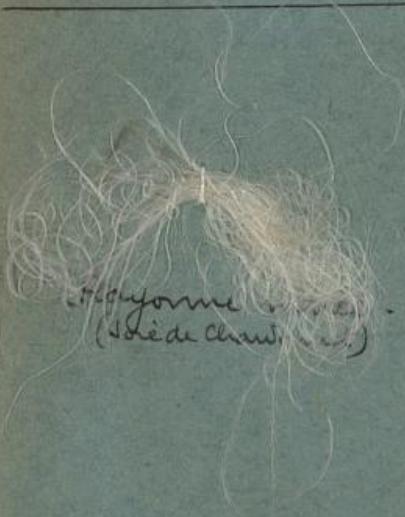
- Lin -



- Jute -



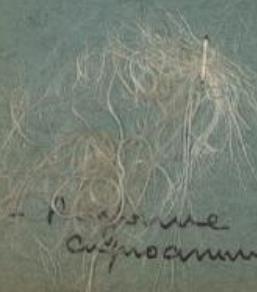
- Bambou -



- Rayonne
(Soie de Chine)



- Rayonne viscosa -

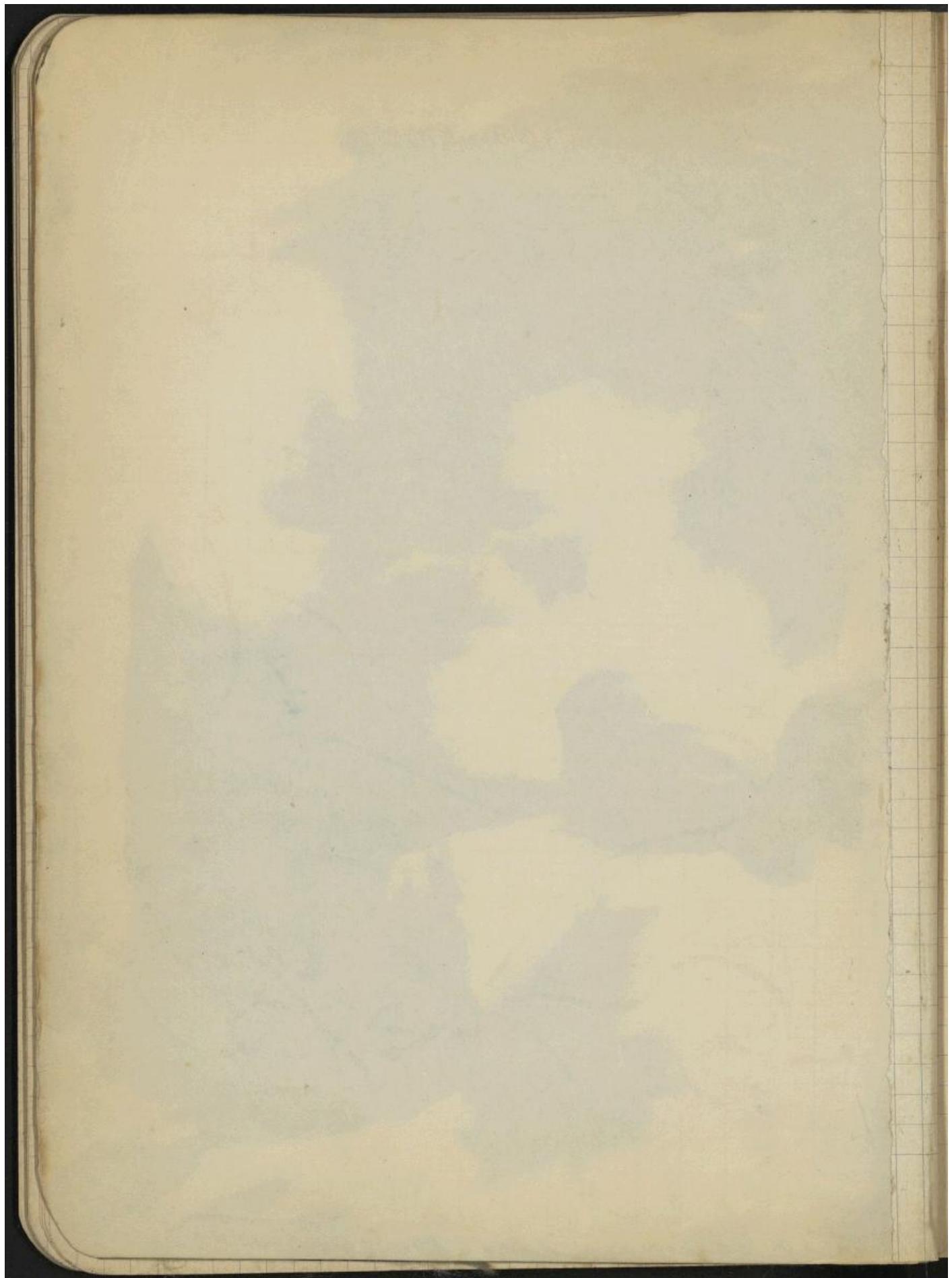


- Fibre
Cuproammoniacale -



- d'acetylcellulose -

BIB
CNAM



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

Prélever 50 cc de chaque solution et mélanger :

On ajoute 2 g. de HgNa à 4%.

Plonger le tissu pendant 1'; reculer et observer la coloration :

Bleu clair	→ Rayonne au cuivre
Rouge	→ Rayonne viscose
(rouge)	→ { Rayonne acetate on
	{ Soie naturelle

- Acide $\text{SO}_4 \text{H}_2$ et Jode -

(voir : III Réaction métachimique)

On observe les colorations ci-après :

Bleu clair	→ Rayonne au cuivre
Bleu foncé	→ Rayonne viscose
Violet	→ Soie de Chambonnet
Jaune	→ Rayonne acetate.

- Notes bibliographiques :

Revue gé des Matières Colorantes, 1931, p. 283

Textile Macuny aux Angl., 15/10/1937 (cf. R. Gé. Mat. Col. Juin 1938 p. 233)

Revue gé de teinture, blanchiment et appret, avril 1938, p. 211-213; 225.

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

C. Varney et P. Chambon. Méthodes d'examen des fibres textiles (Paris, impr. Rey, 1916, n° 8, 12 p. [Extr. "Ann. S. Linneenne de Lyon," LXIII, 1916])

BN: 8°V pcc 19294

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

Scéance du 26 Nov^{embre} 1938.

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

- 2 - Blanchiment du coton - Recherche qualitative de l'hypocellulose 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 soluble dans l'eau, ou qui s'émulsifient 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 dans en la plongeant dans un bain d'hypochlorite titrant 0° à $\frac{3}{4}$ ° Bré. Lorsque la couleur jaune a disparu, on rince à l'eau, puis passe dans une solution de bisulfite très étendue (99 g. de $\text{SO}_3^2 \text{NaH}$). On rince à nouveau dans l'eau et l'on séche.

[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 réactions 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.

En revanche, 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

dégraissage ou à un excès d'oxydant dans la décoloration : ces causes provoquent la formation d'oxycellulose⁽¹⁾, parche 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 teniture, 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 qu' des tâches ou des taches à la teniture n'en n'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 cupro-pataïque. Elle s'obtient en mélangeant au moment de l'emploi : une solution cuivrique avec une solution potassique.

Solution cuivrique :

Dans 200°c d'eau tiède dissoudre 3% de SO_4Cu . Ajouter 5% de S_4H_2 concentré. Ébranche ensuite à 1 litre. (conserver dans flacon émeri).

Solution pataïque :

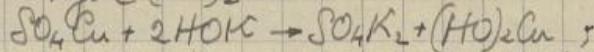
Dans 500°c eau chaude. dissoudre 1% de sel de Segrette (barytate double de K et de Na : $\text{CO}_2\text{K}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}_2\text{Na}$)

(1). Préparation de l'oxycellulose (Procédé L. Vignon) : Dans ballon de 3L chauffer le mélange eau — { puis ajouter lentement 12% acide de C₆H₅ — Après quelque coton — 30°. { temps, filtrer, laver et sécher. (ClO₃K — 150

Après refroidissement, on ajoute 190 g de soude caustique solide, et on complète à 1 litre.

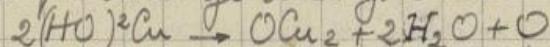
Mélange des deux solutions :

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 liquéfaction alcaline renferme des substances organiques polyalcooliques (tartrate par ex.) il n'y a pas de précipitation 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 liquéfaction de Fehling, on observe donc un précipité rouge d'oxyde cuivreux OCu_2 . Il y a en réduction.

Cette réaction se pente à une détermination quantitative (von C. ci-après). [v. Planche II. 2]

II. Réactif de Nessler-

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

{ 10 g. d'iodure de mercure

{ 8 g. d'iodure de potassium

dans 500 c 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.

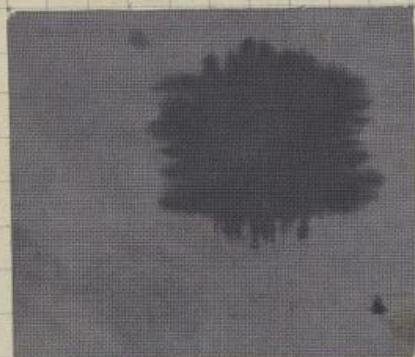


1. Blanchiment du coton par l'hypochlorite de Na



2. Décolorage de l'oxy cellulose :
par la liquéfaction de Fehling

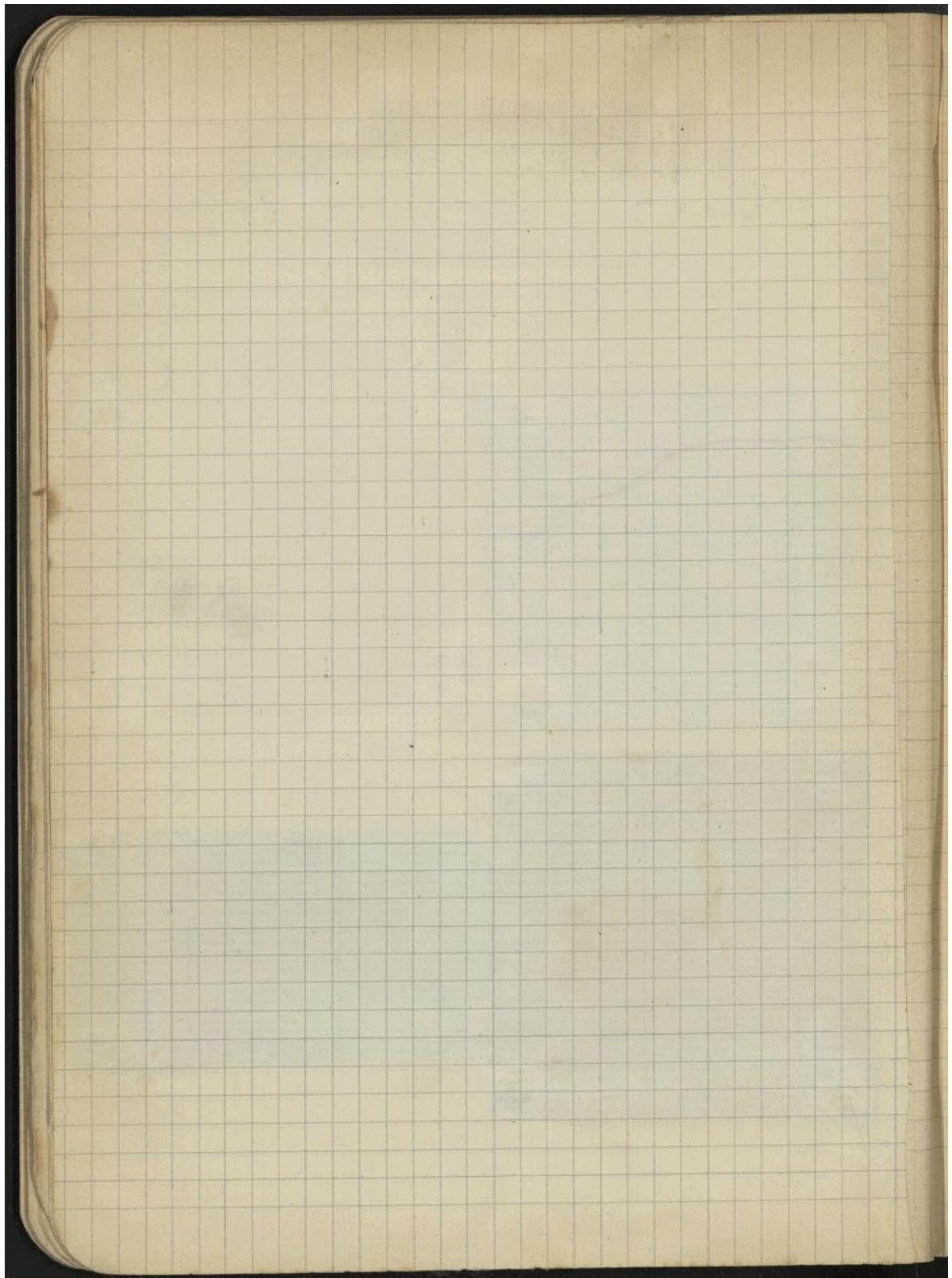
3. Décolorage de l'oxy cellulose ;
par le Réactif de Messler



4. Décolorage de l'oxy cellulose :
par le Cl₂ Si et le Cl₂ Au

5. Décolorage de l'oxy cellulose :
par l'acide en Bleu de
Méthylène





Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

Ces deux réactifs permettent jusqu'à un certain point de distinguer si l'altération résulte d'oxy-cellulose ou d'hydrocellulose.

Il faut cependant noter que pour que ces essais aient un sens, il faut éliminer du coton toute trace d'appétit. [voir Planche 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 à un bocal rempli de soude très étendue.

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 salé.

[voir Planche II, 5]

IV - Réaction du Chlorure d'étain -

Cet réactif décolorne l'oxy cellulose mais est sans effet sur l'hydrocellulose.

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

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

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

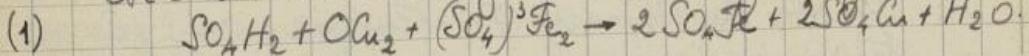
rentrée le chlormine stannieux.
[Voir Planche II, 4]

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

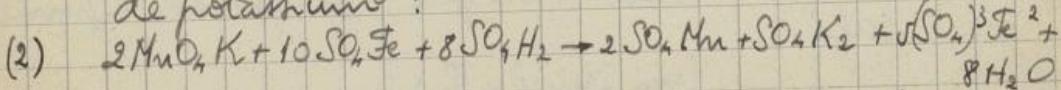
La réduction par l'oxycellulose de la liquéfaction de Tschirnig, permet un dosage relatif de la quantité d'oxycellulose contenue dans le colon.

A - Principe -

L'oxyde cuivreux O_{Cu_2} formé par l'oxycellulose est oxydé en oxyde cuivre liquide en présence d'acide sulfurique, par le sulfaté ferrique qui est lui-même transformé en sulfaté ferreux :



Ondose le sulfaté ferreux par le permanganate de potassium :



et on en déduit la quantité de cuivre fixée par la fibre à l'état O_{Cu_2} . Cette quantité de cuivre en grammes pour 100 gr. de fibre représente l'indice de cuivre.

L'équation (1) nous montre que :

d'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 pour oxyder 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 mole oule gramme).

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

permanganate par litre (soit 67,2 g par litre), chaque cm³ de solution nécessaire pour oxyder le sulfate ferreux correspond à $\frac{5 \times 1}{1000}$ d'atome de cuivre, ou $\frac{5}{10.000}$ ou $\frac{1}{2000}$ 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 g chacun, secoué à l'air et on opère separément 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
Sq. Cu	62,7 g	Sel de Seignette	200 g.
		NaOH (solide)	150 g.

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

Le coton est ensuite lavé avec une solution de :

$\left\{ \begin{array}{l} 50 \text{ g. sulfate ferrique} \\ 200 \text{ g. d'acide } \text{SO}_4 \text{ H conc.} \end{array} \right.$
 sur filtre.

Le filtrat est dosé ensuite par la solution de permanganate N (solution à 31,6 g de MnO₄K par litre).

- Résultats. (éiance du 10 Décembre 1938).

Quantité de MnO₄K versée : 4 cc.

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

1 cc de solution N correspond à :

$\frac{5}{10} \times \frac{1}{1000}$ ou $\frac{5 \times 63,57}{10.000}$ de Cu, et

4⁹ de solution $\frac{N}{10}$ à: $5 \times 63,57 \times 4,5$ de Cu,
 $\frac{10}{10.000}$

ce qui donne: 0,7143 de cuivre pour 2 g. de coton.

pour 100 g. (indice de cuivre):

$$\frac{0,7143 \times 100}{2} = 7,15$$

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 retournement important du coton.

Si on rince et tient dans une solution de colorant dû à pour coton: Rouge Congo par ex. on observe que le coton traité est 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 une machine, on constate que le coton devient brillant.

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

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

(Séance du 10 Décembre 1938)

1- Hydrométrie 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 téniture et du blanchiment, les produits de grosse consommation sont en premier lieu : l'eau, le savon et l'hypochlorite ou eau de Javel.

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

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

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

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

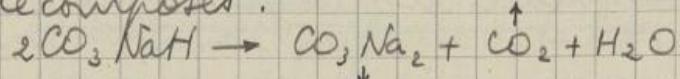
se trouvent précipités par eux.

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 métals alcalino-terreux qu'on trouve dans l'eau sont de deux sortes :

- a - Sulfates et chlorures ? de Ca ou
- b - Carbonates et bicarbonates ? de Mg

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 débarasse donc d'une partie des sels de Calcium. Cette partie de sel éliminée caractérise la dureté temporaire. Les sels qui restent sont sulfates, chlorures, caractérisent la dureté permanente et l'ensemble de ces deux durées donne 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-tensifs insolubles, et finalement, lorsqu'il n'y a plus de ces sels, la solution mousser.

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

Détermination de l'échelle des degrés de dureté

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

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

La 23^e division correspond à la quantité de savon nécessaire pour faire mousser 40° d'eau pure. Les 22 autres divisions correspondent à la quantité de savon nécessaire pour précipiter les sels de calcium contenus dans 40° d'une solution à 0,72% par litre, soit 0,701 de Cl_2Ca .

Chaque division correspond à :

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

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

On calcule facilement la quantité équivalente de carbonaté (0,0103) ou de sulfaté 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% de savon dans 500 g. d'alcool à 90°. On filtre, on ajoute 50° d'eau distillée. On titre cette solution de la manière suivante :

On place 40° de solution de Ch Ca ou Ch Ba dans un flacon en verre spécial où se trouvent marqués par un trait, les volumes :

10 - 20 - 30 et 40°.

On remplit la burette hydrométrique avec la solution de savon et on verse lentement cette solution dans celle de Ch Ca, 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° d'eau pure n'est pas marquée sur l'échelle graduée gravée sur la burette, et on se trouve donc l'application 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° 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 hydrométrique -

Dureté permanente -

On prend un volume connu : par ex 100° d'eau à essayer, qu'on fait bouillir pendant ½ 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 CO₂ se dissout à raison de 0,703 par litre, ce qui correspond à 3° hygrométriques.

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

Lorsqu'on a fait à des eaux très dures, étant 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 force et ils sont rapés.

A- Dosage de l'eau -

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

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

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

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

[pour plus de détails, voir :

J. Clavel - Éléments d'analyse chimique industrielle:

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

p. 209 - Analyse des savons.

V.-M. de Maister, Lucas Brüning:

p. 269 - Analyse du savon (savon; acide sebacique;

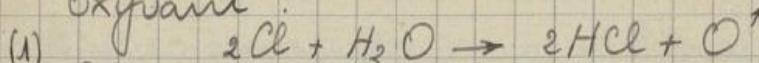
alcali total; alcali libre; glycerine;

grasne non savonnifiée)

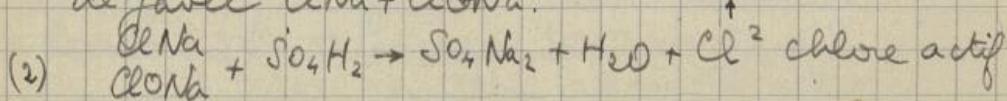
3. Dosage du chlore actif dans les hypochlorites- (Méthode de Gerst).

A. Principe-

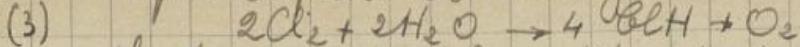
Le chlore en solution aqueuse agit comme oxygant.



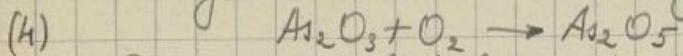
De même les hypochlorites, par ex.: l'eau de Javel $\text{ClNa} + \text{ClO}_2\text{Na}$:



lequel en présence d'eau agit comme oxyvant.



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



On a donc finalement :



On voit donc que pour 1 molécule d' As_2O_3 il faut 2 molécules d' O_2 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 iodocommune.

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

— le nombre de litres de Cl. donné par 1° du 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 pese 10 g. de chlorure de chaux qui on place dans un mortier et qui on tuitre avec de l'eau. On étew à 100° laisse déposer, décante dans un flacon-jauge de 1000° .

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

Le résidu est du CaCO_3

On pèse 10 g. de solution et on titre avec la solution d' As_2O_3 . dans le Na_2CO_3 .

La réaction (5) montre que :

4 atomes de Cl oxygent 198 g. d' As_2O_3
ou :

4×11.2 de Cl oxygent 198 g. d' As_2O_3
Donc 1 litre de chlore oxytera :

$$\frac{198}{4 \times 11.2} = 4.42 \text{ g. d}'\text{As}_2\text{O}_3$$

On dissout ce poids d'anhydride arsenieux dans 1 fois $\frac{1}{2}$ son poids de CO_3Na_2 et de l'eau. On porte à 1 litre, et celui-ci convient pour titriquement à 1 l de chlore.

- Calcul. Si pour les 10 ° prélevés, il faut n ° de solution d' As_2O_3 , il faudra n ° de chlore dans 10 ° de solution,
soit : $n \times 100$ ds ml/litre,
et dans 1 kg de poudre d'hypochlorite de chaux :

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

Ce chiffre indique le degré Gay Lussac.

[Pour plus de détails voir :

J. Clavel - Éléments d'analyse chimique industrielle:
p. 140 (Méthode de Flotz)
p. 143 (Méthode de Bruson)]

Séance du 10 Décembre 1938.

Dosage hypochlorimétrique effectué (eau du labo) : 14 °
Dosage d'un hypochlorite de chaux :

4- Classification des matières colorantes organiques.

(Séances du 29 Oct^e et du 5 Nov^e 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 : naphthalène par exemple.

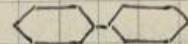
Ces carbures sont tous incolores ainsi qu'un grand nombre de leurs dérivés. Il existe pourtant des carbures complexes colorés.

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

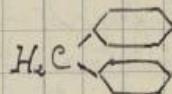
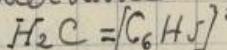
Benzène C_6H_6



Diphenyle $C_6H_5 - C_6H_5$



Diphenylmethane



Oxyde de diphenyle $C_6H_5OCC_6H_5$

Diphenylamine $C_6H_5NHCC_6H_5$

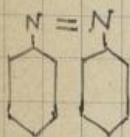
Il existe un nombre relativement restreint de groupes qui par leur présence dans les molécules aromatiques font apparaître des colorations très intenses.

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 est le groupe azotique: $-N=N-$, reliant deux noyaux aromatiques.

Ainsi contrairement aux produits cinqués ci-dessous: 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 tenir une textile. Lorsqu'une fibre textile convenable plongée dans une solution étendue de produit prend une coloration intense par rapport à celle du bain et qu'il n'est plus possible d'enlever par simple lavage à l'eau.

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

Il est pourtant possible de tenir avec des produits insolubles dans l'eau, mais on utilise des artifices, 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 en déduit :

a - De la nature du chromophore résulte la classe chimique du colorant

b - De la nature de l'auxochrome dépend la classe trichloriale, c'est à dire la fibre susceptible d'être teinte, et la méthode de teinture :-

par exemple :

les groupes $\text{NH}_2 \rightarrow$ caractérisent des colorants basiques auxochromes, $\text{SO}_3\text{H} \rightarrow -\delta^-$ acides

$\text{OH et CO}_2\text{H} \rightarrow -\delta^+$ des colorants ayant 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 trichorial.

II - Classification chimique -

- 1 - Colorants nitrés
 - 2 - Colorants nitrosés et quinones-oximes
 - 3 - Colorants azoïques
 - 4 - Colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane
 - 5 - Colorants du xanthéne
 - 6 - Colorants de l'acridine
 - 7 - Colorants de la quinoléine
 - 8 - Colorants thiiazoliques
 - 9 - Colorants dérivés de la quinone-imine
 - 10 - Colorants au soufre
 - 11 - Colorants cétoniques et quinoniques
 - 12 - Colorants indigoïdes
 - 13 - Colorants non classés (colorants naturels, etc.)
- | |
|------------------------|
| Triamines - Triazéoles |
| Azines et ses dérivés |
| Oxazines |
| Thiazazines. |

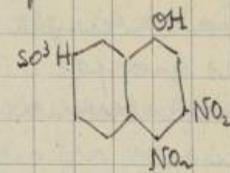
Examinons maintenant rapidement ces différents groupes :

1- Colorants nitrés

Chromophore : $-N\equiv O$

Ce sont des dérivés nitrés des phénols, sulfonés ou non. Les colorants nitrés sont des jaunes ou des bruns. Ces feux utilisés, sauf quelques uns, tel le

Jaune naphtol OS
(naphtol-dinitrosulfone 1.3.4.7)
pour l'alimentation



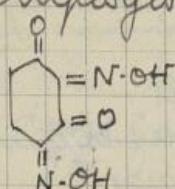
2- Colorants nitrosés ou quinones-oxines.

Chromophore: $-C=N(OH)$

$-C=O$

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

(dinitroresorine)



Notons que les agents réducteurs transforment les colorants nitrés et nitrosés en corps vicinolaires (années)

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 naphtaléniques :

Du rouge-orange, au bleu et au noir.

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

I. Existe :

- des azoïques basiques (peu nombreux)
- des azoïques acides
- des azoïques pour mordants

Enfin certains azoïques acides de constitution particulière présentent la propriété de teindre 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 :

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

Le colorant le plus typique est la Carbazone

b - Dérivés du stibène - Ce sont les dérivés d'un carbure : le diphenylethylène $C_6H_5HC=C_6H_5$.

La constitution de certains dérivés du stibène est mal connue, d'autres sont des azoïques dérivés de l'acide diamino-stibène disulfonique. Ces sont des colorants jaunes ou oranges teignant le coton. Les réducteurs donnent des hydrazoïques que l'oxydation transforme en composés minutifs, mais une réduction poussée peut arriver à des corps nicoles ne régénérant plus le produit initial.

En résumé on classera les Azoïques en :

A	Benzéniques
Monoazotiques	Benzonaphtaléniques
	Naphtaléniques
B	Primaires
Disazoïques	Secondaires, symétriques et asymétriques
C -	Polyazotiques.
D -	Colorants à la glace, dérivés du stibène, pyrazolones, azométhines.

De chaque des familles du groupe A et B on divise encore en : amino-azoïques, oxy-azoïques, colorants à mordants, colorants substitutifs.

4- Colorants dérivés du diphenylméthane et du triphényleméthane -

Les colorants dérivés du Diphenylméthane ont pour chromophore: $-\underset{\text{NH}}{\overset{||}{\text{C}}} \text{--}$ ou $-\underset{\text{NH}_2}{\overset{|}{\text{C}}} =$

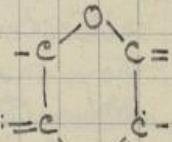
Les colorants dérivés du triphényleméthane ont pour chromophore: $\text{R} > \text{C} = \square =$ (R = hydrogène ou noyau aromatique)

Les dérivés du triphényleméthane peuvent se classer en dérivés: amines, hydroxyles et amine-hydroxyles.

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

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

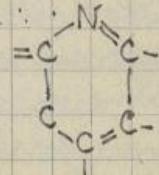
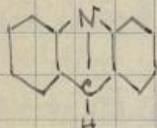
5- Colorants dérivés du xanthème -



Ces colorants dont le chromophore est $=\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} =$ ont une grande pureté de nuance; ce sont des rouges et des violets. Ils sont basiques, acides, pour mordants. Ithaleines et rhodamines.

6- Colorants dérivés de l'acridine -

Tes se rattachent à une base tertiaire l'acridine et ont pour chromophore:



7 - Colorants dérivés de la quinoléimine -

Ces colorants ont pour chromophore :

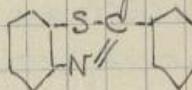


Demeure que les deux groupes précédents, ces colorants n'ont qu'une utilisation restreinte.

8 - Colorants thiiazoliques -

Ce sont des colorants jaunes, substantifs ou basiques.

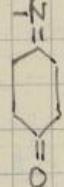
Ils résistent aux réducteurs.



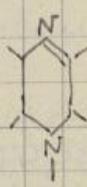
9 - Colorants dérivés de la quinone-imide - (Indamines, nido-phenols; colorants aziniques, oxaziniques et thiaziniques). Ils ont pour chromophores :



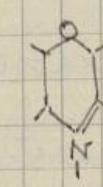
Indamine



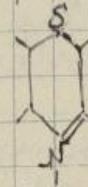
Indophenol



Azine



Oxazine



Thiazine

ils s'apparentent donc :

soit à la p.-quinone diimine $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}$,

soit à la p.-quinone imine $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$

Ils sont transformés par les réducteurs en benzodéïnes que l'on ramène à leur teneur 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

naphthaléne et surtout de l'anthraquinone.

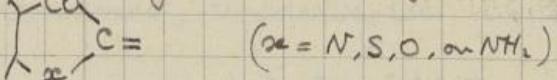
Leur chromophore est : $(-\text{CO}-)^n$

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'Indanthrene, également très importants.

12 - Colorants indigoïdes.

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



Ce sont également des colorants de une très importants.

13 - Colorants non classés.

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

III. Classification trichotiale.

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 chlorhydrates ou des sulfates ou des oxalates de bases organiques, caractérisés par la présence de groupements $-\text{NH}_2$, substitués ou non.

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

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

2. Colorants acides - Caractéristiques pour les groupements

SO_3H , CO_2H . Si ils contiennent NH_2 et SO_3H le caractère acide prédomine ; si 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 révise en :

a. Colorants fongol : résistant à un léger bouillonnage alcalin.

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

Les colorants acides pour mordants (aux oxychromes SO_3H), et les colorants basiques pour mordants (aux oxychromes 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 :

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

azotiques (par ex Rouge Direct [S.T.D]).
Leurs réactions sont analogues à celles des colorants acides.

B. Colorants insolubles dans l'eau

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

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

a- Azotiques insolubles - Ces sont des o-oxyazotiques non sulfonés qui on obtient en imprégnant la fibre végétale de Bnaphthol 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 débonillissage sous pression.

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

2- Colorants au soufre. Ces sont des corps complexes obtenus en fondant le soufre et les sulfures alcalins avec des diammines, des aminophénols, des uridiamines, 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'autre part le groupe des colorants au soufre dits : hydroses, 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 chlore stannieux dégagent de l' 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 dans l'alcool, benzene, carbonates, huiles, etc., sont utilisés pour les vernis, les matières plastiques, les cales, etc., (Indulines, Nigrotones, Amino-anthraquinones, azoïques... [tous non sulfonés]).
Les colorants pigmentaires sont utilisés pour les papiers peints, les encres, le caoutchouc, etc.,

5 - Colorants pour acetyl-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 Octobre et du 5 Novembre 1938)

Principes - Les remarques faites ci-dessus permettent d'identifier rapidement 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 procèdera dans l'ordre suivant :

- I - Analyse immédiate : comprenant les essais préliminaires (color. homogène ou mélange; charges; cendres etc.,) et la détermination de la classe trichlorale.
- II - Analyse qualitative : détermination de la classe chimique.
- III - Analyse quantitative.
- IV - Enfin, on examinera sommairement le cas des teintures à identifier.

Réactifs

Tannin acétique : solution de 10% de tannin et de 10% d'acétate de soude dans 200cc d'eau

Zinc : en poudre (ne soit pas conservé trop longtemps)

Chlorure stannieux Cl_2Sn : Solution de 100g de Cl_2Sn dans 100cc d'acide HCl concentré et pur et 50cc d'eau.

Solution à 10%. [R.]

Acétate de plomb : solution aqueuse à 5%.

Manganate de potassium MnO_4K : solution de 1g de MnO_4K et de 2g de SO_4H_2 concentré dans 1000cc d'eau

Fluorure de chrome F_3Cr : solution de 10g de F_3Cr et 5g d'acétate de sodium dans 100cc 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 - Solution à 1% et à 20% [R]
 HO_K

Ammoniaque HONH_4 : 1^{ec} d'ammoniaque concentré dans 100^{ec} d'eau.

- Solutioin concentrée à 98% [R]

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

- Acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 98% [R]

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

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

- Solutioin d'acide à 98% [R].

Solution hydralcoolique d' HONH_4 : 1^{ec} d'ammoniaque dans 50^{ec} d'eau et 50^{ec} d'alcool.

Acide sulfrique SO_4H_2 : - Solution à 1%

- Solution à 10%

- Acide à 66% [R].

- Acide nitrique NO_3H - Acide à 98%

- 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

- Phenol.

- Laine (mouchets de laine blanche : chlore et non chlore)

- Coton : mouchets.

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. Pour y répondre 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 nimbibe, l'une d'eau distillée, l'autre d'alcool, on les suspend verticalement et on projette par siphilation sur chacune d'elle : un feu de matière colorante en poudre, on obtient chaque particule adhérente au papier forme une tache colorée correspondant à sa propre nuance :

- soit une tenue uniforme → colorant unique
- soit des tenues diverses. → mélange de colorants.

On peut aussi souffler un feu 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 : on un récipient contenant la solution du colorant à étudier on fait tremper la partie inférieure d'une bande de papier filtre maintenu verticalement. On s'aperçoit que le liquide s'élève par capillarité, et après quelque temps on voit que la partie supérieure est colorée différemment, le bas étant un mélange 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 minéralisé de réactifs appropriés (acide SO_4H_2 , NO_3H , bases, etc.) et observer les réactions colorées que donnent les particules composant le mélange : par ex. le Rouge direct AB → color. bleue { avec le Gorceau brillant AR → color. rouge } SO_4H_2

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 (réalablement séché sur CO_2K fondu), par l'alcool absolu et enfin par l'eau.

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

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

Les colorants sont alors séparés par tincture sur lame.

Colorants basiques Une partie de la solution aqueuse diluée ou faiblement alcoolique (cas des colorants insolubles dans l'eau) est versée dans une capsule de porcelaine et légèrement rendue alcaline par addition de 9 g. de NH_4OH ou KOH diluée. On y plonge un morchot de

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

laine blanche et l'on porte à l'ebullition (5°) en maintenant la liquéfaction toujours alcaline.

Puis on retire le mouchet qui est lavé à grande eau jusqu'à réaction neutre. On répète l'opération sur d'autres mouchets jusqu'à non ténacité.

Les mouchets sont repus par l'eau bouillante, acétique et légèrement alcoolisée. La liquéfaction 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 $\frac{1}{10}$. Puis lorsque les mouchets 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 bain de savon, à l'ebullition (10°). La fibre est démontée par ebullition dans l'eau légèrement acidulée par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

C - Séparation des charges - Examen des cendres.

L'extraction au siphon avec un solvant organique, expliquée ci-dessus, laisse les charges⁽¹⁾ insolubles et permet donc de les séparer des colorants. On peut aussi placer le colorant sur une brüchner et le mouiller à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau froide qui entraîne 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 :

Fer - 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 pour mordant.

Rechercher aussi : Bromé, Iode [v. Cours de Chimie analytique].

- Les bases des colorants acides, à rechercher dans la solution filtrée après traitement par ClH. Les acides des colorants basiques (ClH, SO_4H_2 , etc.) dans la solution filtrée après précipi-

(1) SO_4Na_2 ; ou dextine; ou ClNa etc,

60

tation, à chaux de la bate par HNO_3 .

2 - Détermination de la classe trichromiale.

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,
driés, pour mordants.

Le colorant est insoluble :

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

[Tableau II]

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

Il y a un précipité

Color. basiques et basiques
pour mordants (voir d)

[Tableau I]

pas de précipité

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

2. Color., driés et sulfures (solubles)
(teignent le color.) (voir e)

[Tableau IV]

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

Les deux échantillons
dégorgeant :
Colorants + acides

L'échantillon chromé ne
dégorge pas ainsi que pas :
Color., acides pour mordants.

[Tableau II]

d. Le fluo de chrome donne avec les :

Color. basiques

rien

Color., basiques pour mordants :
un précipité

4

e - Les colorants sulfures par dissolution avec le Cl_2H_2 , 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 $\text{HO}(\text{Na})$ caustique à 1% auquel on ajoute de l'hydrosulfite de Na. Chauffer à 80° C. pendant quelques minutes. La couleur de la cuve fournie indique la constitution du corps :

leucos jaune ou orange:

Iridogoides

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

leuco de teinte forcée:

Dérivés de l'anthraquinone.

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

Les iridogoides et les dérivés de l'anthraquinone sont solubles dans le benzene bouillant.

Les Colorants sulfures de cuve, sont insolubles dans le benzene bouillant et ne se sublument 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%. Si y a décoloration on verse qq. g. sur papier filtre. Si au bout de 3' 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 -
- Ne peuvent pas tenir le tannin acétique.
- Ne réagissent pas le bétanor.

Tableau II -

cf

39

Colorants acides - et
 Colorants acides pour mordants -

- Réduction par

le zinc et l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

La solution n'est pas décolorée, mais de colorée, mais change de couleur.

La solution est décolorée et ne se recolorera pas à l'air, ni par la ferrocyanate acide. L'origine de la laine non mordancée et de la laine mordancée au chrome, dans la solution acidifiée par l'acide formique (un $\frac{1}{100}$ [19.7]) zinc et faire bouillir avec une solution ammoniacale (NH_3 au $\frac{1}{100}$):

Agiter la solution, après l'acide formique, avec de l'éther.

Le zinc et l'acide formique sont décolorés et la laine devient décolorée.

La solution n'est pas de colorée, mais change de couleur.

(Color. acides formant)

Anthraquinone et dérivés.

Azogénous chromo-taille.

Mordante I

Yellow métallique

Jaune métallisé OS

Vest mordant

Alizarine

Alizarine sulfure SE

- Réduction par

le zinc et l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

La solution n'est pas décolorée. Elle se recolorera seulement par l'action du NaOH-K acide à l'air.

Agiter la solution, après l'acide formique, avec de l'éther.

Le zinc et l'acide formique sont décolorés et la laine devient décolorée.

Le zinc et l'acide formique sont décolorés et la laine devient décolorée.

(Color. acides formant)

Anthraquinone et dérivés.

Azogénous chromo-taille.

Mordante I

Yellow métallique

Jaune métallisé OS

Vest mordant

Alizarine

Alizarine sulfure SE

* Colorants solubles dans l'eau
- Tâquent le coton directement.

- Tableau III -

Colorants directs.	Colorants au soufre (sourds)
Quant réduction :	Fané est en chlore stannous en solution $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$:
{ Il ne forme une coloration brune. - Il y a dégagement de gaz méthylique H_2S .	{ Il ne se produisent pas de gaz sulfurhydrique :
Ainsi l'action effectuée	<p>La solution primitive est rendue par le zinc et l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$:</p> <p>La solution est décolorée. Elle se recolore à l'air</p>
Colorants sulfures	Colorants thioclorés
Colorants tanniques	Jaune Mikawa A
Colorants tyros	Rouge direct 4B Bleu pur direct FF

2 - Méthode de Rota ⁽¹⁾

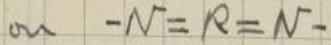
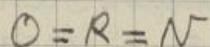
Basé sur la façon dont se comportent les matières colorantes sous l'action des réducteurs et plus particulièrement du Cl₂Sn.

En adoptant la thèse de Armstrong et Mielke qui considère les colorants comme des dérivés quinoniques, on peut dire que le Cl₂Sn atténue 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.

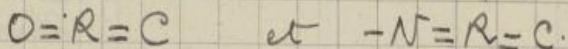
Donc : O = R = O étant par définition une O- ou p-quinone, le chlore stannieux ne réduit que les colorants à ramener au schéma :



oxyimidoguinone
, tels que les colorants ; nitrosés,
nitroses,
azotiques,

et ceux de la quinone-imide.

En contraste, 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 Mémoire de chimie de Boll, (Paris, Dumont II)

Mode opératoire -

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

- soit par ténacité ou l'amie d'une façon à peu près analogue à celle décrite ci-dessous ;
- soit par l'éther.

A cet effet, la liquide 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 :

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

Group 2 - On substitue à l'acide acétique du cas précédent l'acide Cl_2H ou SO_3H_2 .

Group 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 en alcoolique du colorant, de manière à l'amener au titre 1/10.000 environ. On en préleve 5cc que l'on additionne de 4 à 5g. d'acide Cl_2H concentré et de 4 à 5g. de Cl_2Sn à 10%. Agiter et chauffer doucement jusqu'à ébullition. Si la solution ne se décoloré 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 Cl₂H (4 à 5 g.) puis par Cl₂Sn à 10% (4 à 5 g.)

La solution se dé colore complètement.

Colorants réductibles :

La solution de colorée par le Cl₂Sn + HCl est additionnée de chlorure ferrique (ou agitée à l'air) après neutralisation avec KOH ou CH₃CO₂Na.

La décoloration persiste :

Colorants non réoxydables

Classe I

Colorants :

- nitres;
- nitroses;
- azoïques (y compris les azoxyf. et hydrazo-)

voir : Tableau II

La coloration primitive réapparaît :

Colorants réoxydables.

Classe II.

Colorants :

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

voir : Tableau III

La solution ne se dé colore pas :

Colorants non réductibles :

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

Il y a décoloration, pas de précipitation

Colorants nido-carboquinoniques

Classe III.

Amides dérivés du

di- et du triphénylethane-

Auramine-

Colorants de l'acide

-dine, de la quino-

-liné; du thio-

-benzene

voir : Tableau IV

, pas de précipi-
tation

Le colorant aug-
mente d'inten-
sité

Colorants oxy- carboquinoniques

Classe IV.

Colorants non

amides du di-
phénylethane-

Colorants oxy-
miques (anthraqui-
none) et magne

tante des colorants

naturels

voir : Tableau V

Tableau II.

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

I. Dérivés nitrosés : $\text{R}-\text{NO}_2$

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 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.
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.

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

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

Leur sol. aqu. add. de KOH , agitée avec de l'éther et lavée à l'eau donne une liquide éthérifiée pré sentant 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. diluée abs. n'absorbe pas à l'éther.

nini à l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, (colorants acides)

Sulfones : la sol. acét. n'absorbe pas à l'éther

Nitramines :

sol. ds l'éther en présence de KOH
 $\text{--N}=\text{R}=\text{N}=\text{O}$
 $\text{--N}=\text{R}=\text{N}-\text{OH}$

(jaune aurantia)

Nitrophenols :

insol. ds l'éther en présence KOH :

Sulfones : insol. ds l'éther (jaune naphtol.)

Non sulfones :

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

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

2. Sulfones : solubles dans l'eau ; insolubles dans l'éther : (vert Naphthol B).

Non sulfones : colorants amidoxygénés.

$\text{--N}=\text{R}=\text{N}-\text{NH}_2$ (Brom Béonard)

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

Non sulfones : Dérivés oxygénés contenant des gr. carboxyles. (Jaune Diamant)

Dérivés pour coton (Chrysamine)

Non amides : ne se modifient pas par NO_2H . (2)

Dérivés pour coton (Bordeaux)

Dérivés pour coton (Azobéne)

Amides : se modifient par NO_2H :

Dérivés pour coton (Jaune sol. Ni)

Dérivés pour coton (Rouge Congo)

(1). qq. colo. amidoxygénés (jaune d'amidon) 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 nitrate de plomb à 1%, à chaud.

Dans le 1^{er} cas il y a décoloration ou modification de la couleur. Dans le 2^{er} 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 Cl₂Sn et ClH et non oxydables

La solution éthérée présente les caractéristiques suivantes :

- 1 - La solut. éthérée est colorée ou nicolore, mais elle conserve la coloration primitive à une solution d'acide acétique à 5%.

Colorants basiques : Se fixent sur la laine et la soie, en bain de l'acide ou de l'alcalin.

- 2 - La solut. éthérée est colorée, elle conserve comme la solut. dans sa coloration à l'ac. CH₃CO₂H.

Colorants neutres : Sol. dans l'eau, solubles dans l'alcool. Se fixent sur coton avec

- 3 - La solution éthérée n'est pas colorée. Elle n'absorbe rien à l'acide CH₃CO₂H.

Colorants acides : solubles dans l'eau ; se fixent sur la laine et la soie en bain acide.

La solut. est facilement réduite à froid par ClH et Cl₂Sn

La solut. se réduit difficilement, en général incomplètement, et seulement à chaud, en présence excess d'acide ClH et de Cl₂Sn

Colorants bleus, par action ClH, se réduisent à chaud.

Colorants rouges, ou bleus métallés par ClH, donnent de l'irréversibilité avec l'acide nitrique.

Non sulfones : sol. dans l'eau en présence de CH₃CO₂H.

Sulfones : isol. dans l'éther dans toutes conditions

Colorants oxaziniques $\begin{array}{c} N-R' \\ || \\ R=N \end{array}$ (Bleu de Nil A)

Colorants thiiaziniques $\begin{array}{c} N-R-S \\ || \\ R=N \end{array}$ (Bleu de Methylene)

Indulines : se colorant en bleu par SO₄H₂ conc. et donnent des solut. bleus par dilution $\begin{array}{c} N-R-N \\ || \\ R=N \end{array}$ (Induline sol. de l'alcool)

Safraamines : color. bleue par SO₄H⁺ conc. et bleue, sans violet. $\begin{array}{c} N-R \\ || \\ R=N \end{array}$ (Safraamine T)

Indophénols $\begin{array}{c} N-R \\ || \\ R=O \end{array}$ (Indophenol)

Indigoides $\begin{array}{c} NH-R-CO \\ || \\ C \end{array}$ (Indigo)

Oxazines $\begin{array}{c} N-R-O \\ || \\ R=O \end{array}$ (Oxazine Bleu fluorescent)

Indigoides sulfone (Carmine d'indigo)

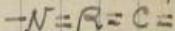
Thiaamine sulfone (Thiamine R)

Induline sulfone (Magenta sol. de H₂O)

- (1). La solution aqueuse ou alcoolique étendue à 1/10.000 est traitée (5°) par 4 à 5 g. d'une lessive de KOH caust. à 20% et extraite avec 15 à 20° d'éther. La solut. éthérée est lavée une fois avec son sol. d'eau, si la solut. primitive était alcoolique.
- (2). La différenciation des Indulines et des Safraamines n'est pas encore nettement établie. On remarquera cependant que les sol. aque. d'Indulines en présence d'NH₃ diluée abandonnent le colorant à l'éther, tandis que les Safraamines 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 dans l'éther est additionnée ou diluée avec de la potasse et agitée.

-1-
La solut. éthérée est nacolore ou colorée. La coloration passe dans l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 5%.

Colorants basiques: se fixent sur la laine en bain alcalin (NH_3).

Solut. éthérée nacolore, non fluorescente; la couleur nacolore ne devient pas fluorescente dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. La solut. aqu. est décolorée par KOH et décomposée par ClH.

Solut. éthérée nacolore fluorescente, verdâtre. La coloration aqu. est précipitée par KOH et peu altérée par ClH (coloration rouge par NO_3H)

Solut. éthérée nacolore ou colorée, non fluorescente. La couleur passe dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ en rouge violace, bleu et vert sans fluorescence. La sol. aqu. est généralement décolorée par KOH à chaud et colorée en jaune par ClH, sauf dans le cas de fuchsinies phényles.

Solut. éthérée, nacolore, non fluorescente; solution rose fluorescente dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Pyronines: color. jaune avec ClH. La solution aqueuse, se décoloré par KOH. Tant direct le coton (Pyronine g) Rhodamnies (non sulfurées) non modifiées par ClH

-2-
La solut. éthérée colorée n'abandonne pas sa coloration à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.
Colorants neutres: insol. dans l'eau, solubles dans l'alcool.

La solut. éthérée est jaune, non fluorescente. La solution alcologique est jaune, non fluorescente et n'est pas altérée (1) par les acides et par les alcalis dans l'éther.

Quinonaphthalones (non sulfurées) (Jaune de Quinoléine) sol. dans l'alcool.

Col. jaune sol. de H_2O sans fluorescence, n'abandonne pas les acides et les alcalis au solut. aqueuse.

Jaune de Quinoléine.

-3-
La solut. éthérée est nacolore et n'abandonne rien à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.
Colorants acides: solubles dans H_2O . se fixent sur la laine en bain acide.

Color. sol. dans l'eau en rouge violace, bleu ou vert, en général décol. par KOH; peu altérés par ClH

Fuchsinies sulfurées (Inclusion S)

Color. solubles dans l'eau en rouge ou violet avec fluorescence. Fixées par ClH; vont bien avec ClH, mais sont mal tenues par la potasse.

Rhodamnies sulfurées (Inclusion B).

Color. jaunes, brun ou orange sol. dans l'eau avec fluorescence. Se fixant directement sur la laine, soie et coton

Chiazols (2)

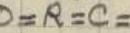
(Rhumeline)

(1)- Les quinoléines (verbéoline, flavine, etc.) ne possèdent pas de chromogènes exactement connus. Elles se placent entre les auramnies et les acridines.

(2)- Les colorants rhizoliques sont généralement sulfurés, à l'exception de la Thioflavine I, qui bien qu'in soluble dans l'éther se fixe sur la laine en bain alcalin.

Tableau IV.

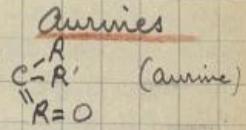
Classe IV : Colorants non réductibles par CH_3COH et $\text{CH}_3\text{S}\text{Na}$ et contenant le chromogène oxy-quinone carbonique



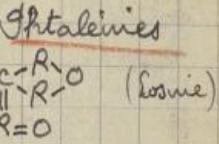
La solution alcoolique du colorant est traitée par quelques gouttes d'une solution diluée au 1/1000 de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

La solut. ne change pas.
Colorants du triphénylméthane non amides.
 Pour la plupart solubles dans l'eau et teignant directement la laine.
 Le colorant dissous est mis en suspension dans l'eau bouillante.

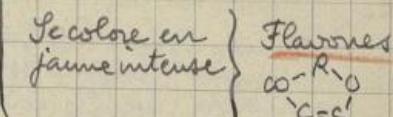
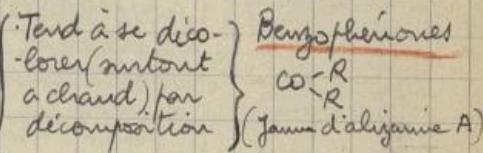
a) Ne se fixe pas directement sur la laine - généralement insol. ds H_2O et sol. dans l'alcool sans fluorescence



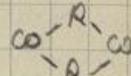
b) Se fixe directement sur la laine - généralement soluble ds H_2O et dans l'alcool avec fluorescence



c) Il se dissout en jaune ou jaune rougeâtre:
Monocétones:
 La sol. alcaline est traitée par un excès d'acide CH_3COH



d) Le colorant acide se précipite. Le pét. est généralement soluble dans l'ether et se fixe sur fibre végétale.

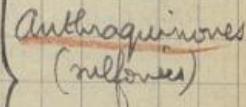


- 2 -
 La solut. se colore en vert ou en vert olive.
Colorants oxy-céttones.
 Généralement insolubles. Il se dissout dans l'eau et ne teignant pas directement les fibres.

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

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

La couleur acide reste en solution. Elle est insol. dans l'ether et se fixe directement sur fibre.



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

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

- 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 habileté est nécessaire pour estimer correctement les nuances des teintures. L'emploi du photocalorimètre Toussaint (base sur une cellule photoélectrique) permet de diminuer l'importance des erreurs dans cette estimation de la richesse des colorants.

Pigments

— Dans le cas de pigments on mélange à une certaine quantité de blanc à l'aide 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 côté à côté sur une lame 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; si il y a un dégagement notable, on caractérise un colorant baroque, en évaporant l'extrait alcoolique, en dissolvant le résidu dans l'eau et en vérifiant que cette solution tient le coton tanné.

La laine teinte en colorants acides ordinaires est plus

78

on moins complètement déminéralisé par traitement à chaud dans une solution ammoniacale. Les colorants ainsi extraits peuvent être ensuite caractérisés par leurs propriétés fonctionnelles.

Les colorants acides pour vêtements 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 recoloré à l'air ou sous l'action du persulfate de K.

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

- L'échantillon tenu est trempé 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 g. de $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ anhydre par litre d'eau. Puis examiner :

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

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

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

La paraffine n'est pas colorée

On traite l'échantillon par l'échantillon par l'HT conc, Cl_2Sn et l'HT. Il se dégage de l'eau de Sf_2 .

La teneur n'est pas solide au chlore

Colorants au soufre

On traite l'échantillon par l'HT conc, l'add. de HONa caustique, il devient violet!

Aldarine

Les cendres donnent du Fe, ou du Cr, ou de l'Al

Colorants d'aldarine mordants

ou
Noix d'aniline
(Plus solide au chlore que les Noix au soufre)

La paraffine est colorée -

On traite l'échantillon par l'hydrosulfite de Na. La teneur réduite se recoloré à l'air ou au persulfate de K.

On chauffe fortement l'échantillon

Sublimation (en ou pas nette de sublimation)

Indigoïdes

Colorants de cuve dérivés de l'anthraquinone

La teneur réduite ne se recoloré pas.

On chauffe fortement l'échantillon

Sublimation nette de sublimation

Colorants azoïques

dérivés du β -naphthol AS

Ton plus de détails en ce qui concerne l'identification des teintures, voir : H. B. Holstær et J. Lancz - Examen pratique des teintures et végétales (Paris et Liège, Bruxelles, 1939, n° 8 de 77 p.).

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

Colorants étudiés :

Caractères analytiques du : Vert Méthyleine (Bleu-violet); Violet cristallisé (Triphényleméthane); Fuchsine (triphenyleméthane); Violet de Paris (triphenyleméthane); Vert acide naphtaline J (triphenyleméthane); Rouge Congo (azotique); Chistikali (sulfure soluble).

Identification de colorants inconnus :

- n°1 → Basique pour montrant - Triphényleméthane ou xanthème
- n°2 → Acide - Azotique
- n°3 → Acide - Triphényleméthane
- n°4. → Basique - Triphényleméthane ou xanthème .

- (1) Les colorants directs peuvent être caractérisés par leurs réactions trihaloïdales.
- (2) Cette réaction décèle également certains colorants organiques naturels et certains colorants minéraux. Le Noir du campeche donne un dégagement rouge avec Cl⁻, violet au bleu noirâtre avec NH₃. Les teintures en sels de chlore sont réduites sous l'action du Na₂S. Les teintures au fer (chamois) bleuisent avec le Fe(CN)₆⁴⁻ K₄ 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 piste suffisante pour vaincre la pression de l'atmosphère ambiante.

Le point d'ébullition normal est le p.e. 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 à un p.e. 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 p.e. 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.

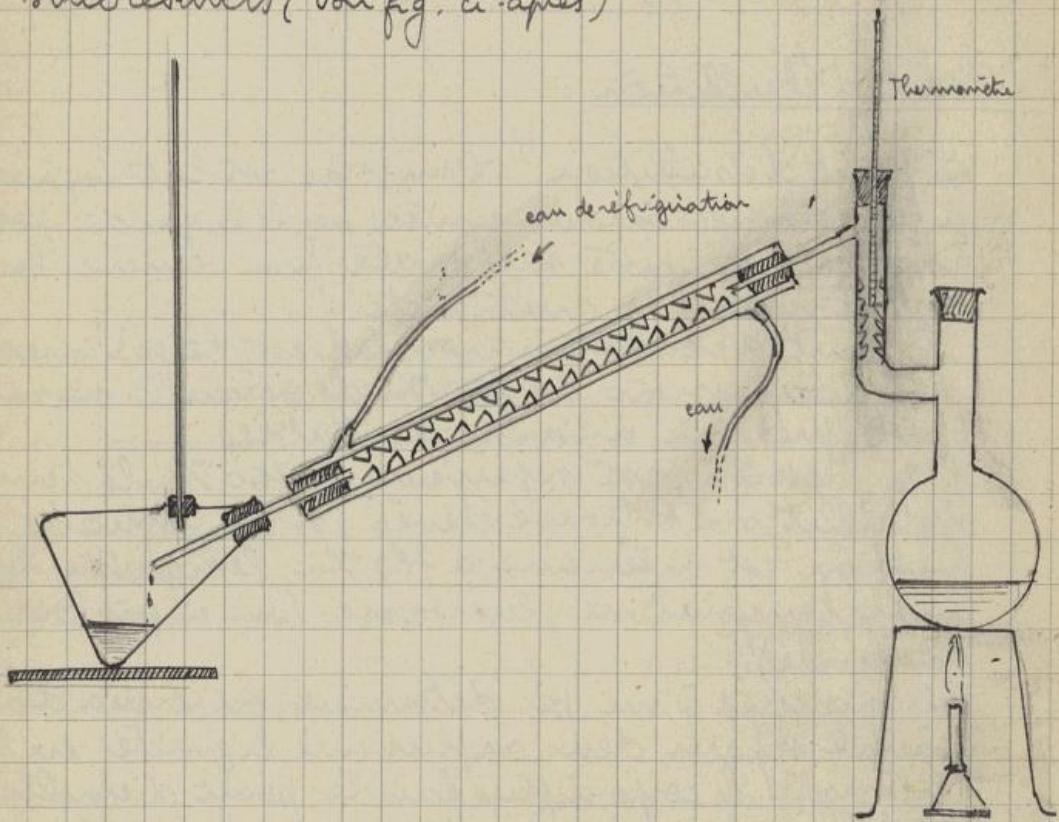
II - Distillation -

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

(1). En abrégé : p.e.

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 brique 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 reviennent 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

83

éthers, le raffinage des pétroles, etc.

67

-Application: On effectuera une distillation sur un mélange:
d'alcool méthylelique CH_3OH $\text{pe} = 66^{\circ}\text{5}$
et d'alcool amylique $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{pe} = 137^{\circ}$

IV - Distillation dans le vide -

- Certains corps à pe. 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 (apostole ou non), muni d'un ou 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 sortie d'air. Cette sortie d'air à l'avantage de faciliter l'ébullition et évite les soubresauts.
- Le tube d'écoulement du liquide distillé est assujetti à l'aide d'un bouchon à un ballon de Wintz dont le tube latéral est raccordé 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 sorties 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 : 1^o 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, lentement.

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

7- Sulfonation du benzene, du naphtalene 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 organique 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_3H .

En utilisant un acide riche en anhydride SO_3 ou de l'eau 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 polysulfuriques.

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 sulfuration totale, il faut un grand excès d'acide SO_4H_2 , ou il faut éliminer l'eau.

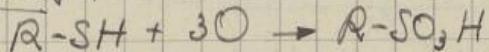
Les méthodes indirectes sont de deux sortes : certains dérivés chlorés où le Cl est mobile, se laissent facilement transformer en dérivés sulfurés, par traite-

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



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

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



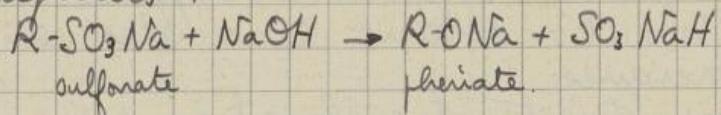
II - Propriétés des dérivés sulfoniques -

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

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

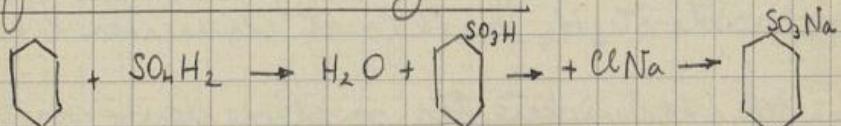
Le groupe sulfonique est facilement éliminé par chauffage (avec ou sans pression) avec de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu, et il régénère le carbure.

Les sulfonates fondus avec de la soude caustique donnent facilement naissance aux phénols et mésolites.



- Applications:

III. Sulfonation du benzène



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

87

que la concentration du SO_3H_2 atteint 66%. Pour sulfurer tout le benzène on emploie un grand excès de SO_3H_2 , or au contraire, pour utiliser 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 g. SO_3H_2 à 98-100%, 66°Be
(oleum).

et 140 g. de benzène.

La température monte à 60°-70°C. (1)

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

On laisse refroidir et verse prudemment dans une bûche à eau glaciée de sel marin :

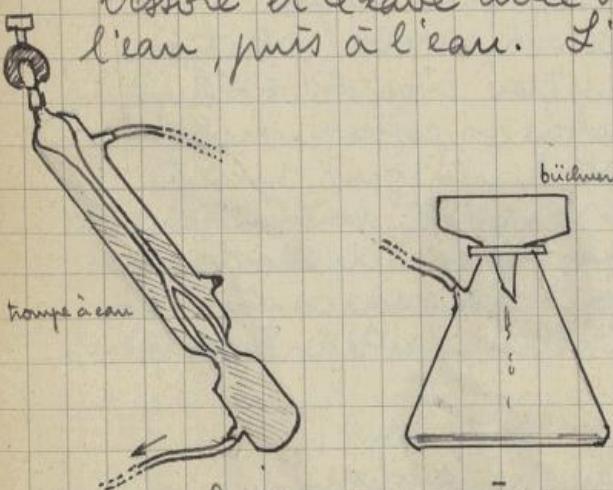
1000 g. d'eau

300 g. de NaCl .

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

(voir figure ci-contre).

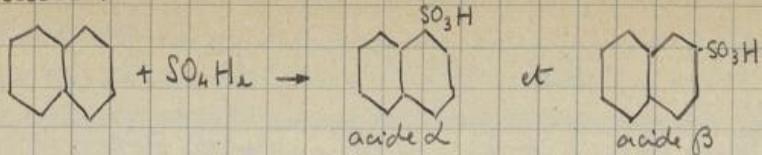
[Rendement obtenu : 123%]



IV. Sulfonation du naphtalène-

(1) A défaut de Hg faire le joint avec qq. cc. d'acide SO_3H_2 .
Colodation va dater, devient rougeâtre vers la fin de la réaction (durée 2 h).

Formule:



La naphtaline 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 130° on obtient principalement l'acide β .

On chauffe vers 160° dans un sulfoneur : 200 g. de naphtaline et on introduit lentement : 400 g. d'acide sulfrique 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 tare pour peser le produit.

Une moitié est mise de côté et servira à préparer les acides nitronaphtalene sulfoniques (voir 9, p.), l'autre moitié est traitée pour isoler le naphtalene sulfonate de Na.

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

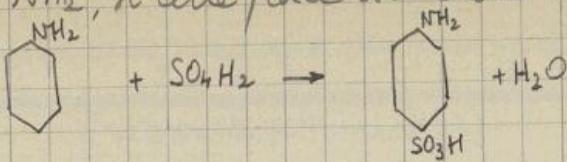
Dans la solution filtrée, on ajoute du carbonate de soude qui transforme les sels de chaux en sels de Na, filtre et nouveau concentre les solutions et laisse cristalliser par refroidissement.

IV. Sulfonation de la phénylamine (aniline).

Les azoines aromatiques se sulfurent souvent en

(1) On obtiendra donc l'acide β mononaphtalene sulfonique.

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



Dans d'autres cas, on sulfure par l'acide sulfurique concentré ou par la chlorhydrique sulfurique. Enfin, on prépare également des acides aminosulfuriques par réduction des acides nitrosulfuriques ou à partir des acides phénols ou chlorosulfuriques et de NH_3 sous pression.

Acide sulfamique - Pour préparer l'acide sulfamique ou acide amino-benzène sulfurique 1-2, on mélange peu à peu :

50 g d'acide sulfurique à $66^{\circ}\text{Be}'$
et 50 g d'amiline.

La masse s'échauffe fortement⁽¹⁾ et on le 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 soude étendue.

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

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

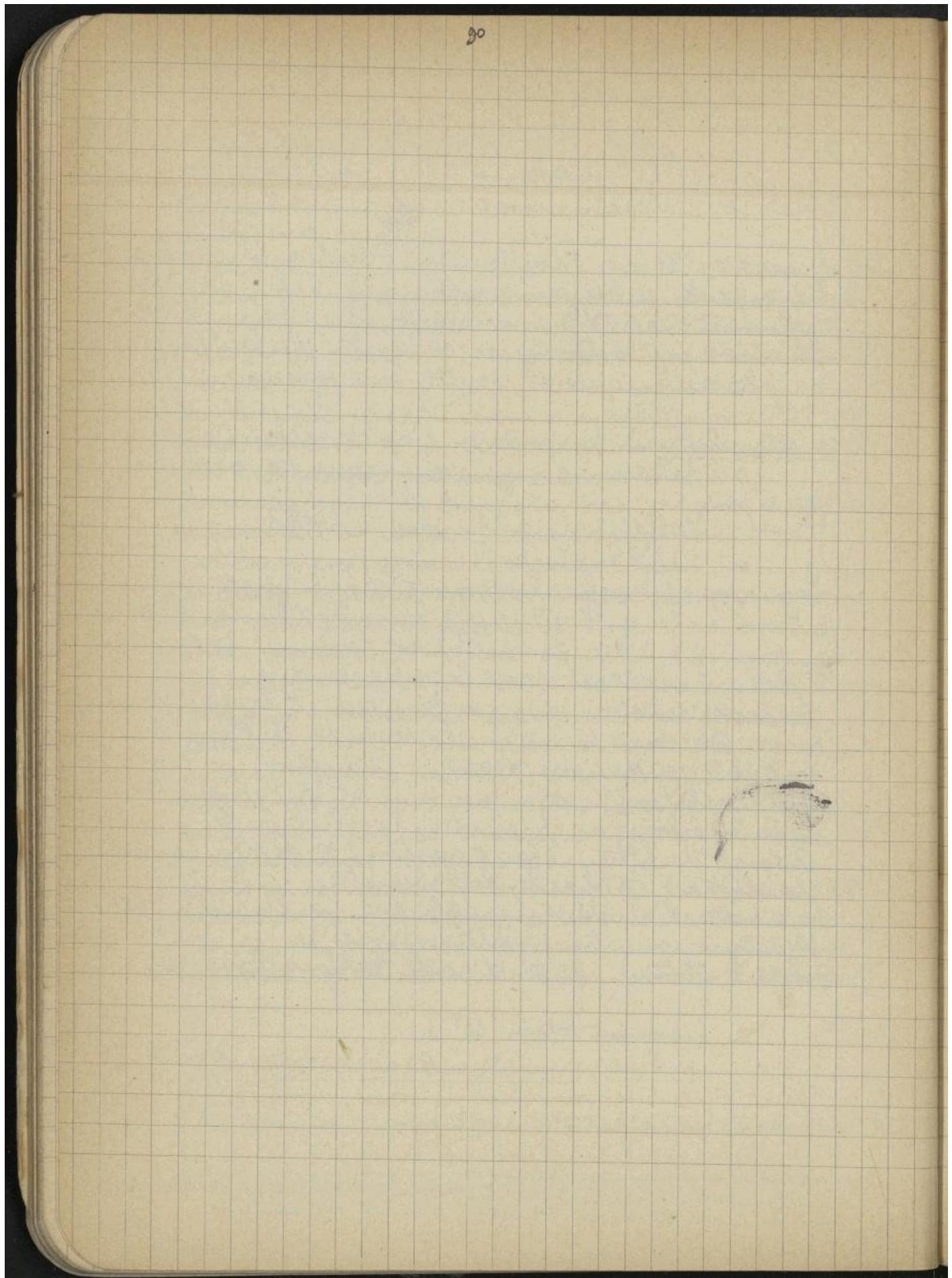
Avant de filtrer il faut ajouter 2 g. de noix animal, la solution est alors violette rougeâtre.

Précipiter l'acide sulfamique par l'acide chlorhydrique concentré (ajouter un excès).

On doit obtenir 70 g. d'acide sulfamique sec.

[Rendement obtenu: 53%]

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



8. Chloruration du benzène : chlorbenzène et chlorure de benzylidène - Préparation de l'aldehyde benzique 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.

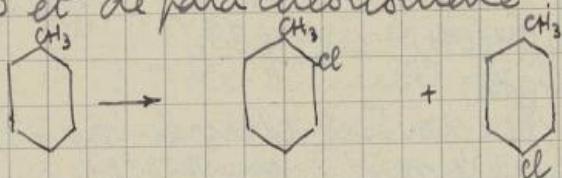
- Si on ajoute un catalyseur, on obtient directement des produits de substitution.

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

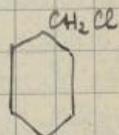
- Lorsqu'un carbure possède une chaîne latérale, le chlore peut s'introduire :

- 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.

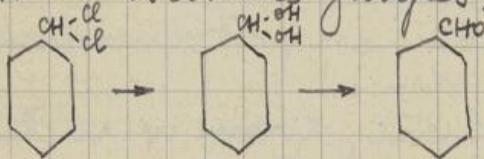
Un groupement NH_2 est diazoté et traité par le

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

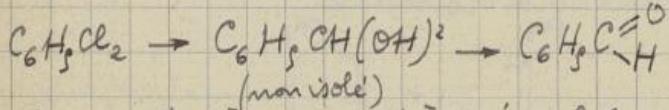
- Les dérivés chlorés présentent un double intérêt:
d'une part, il suffit parfois de l'introduction d'un ou de plusieurs atomes de chlore pour modifier nettement les propriétés ou la nuance des colorants (c'est le cas pour les dérivés O-chlorés du triphénylemthane, pour certains dérivés de l'indigo, 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 remplacable par des groupements OH ou d'autres groupes, on obtient ainsi:



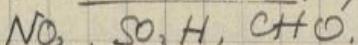
l'aldehyde benzique,
apartir du
chlorure de ben-
zylidène.



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:

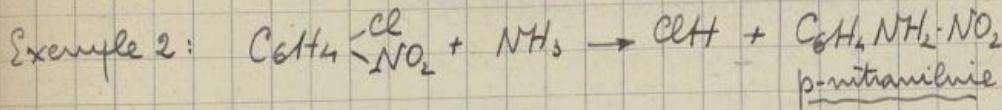
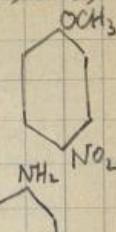
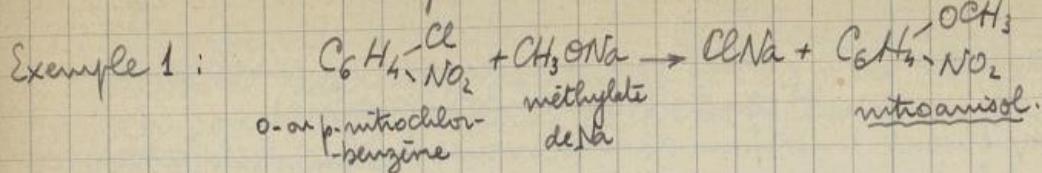


en position ortho ou para du chlore.

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

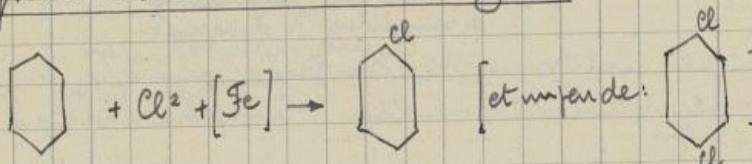
par condensation, avec :

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



Applications

II - Préparation du chlorobenzène



On chlore le benzène en présence de 1 à 2% de fer en lanielle 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 g. de benzène sec

2 g. de lanielle de fer.

L'une des tubulures porte un thermomètre, l'autre mène 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.

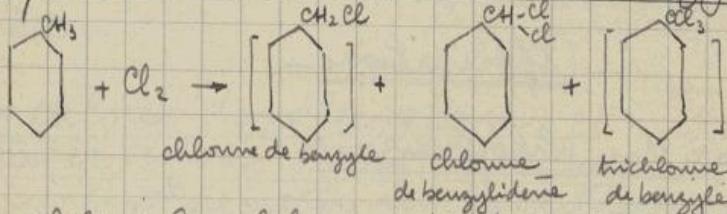
On tare le ballon avec ses accessoires et on fait passer le chlore en refroidissant jusqu'à augmentation de poids de 40 à 45 g.

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

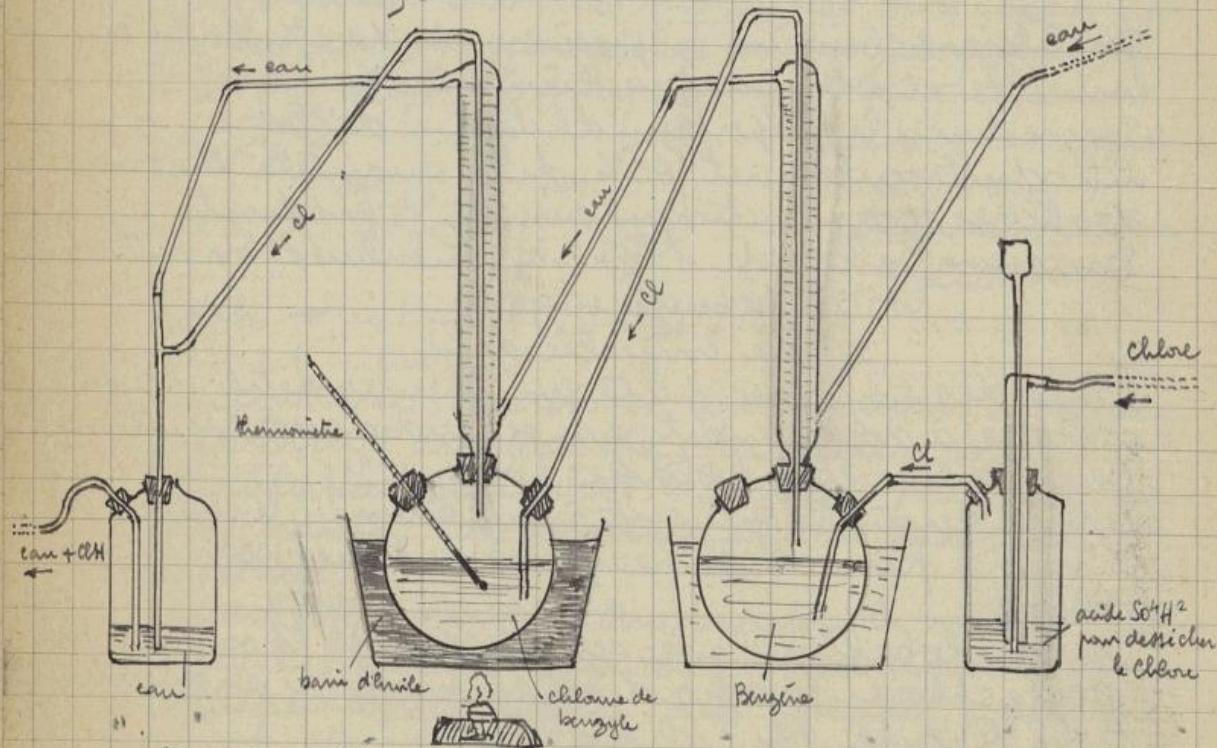
pe. = 81 à 129° : 70 g. de "tête", benzène et chlorobenzène
 pe. = 126 à 133° : 100 g. de chlorobenzène
 pe. = 133 à 180° : 30 g. de mélange de dichlorbenzène et de chlorobenzène.

- Nota : pratiquement, 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 chlore le chlorure de benzyle à 50% en présence du pentachlorure de phosphore Cl_5P et vers 140 - 150°.



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

420 g. de chlorure de benzyle ($\rho_e = 178-182^\circ$)
2 g. de phosphore blanc.

On introduit rapidement le chlore jusqu'à ce que le produit présente une densité de 23 à 24° Br . ($\text{à } 15^\circ \text{C}$)
On soumet le produit à la distillation dans le vide et on récupère :

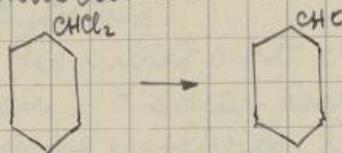
220 g. de chlorure de benzyle
et 220 g. de chlorure de benzylidène.
 $\rho_e = 93/106^\circ \text{C}$ sous 24 mm de pression.

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

[Résultats obtenus (100 g. benzène + 33 g. de chlore) :

107 g. benzène	[
chlorobenzène	
67 g. chlorobenzène]
g. résidu	

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



On introduit goutte à goutte :

134 gr. de chlorure de benzylidène, dans
536 gr. d'acide sulfurique, agité énergique-
ment et en faisant passer un courant de gaz CO_2
pour empêcher l'oxydation.
Après l'introduction, on agite encore pendant 1^{heure} et
verse sur :

800 g. de glace
200 g. d'eau

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

On obtient 60 g. d'aldehyde benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.
($\rho_e = 178^\circ-179^\circ \text{C}$)

96

g- Nitration du benzène - Nitration et dinitration du chlorobenzène - Nitration de l'acide β naphthaléne sulfonique.

(Séance du 25 Février 1939)

I. Principe de la nitration -

L'acide nitrique réagit à froid sur les carburés 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 éllevant un peu la température, ou en utilisant des acides nitriques concentrés on obtient des dérivés poly-nitrés.

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

Applications -

II - Nitration du benzène -

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

105 g. de benzène

et peu à peu un mélange froid de :

115 g. d'acide nitrique à 18°Be'

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

Il ne faut pas laisser la température s'élèver au dessus de 48°C. On opère dans un ballon muni d'une agitation, et florge d'un caponle contenant un mélange réfrigérant (eau et glace).

Laisser 2 heures.

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

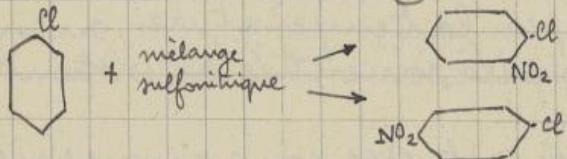
Décanter en versant dans le tube de l'eau froide, puis le nitrobenzène. Laver une 2^e fois.

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

[Rendement obtenu : 139 gr.]

On le purifie par distillation dans le vide. P_e=95°C.

III - Nitration du chlorbenzène -



On prend 112 g. (1 moléculle) de chlorbenzène 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 ou sulfurique

On maintient la température au dessous de 50°C. (réfrigeration par eau et glace)⁽¹⁾ puis on chauffe à 55°-60°C pendant 2 heures à 3 heures, jusqu'à ce qu'une goutte, mise sur la glace, cristallise. On siphone.

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

On doit obtenir : 133 g. soit 85%.

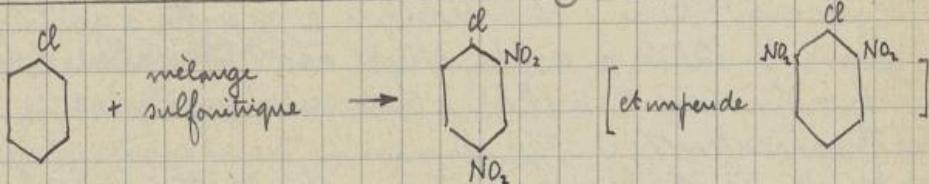
(1) - lorsque la température tombera il faut enlever le réfrigérant, pour éviter une cristallisation dans le ballon.

On pèlera quelques grammes de l'huile qu'on refroidira dans la glace. Le dérivé *p*-nitrochlorbenzene cristallise.

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

[Rendement obtenu : 135 g].

IV. Dinitration du chlorbenzene.



Le mélange obtenu précédemment (133 g. *O*. et *p*-nitrochlorbenzene). 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 450 g. acide SO_3H_2

On chauffe à 60°-70°C et introduit alors le mélange d'*O*. et *p*-nitrochlorbenzene fondu. Lorsque tout est introduit on chauffe vers 90-95° pendant 4 hrs. Il y a dégagement de vapeurs nitreuses, le mélange prend une teinte brune 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 sur le filtre à verre. Broyer le produit sec. Celui-ci doit fondre à 46°-47°C.

Rendement : 189 g. - 188 g.

[Rendement obtenu : 143 g. (pertes)].

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

310
Cnam

produits sur la table, le matériel et les torchons.

IV. Nitration de l'acide β-naphtalène sulfonique -

Le β-naphtalène 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.

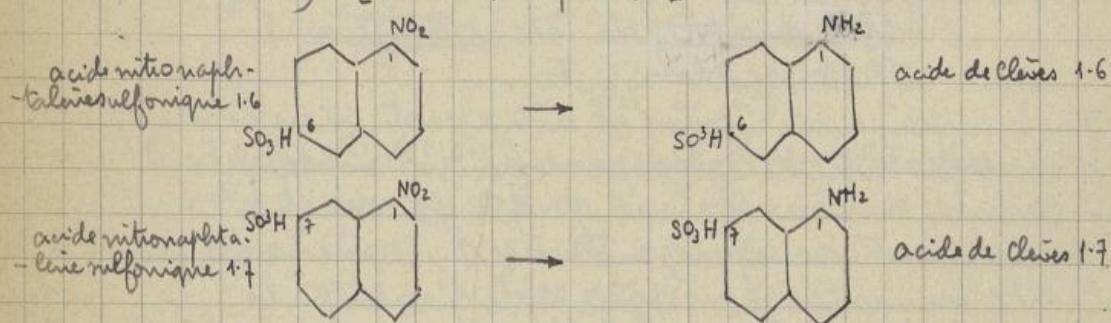
Placer ensuite dans un bêcher ou dans un ballon avec agitation, et introduire goutte à goutte :

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 naphtylammine sulfoniques 1-6 et 1-7 (acide de Clèves) [voir 10, III, p. 102] :



10 - Reduction du nitrobenzene : aniline - Reduction des acides nitronaphthalène sulfoniques : Acides de Cleves.

(Séance du 18 Mars 1939)

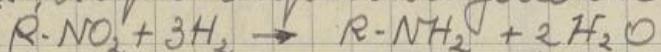
I - Principe de la réduction -

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.

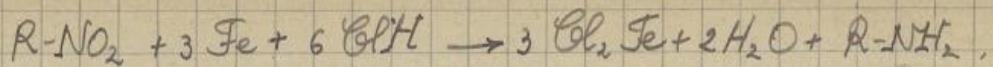
On utilise l'hydrogène à l'état naissant tel qu'il se forme lorsqu'on met un métal comme le zinc ou le fer dans l'acide chlorhydrique.

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

- le zinc et l'acide CH_3CO_2H ou $C_6H_5CO_2H$ ou
- le fer, l'étain et l'acide $C_6H_5CO_2H$, etc.,

II - Reduction du nitrobenzene : aniline -

On utilise le fer et l'acide $C_6H_5CO_2H$, 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 O_2Fe_3 .

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

On y place :

150 g. de lumiaille de fer

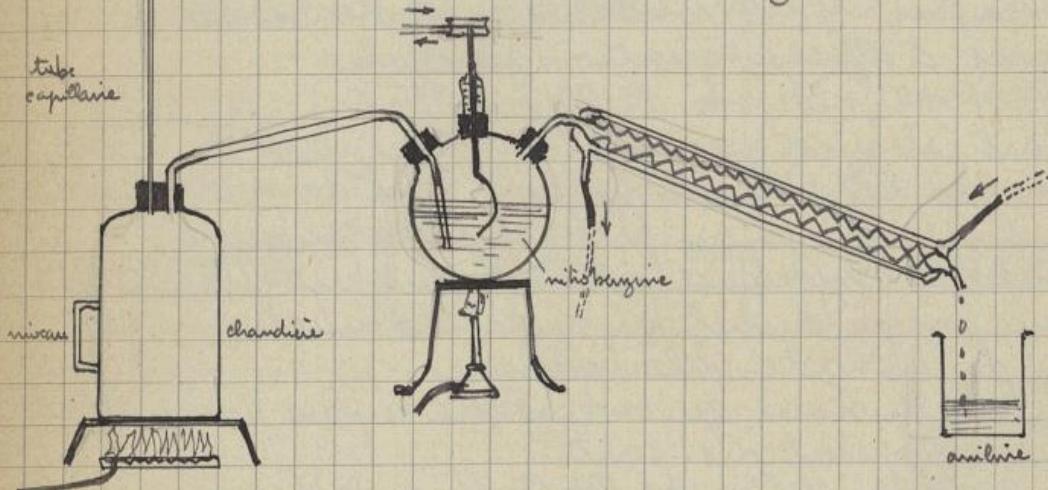
100 cc d'eau

et 20 cc d'acide C₂H₅O₂

Fauve bouillie (10°).

Introduire lentement :

125 g. de nitrobenzène.



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

- disjonction de la couche jaune dans le liquide condensé par le réfrigérant.

- dissolution totale d'une épine dans l'acide C₂H₅O₂ étendu.

Si on extrait l'aniline, on neutralisera par

environ : 10⁴ 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 sulfureur)].

Durée : 2 ^{heures} environ.

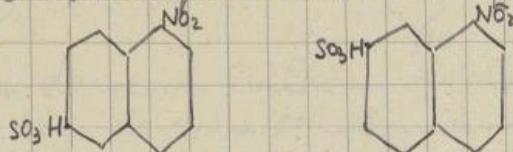
Le liquide obtenu est ensuite décanté.

III. Réduction des acides nitronaphthalène sulfoniques.

1.6 et 1.7. : acides de Cleves.

La solution des acides nitronaphthalène sulfoniques

1.6 et 1.7, obtenue précédemment [voir p. 100] :



[2 litres environ] est traitée par le CO₂, la soude précipite l'acide SO₃H₂:

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

Vérifier la neutralité au tournesol.

Concentrer à 1 litre, après essorage et lavage du SO₃Ca, la solution filtrée.

On chauffe ensuite dans une marmite en fer :

300 g. de limaille de fer

et 40 g. d'acide CH₃CO₂H

500 °C d'eau,

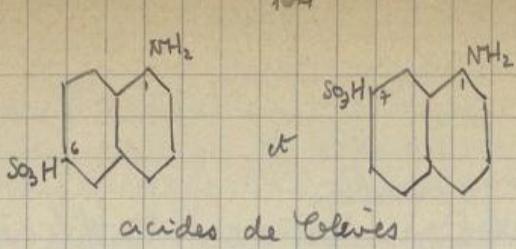
vers 90-95°C,

et on introduit en 3 ^{heures} à 4 ^{heures} avec un tube à brûme la solution de nitronaphthalène sulfonate

- lorsque le liquide est décoloré, on vérifie par environ :

40 g. de CO₃Na₂

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



[Rendement obtenu :]

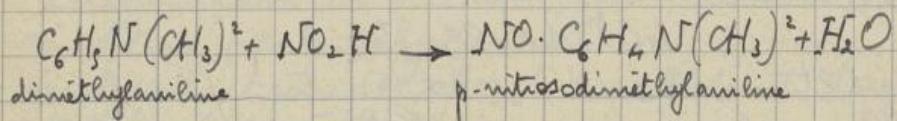
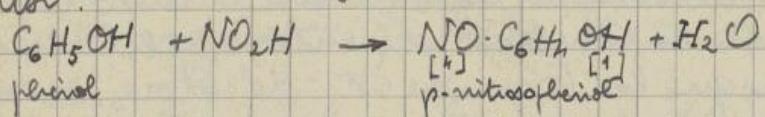
11- Nitrosation de la diméthylaniline Réduction de la nitroso diméthylaniline.

(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'³H en para de l'¹OH du phénol ou de l'¹N de l'amine est remplacé par le groupe nitroso NO.

Avant :

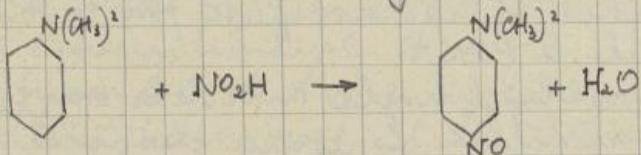


Ces dérivés nitrosés ont présenté un certain intérêt

comme colorants pour vêtements (nitroso resorciné, nitro-sophorol). Actuellement ce sont des produits intermédiaires importants pour la préparation des vitamines, azuines, etc.

- Applications -

II. Nitrosation de la diméthylaminine



On mélange dans un ballon ou dans un bêcher :

26 gr. de diméthylaminine

100 gr. acide OlH concentré

100 gr. eau glacée

La température tombe à -15°C .

Introduisez alors (avec un tube à Brume) goutte à goutte :

10 gr. de nitrate de sodium dissous dans
35 cu d'eau.

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

La solution se colore au rouge orangé. Le chlorhydrate de nitroso diméthylaminine précipite à l'état de cristaux jaunes orangés, qui sont essorés et lavés sur filtre à verre avec l'acide OlH.

La réduction du corps obtenu est étudiée ci-après.

[Rendement obtenu: 30%]

III. Réduction de la nitroso diméthylaminine

On ajoute lentement :

50 gr. de chlorhydrate de nitroso diméthylaminine

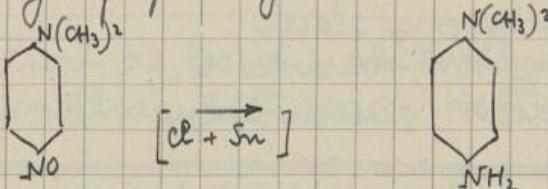
à un mélange refroidi de :
 150 cc acide ClH concentré
 et 50 gr. d'étain (en feuilles)
 [Nota: La préparation précédente ayant donné : 30 g. de nitroso diméthyl-
 amine, prendre :

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 soude 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 ($P_e = 262^\circ C$), qui se colorent rapidement à l'air : on a de la diméthyle p-phenylenediamine :



[Nota (Labo): Les cristaux de chlorostannate sont recueillis, essorés, dissous dans l'eau ; filtré pour séparer de l'étain. Verser le filtrat dans un tube à décanter, et on rassemble l'huile avec la benzine (laisser 1 h avant de décanter). Lors du décantage : éliminer d'abord l'eau (partie inférieure du tube); cuire et verser le restant du tube sur un filtre. Recueilli l'huile et chauffer au b.m. (ondistiller) pour éliminer la benzine.]

12.- Indophénols et nidaamines - Azines, oxazaines et thiazaines. Préparation du Bleu de méthylène.

(Séance du 4 Mars 1939)

I. Indophénols et nidaamines.

Lorsqu'on oxyde à froid, en solution acide et étendue, un mélange équimolaire d'ime :

a - diamine et d'ime monoamine,

b - d'ime p-diamine et d'un phénol,

c - d'un p-aminophénol et d'un phénol,

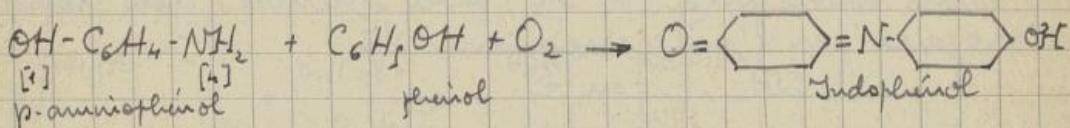
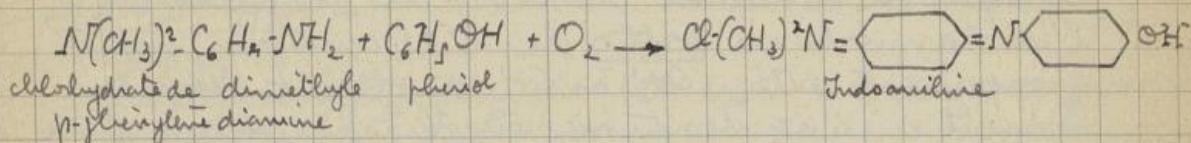
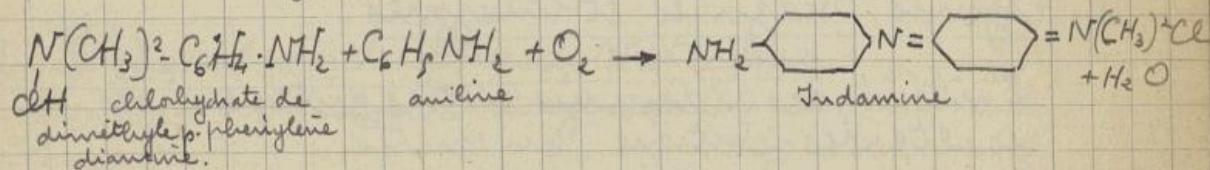
on obtient des corps très colorés, appelés respectivement :

a - Indamines.

b - Indanilines

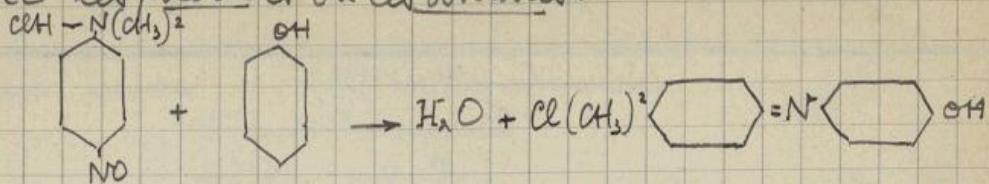
c - Indophénols,

et dont la formation résulte des réactions suivantes :

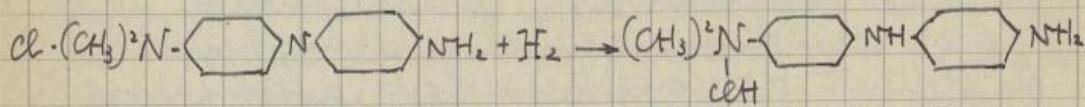


Il résulte de ces formules que la formation des nidaamines ou indophénols, nécessite l'utilisation d'une diamine dont un -NH_2 au moins n'est pas substitué, et d'un phénol ou d'une amine dont l' H en para du NH_2 ou de l' OH soit libre.

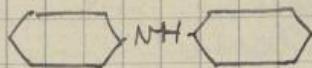
On obtient également des nitramines en condensant les dérivés nitrosés des alcoylamines avec les phénols ou les amines.



Les nitramines et les nitrophénols sont des colorants de peu de valeur à cause d'une extrême sensibilité aux acides et aux solvants. Ils sont facilement réduits en leuco-dérivés nicoles :



qui sont des dérivés de la diphenylamine :

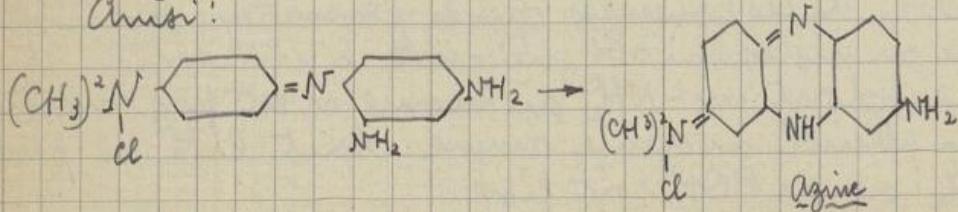


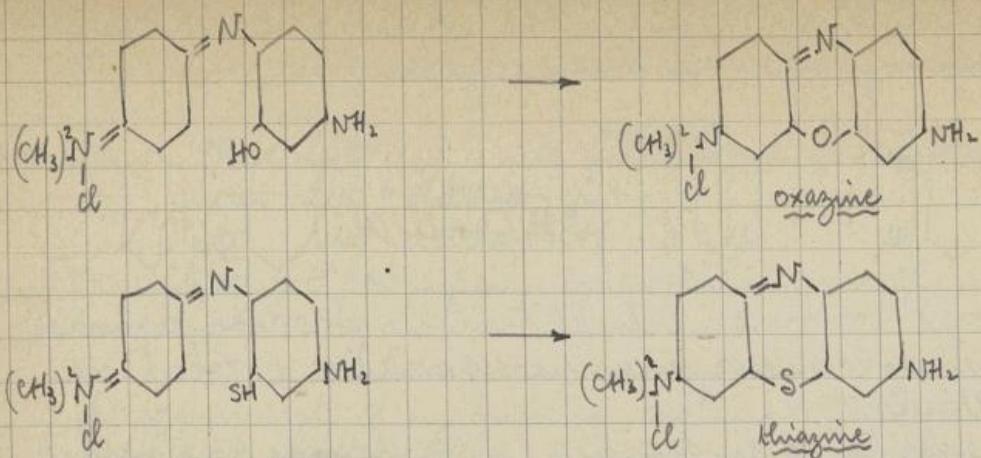
II. Azines, oxazines et thiazines -

L'intérêt des nitramines et des nitrophénols résulte des réactions suivantes :

lorsqu'on introduit dans un des noyaux de l'nitramine 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'FE, avec scission 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.

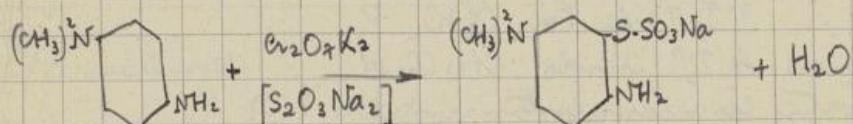
La préparation de ces colorants revient donc à préparer des indamines ou des indophénols substitués en ortho de l'N central indaminique par NH₂, OH ou SH.

- Application -

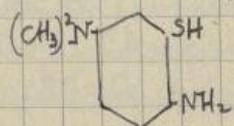
III - Préparation du Bleu de Méthylène (colorant thiazinique).

A - Principe -

La diméthyl p-phenylenediamine oxydée en présence d'hyposulfite de Na₂ forme un acide thiosulfonique:

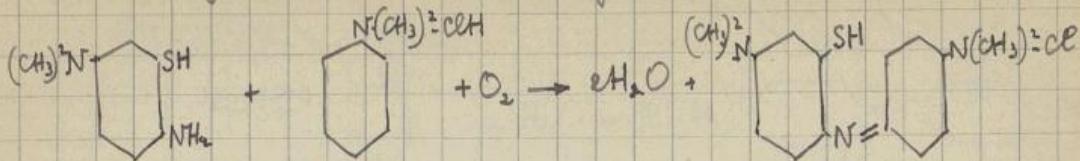


cet acide thiosulfonique est facilement réduit en mercaptan:

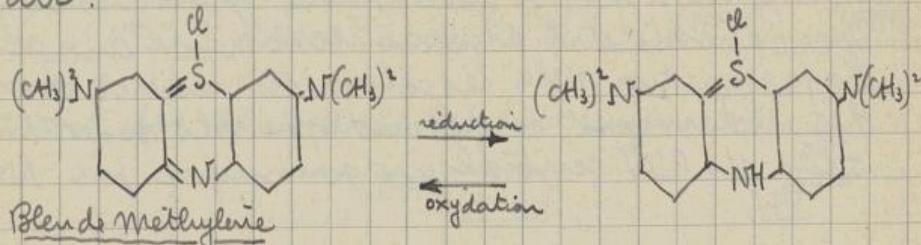


On soumet ce mercaptan , à la réaction de formation

des uridamines, en l'oxydant au contact de chlorhydrate de diméthylaminium :



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- A partir de la diméthyl-p-phenylenediamine.

- Dans une solution neutre de :

10 g de diméthyl-p-phenylenediamine,
(préparée précédemment [v.p. 10°]),

dans 100 g d'eau,
on introduit lentement à froid, une solution de :

5 g de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

dans 4,7 g acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

a)
acide thionulfonique
On ajoute en remuant :

22 g hyposulfite de Na

et 27 g sulfate d'Al, en solution concentrée.

Les cristaux se liquefient et en refroidissant à 0°C,
l'acide diaminodiméthylaminium thionulfonique,
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 g. de l'acide sulfonique précédent,
dans 200 cc d'eau

b) et 9 g. acide ClH (A 1,18)

Mercaptan On introduit peu à peu, en évitant une élévation de température :

18 g. de zinc en poudre, ou plus, jusqu'à dégagement d'hydrogène, au lieu d' H_2S .

On filtre, fait bouillir, pour enlever H_2S , refroidit et neutralisé par la soude.

On précipite par l'acétate de Na, le sel double de Zn

Turis:

10 g. de ce sel sont dissous avec

6 gr. de diméthylaniline.

dans 16 g. d'acide ClH (A 1,18).

c) et 400 cc d'eau.

Indamine On ajoute de l'acétate de Na jusqu'à trouble permanent, révisent avec un peu d'acide acétique et refroidit à 0°C.

On oxyde avec 10 g. de bichromate de K

dans 150 cc d'eau. On sépare le produit vert qui se précipite.

— On révisent ce produit dans l'eau, fait bouillir et

d) colorant — précipite par : $NaCl + Cl_2Zn$.

2- A partir de la diméthylaniline - (en une seule phase)

— On mélange :

12 g. de diméthylaniline

40 g. de glace

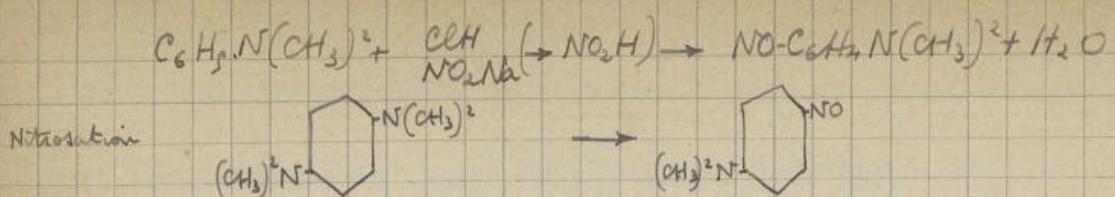
72 cc acide ClH ouvrière

On ajoute par un tube plongeant :

7 g. de NO_2Na , dissous

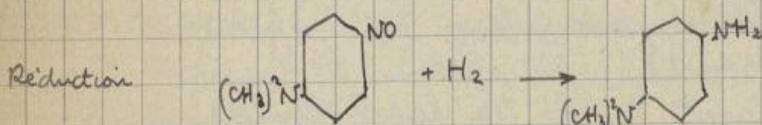
dans 20 cc d'eau.

La coloration devient rouge orangé.



- On ajoute ensuite prudemment (réaction violente) 2g de zinc en poudre

Le liquide se dé colore presque complètement.
Filtrer. Le filtrat ne doit plus contenir d'acide ClH.



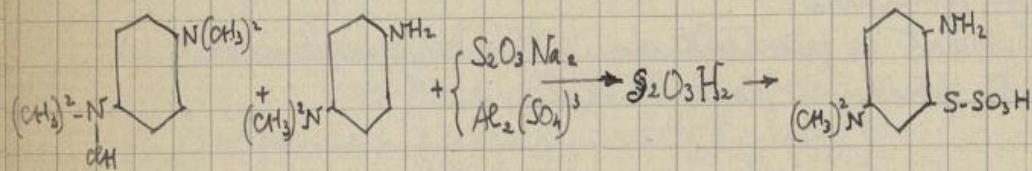
- On étend à 100°C avec de l'eau (coloration violette)
puis on introduit une 2^e molécule de diméthylaniline (par son chlorhydrate).

12 g. diméthylaniline, exactement
neutralisée par l'acide ClH (10 g. environ)

Ce mélange doit être neutre au papier Rouge Congo

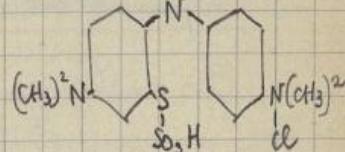
- On introduit alors:

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) →



- Puis on ajoute:

30 cc d'acide SO3H dilué de 2 fois son volume
d'eau.

Le liquide est finalement oxydé par:

8 g. de chromate neutre de Na,

et on précipite par:

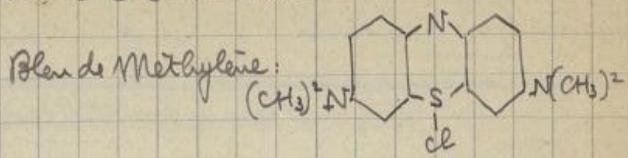
200 g. de chlorure de sodium.

On essore - Re dissout dans l'eau et récipite par:

200 g. de chlorure de Sodium.

Essorer - Ficher.

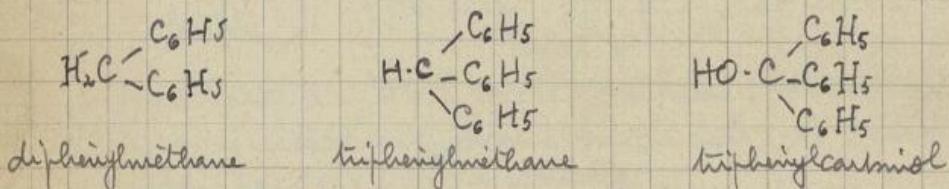
Bleu de Méthylène:



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-hydroxyles ou p-aminés des sels de triphénylecarbinol :



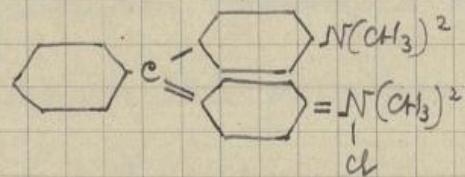
En fait, la préparation de ces corps ne se fait jamais à partir du diphényleméthane ou du triphényleméthane.

On part de dérivés aminés ou hydroxyles du benzene ou de ses homologues et par la condensation de 2 ou 3 de ces noyaux, on arrive aux colorants du di- ou du triphényleméthane.

I - Préparation du Vert malachite.

1. Principe -

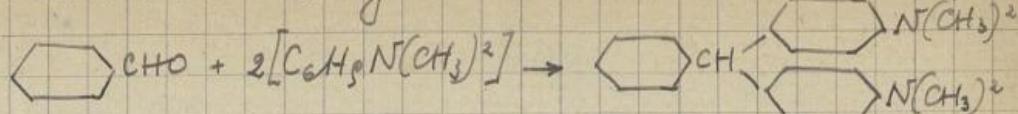
Le Vert malachite est un sel de l'octaméthyléddiamino-triphénylecarbinol :



On prépare le leuco-dérivé (base) du Vert malachite en condensant la benzaldehyde avec 2

118

molécules de diméthylaniline :



Diaminotriphénylméthane

Le diaminotriphénylméthane est oxydé par le peroxyde de plomb O_2Pb en carburol qui est transformé en colorant par un acide quelconque.

2.- Leuco-base.

On chauffe au bain-marie pendant 4 heures :

50 gr. de diméthylaniline
et 20 gr. de benzaldehyde, additionné
de 20 gr. de chrome de zinc fondu (fondue, refroidie et pulvérisée).

On entraîne à la vapeur d'eau les excès de benzaldehyde et de diméthylaniline.

La leuco-base formée à une forme résineuse et adhérant aux parois; lave plusieurs fois (on 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 on filtre à vide, essore et lave plusieurs fois.

3.- Oxydation -

On dissout :

1 h. 7.4 de leuco-base sèche
dans 17.7.6 acide Cl₂H de $\Delta = 1.095$ (obtenu en mélangeant 8 gr. 8 acide Cl₂H concentré avec 8 gr. 8 d'eau).

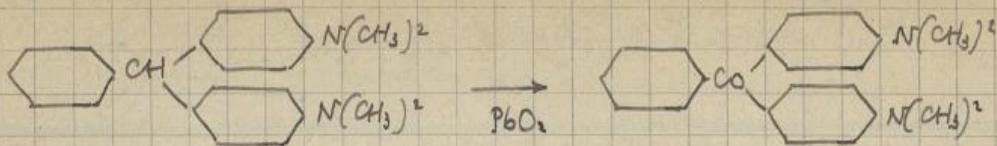
On étend enroulé avec 11% d'eau.

Ajoute :

144 g. acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\Delta = 1.09$)

Réfrigéré vers 0°C à $+3^\circ\text{C}^\circ$, et ajouter en agitant vigoureusement :

une pâte fraîche de 11 g. 4 de peroxyde de Pb.



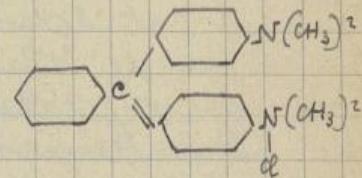
Il se produit une coloration intense vert bleu foncé à effet métallique.

Laisser environ reposer 10', puis introduire :

14 g. 4 de SO₄Na₂ 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 →



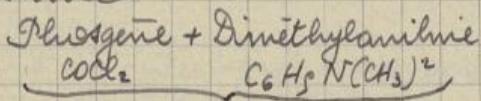
II - Préparation du Violet cristallisé

1 - Principe

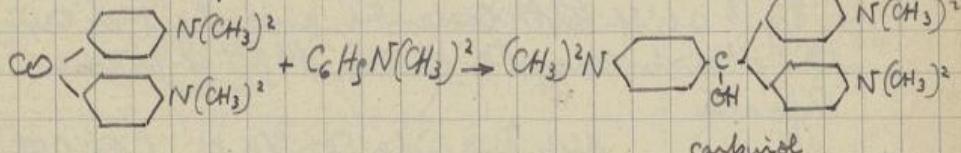
On peut préparer le Violet cristallisé ou chlorhydrate d'hexamethyltriaminotriphenylmethane de 2 façons différentes :

- 1^{re} méthode :

On condense la cétone de Michler avec la diméthylaniline :

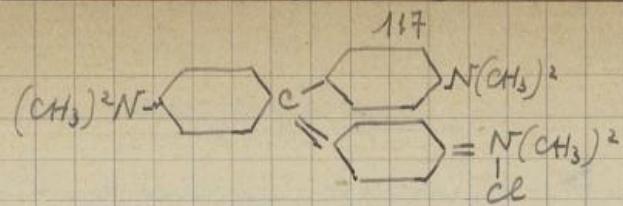


↓
Cétone de Michler



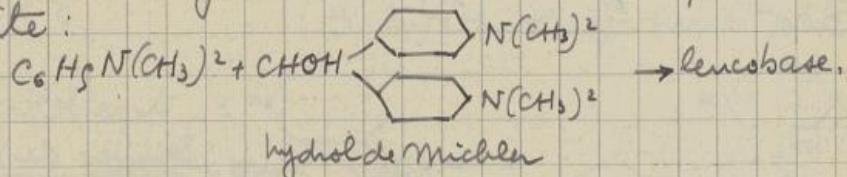
carbonyl

Le carbonyl traité par l'acide ClH (étherification de l'hydroxyle) donne le Violet cristallisé :



- II^e méthode :

On condense la diméthylaminamine avec l'hydrol de Michler et oxyde la lencobase comme pour le Vert malachite :



2- Préparation à partir de la cétone de Michler (I^e méthode)

On chauffe dans un ballon, au b. m. pendant 5 heures :

25 gr. de diméthylaminamine

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 diméthylaminamine. ($\frac{1}{2}$ heure environ)

Enfin, on filtre et essore le carbonat. On le dissout dans

1000 cc d'eau contenant

5 gr. acide ClH concentré

on fait bouillir et filtre bouillant.

Le résidu est épuisé à nouveau par l'acide ClH étandu, bouillant.

Les filtrats réunis sont agités avec du Chlorure de Na pulvérisé jusqu'à précipitation du colorant.

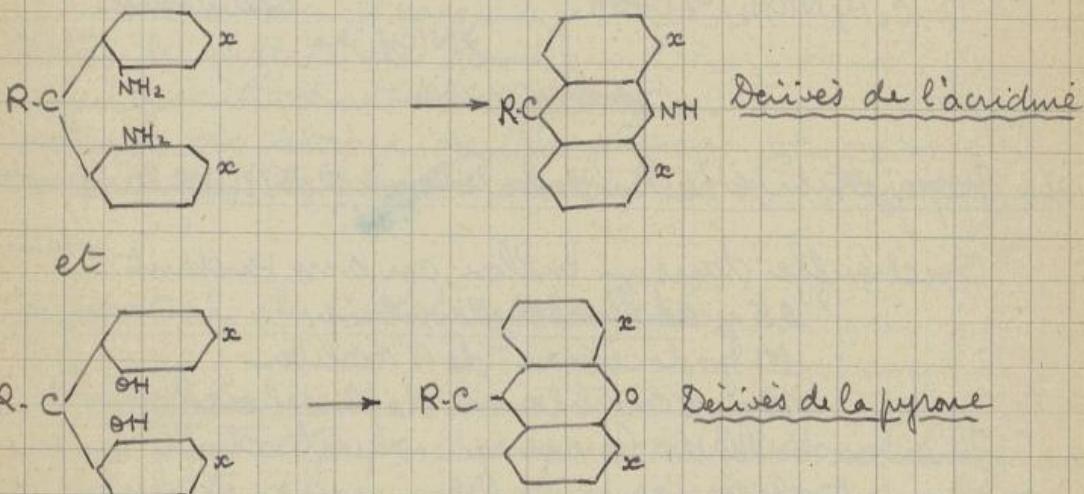
On peut recristalliser le produit dans très peu d'eau chaude.

(1) - Toxique.

III. Dérivés de l'acridine et de la pyrone.

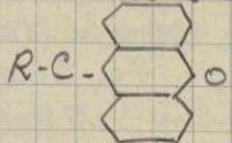
Lorsque dans les dérivés du di- ou du triphénylméthane, on introduit en ortho du carbone central : 2 substituants : NH ou OH, on peut provoquer facilement la formation d'un nouveau noyau par élimination d'eau ou d'ammoniaque.

C'est ainsi qu'on obtient :



IV. Groupe des phtalénies.

Mais si de plus, on introduit dans le dernier noyau R, un groupe CO_2H :



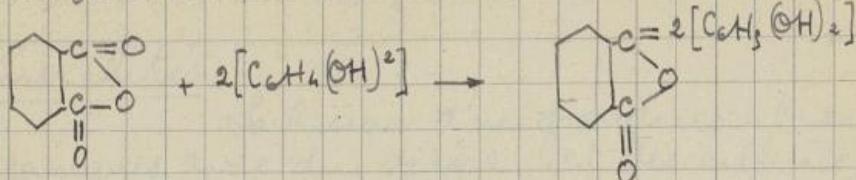
on arrive aux phtalénies qui ainsi sont rattachées au triphénylméthane.

Les phtalénies, en réalité, ne s'obtiennent pas par les méthodes utilisées dans la préparation des dérivés du triphénylméthane.

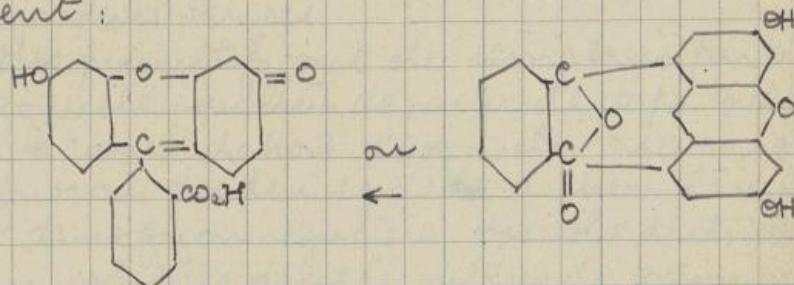
On les obtient généralement à partir de l'anhydride phtalique.

Préparation de la fluorescine

C'est la phthalaine dérivée de la resorcinol. On l'obtient en condensant l'anhydride phthalique avec 2 molécules de resorcinol :



on obtient :



Chauder dans un bûcher au bain d'huile, à 200°C ;
15 g. anhydride phthalique
et 22 g. de resorcinol.

jusqu'à cessation du dégagement de vapeur. On obtient une masse solide rouge sombre, adhérente aux parois du vase. Laisser refroidir.

Pour dissoudre, placer le bûcher dans un autre de plus grande capacité; ajouter de la soude à 10%. Mettre également de la soude dans le grand bûcher, jusqu'à recouvrir la masse.

Après dissolution, récipiquer par l'acide ClH concentré : la solution devient flâme pâle (parfois nicolore) et la fluorescine 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 T.

(Réunion du 29 Mars 1939)

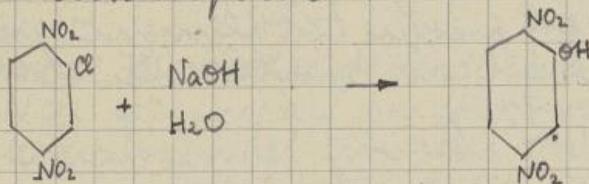
1- Généralités -

La fusion d'un grand nombre de corps organiques avec du soufre et des sulfures alcalins, conduisent à des matières colorantes insolubles dans l'eau, de couleurs variées.

Les procédés primaires ont été remplacés par d'autres plus rationnels : au lieu de partir de corps quelconques comme la sciure de bois, le son, etc., on a constaté que par fusion des dérivés de la dihydroxyamine, 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 dinitrochlorobenzene 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 T (de constitution encore inconnue [comme tous les colorants au soufre]).

2- Préparation du Noir au soufre T-



- 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 dinitrochlorbenzene fondu
On chauffe vers 100°C (coloration jaune brûlant et dégagement de vapeurs nitreuses) jusqu'à disparition du produit dinitré, ce qui se passe à l'occul et qui demande près de 3 heures.

Le dinitrobenzoate de soude cristallise partiellement, (bonillie épaisse).

- D'autre part, on chauffe dans un 2^e ballon :

72 g. de soufre en fleur
et 175 gr. de SNa₂ 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.

On essore, lave à l'eau bouillante, et séche.

Poids net : 100 g.

15. Diazotation - Colorants azoïques dérivés de l'acide sulfamique et colorants azoïques dérivés des acides de Grèves.

(séance du 1^{er} Avril 1939)

I- Diazotation -

L'acide nitreux naissant réagit vers 0°C, en solution étendue sur les sels d'aminés 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 aquées de sels de diazonium, on obtient les fumées avec dégagement d'azote ;

En présence d'alcool et de sels de cuivre le groupe diazo $-\text{N}=\text{NCl}$ est remplacé par de l'hydrogène ;

Enfin les halogénures cuivreux décomposent les sels de diazo avec substitution de l'halogène au groupe diazo.

II- Couplation -

D'autre part les sels de diazonium sont capables de réagir avec les fumées ou les amines pour donner de 2 molécules et formation d'une matière colorante

azotique; par ex:



Les azoïques contenant le groupe NH_2 sont dits: aminoazoïques; ceux qui contiennent un groupe OH des oxyazoïques.

Les aminoazoïques 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 tri-azoïques et des tétra-azoïques.

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 -naphtol, l' α -naphthylamine et 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 -naphtol, la β -naphthylamine et leurs dérivés, la copulation se fait uniquement en position alpha (1) voisine de l'OH ou du NH_2 .

Toujours la copulation se fait avec expulsion d'un substituant qui occupe la place normale de copulation. Toujours aussi la copulation ne se fait pas, quoique la place normale soit libre.

Les exemples ci-après résument ces règles:

68

Le phénol coupe en paro :



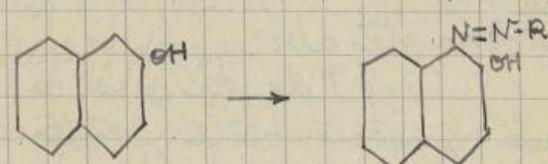
L'acné peut être causé par :



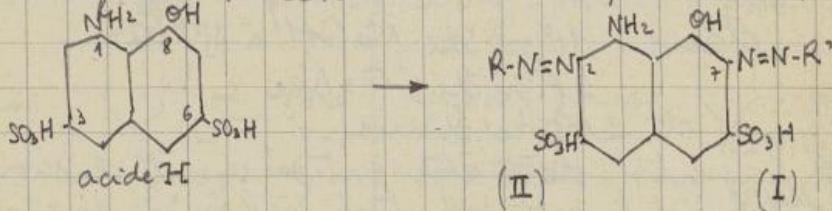
L'alpha-naphthol substitué en
3-4-5, copule en ortho:



Le Bnaphtol coupe en d (1) :



Les diamines, diphenols ou les amminophénols sont capables de copuler 2 fois :
ainsi l'acide H ou acide 1 amino.8 naphtol 3.6 disulf-
mique copule successivement en 7 et en 2.



Les diamines dont les $-NH_2$ ne sont pas voisins peuvent également être diazotées c'est à dire qu'on peut diazoter les 2 groupes $-NH_2$ à la fois:
 par ex. la p-phenylenediamine, la naphtylénediamine 1-4, on celles dont les $-NH_2$ sont dans des noyaux différents.

III - Applications -

A - Colorants azoïques dérivés de l'acide sulfamique

1- Préparation de l'Orange II -

— On dissout à l'ébullition :

7 gr. (1/10 de molecula) d'acide sulfamique à 100% dans 200 cc d'eau contenant

6 gr. de CO_3Na_2

(l'excès d'amidon peut être entraîné à la vapeur d'eau).

On filtre et ajoute :

30° 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%.

que l'on ajoute petit à petit et en agitant fortement la masse (après au dessous de 15°C)

— On prépare d'autre part une solution de :

14 gr. de β naphtol

dans 15 gr. de NaOH à 35° Be'

2 gr. de CO_3Na_2

et 200 cc d'eau.

Le naphtol 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 diazosulfamique.

La température doit être maintenue vers 0°C.

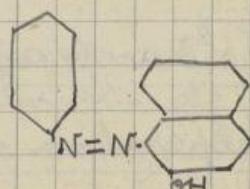
Après une heure, on chauffe à l'ébullition dans une capsule de porcelaine et l'on introduit dans la solution :

100 gr. de chlorure de sodium.

Le colorant précipite et l'on filtre sur Brüchner vers 50°C.

On expulse et séche.

Rendement : 50 gr. environ



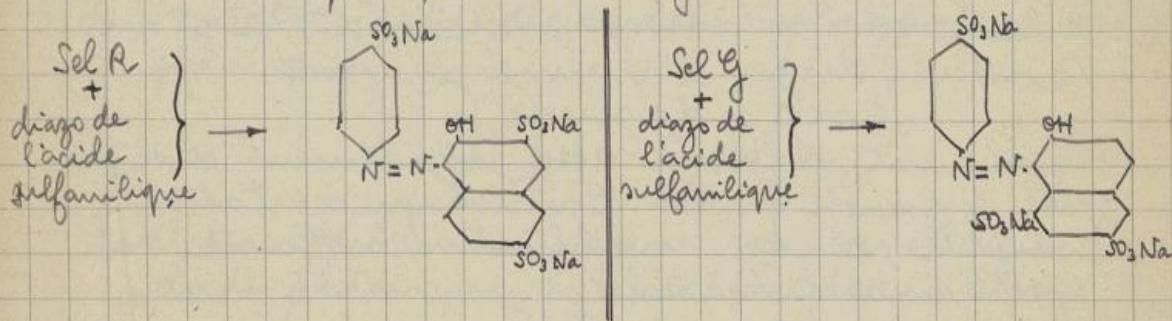
2- Copulation des sels R et G avec le diazo de l'acide sulfamique.

- On diazote comme précédemment : $\frac{1}{10}$ de molécule (7 g.) d'acide sulfamique et la solution de diazo-que est copulée avec une solution refroidie, obtenue en dissolvant :
- $\frac{1}{10}$ 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 l'émiprude. 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 Cléries 1-6.

On copulera l'acide de Cléries 1-6 sur le diazo de l'amiline.

1- Diazotation de l'amiline. (1)

On prépare la solution suivante :

98 g. d'amiline à 99% (soit un excès d'environ 5%)

1000 cc d'eau

300 g. d'acide ClH à 22°Be

(1) - Prendre le $\frac{1}{10}$ des quantités indiquées.

128
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 3/4 d'heure.

2- Copulation -

On verse ensuite rapidement ce diazo dans la solution d'acide de Cléves 1-6, préparée de la manière suivante :

307 gr. sel de Na d'acide de Cléves à 80% (soit 1 molécule), sont dissous dans :
2000 cc d'eau chaude.

On ajoute à cette solution :

200 g. d'acétate de Na cristallisé dissous dans 100 gr. d'eau.

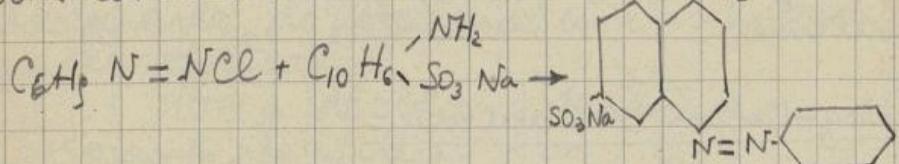
On laisse refroidir à température ordinaire et avant de verser le diazo d'aniline, on ajoute :

2000 g. 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 feu de mousse (sans doute une décomposition du diazo). On retire toujours de l'acide de Cléves dans les eaux :

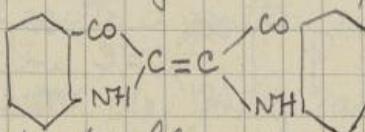


16. Préparation d'Indigo synthétique (à partir de l'aldehyde O-nitrobenzénique).

(Séance du 8 avril 1939)

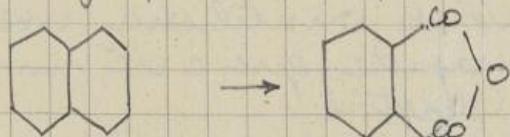
I - Principes de la préparation industrielle.

La constitution de l'Indigo a été déterminée par Bayl qui a établi que l'indigo avait pour formule :

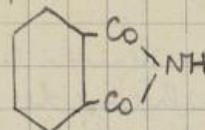


La synthèse industrielle de l'indigo s'effectue actuellement par la suite des réactions ci-dessous indiquées :

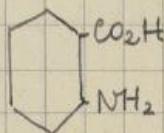
1. Oxydation catalytique de la naphtalène en anhydride phthalique :



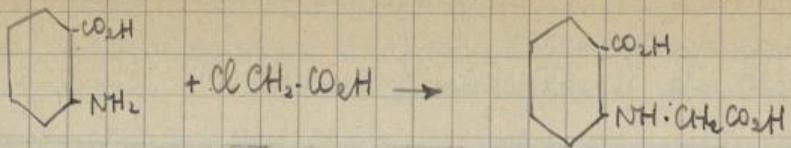
2. Action de l'ammoniaque qui transforme l'anhydride phthalique en phthalimide :



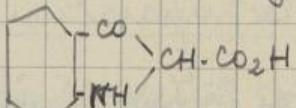
3. La soude et l'hypochlorite de Na, transforment la phthalimide en acide anthramique :



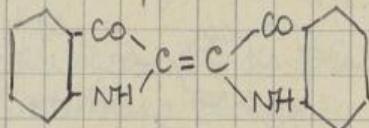
4. L'acide anthramique se condense avec l'acide monochloracétique pour donner l'acide phénylglycine-O-carboxylique :



4. Enfin, ce dernier, fondu avec l'amidure de sodium NaNH_2 , donne l'acide nidoxylique :

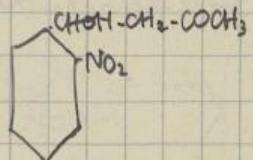
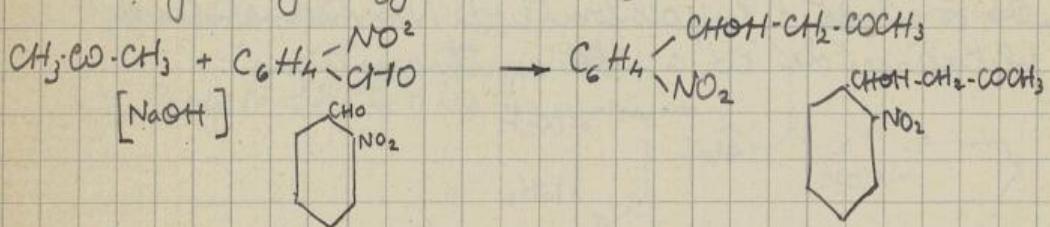


qui s'oxyde à l'air et perd CO en dormant l'nidigo :

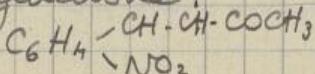


II - Préparation au laboratoire (à partir de l'aldehyde O-nitrobenzoïque)

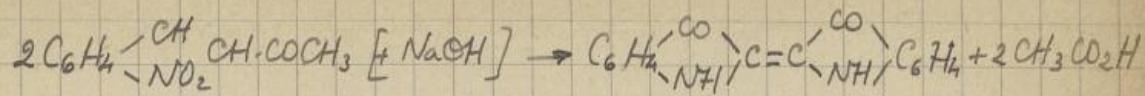
- Au laboratoire, on utilisera une méthode beaucoup plus rapide, qui a été un moment utilisée dans l'industrie. Cette méthode utilise malheureusement comme matière première l'aldehyde O-nitrobenzoïque d'obtention difficile.
- L'acétone se condense en présence de la sonde, à froid, avec cet aldehyde, pour donner la nitro-2-hydroxybenzylacétone (réaction d'addition) :



Ce composé se déshydrate instantanément en O-nitrobenzylacétone :



qui se transforme lui-même en indigo, en présence 71
d'alcali :



- Méthode pratique -

Dissoudre :

6 gr. d'aldehyde 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°Be.

En quelques minutes l'indigo se forme.

On le filtre et le lave.

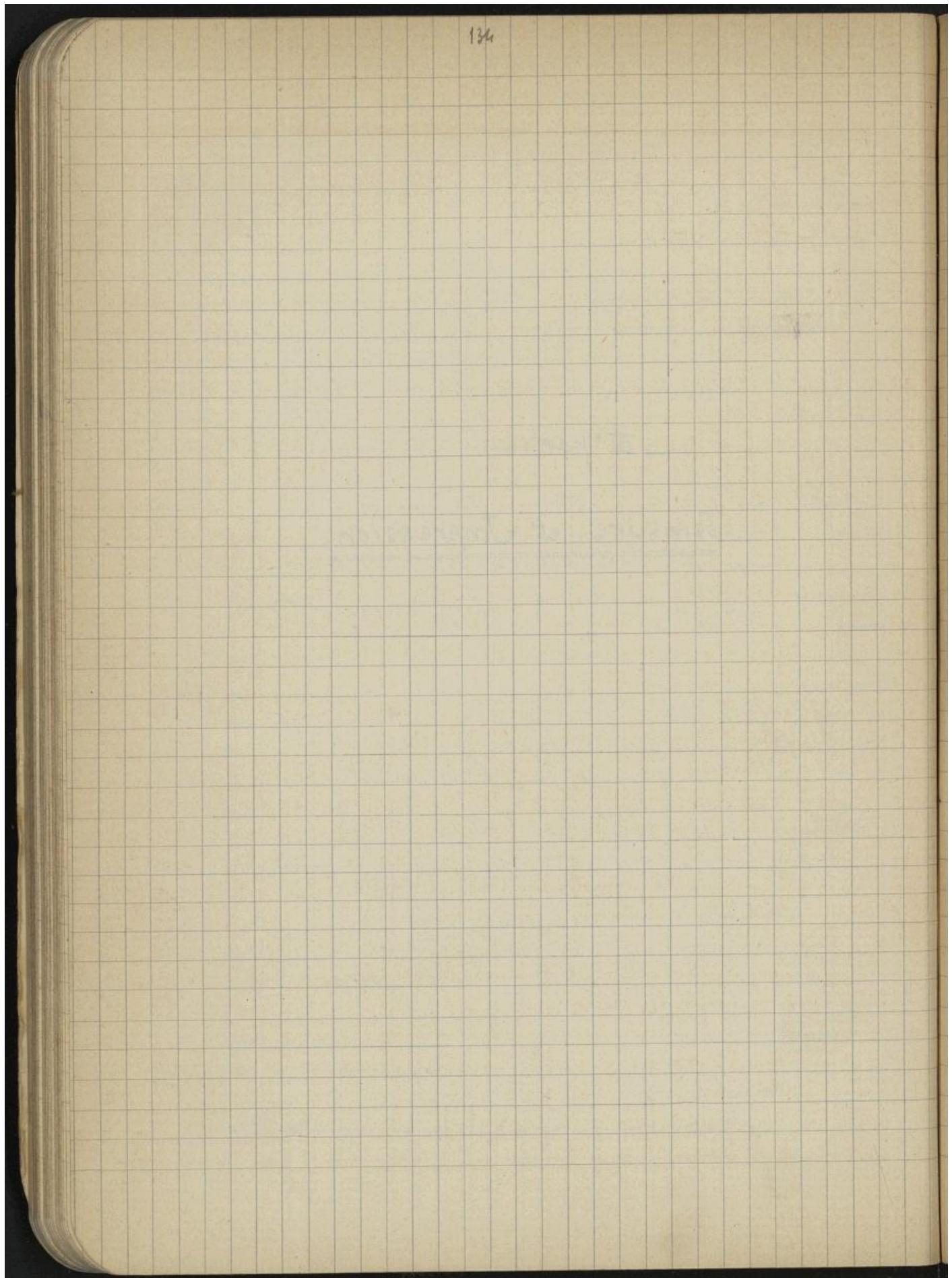
(1) - Attention! propriétés irritantes envers la peau.

133

72

- 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 qui il présente au cours des opérations de filature ou de tissage.

On fait donc étre amenué à teindre des fibres : en boune, en mètres, en bobines, en canettes, 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 pour cent (%) 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 monillerait pas.
On décaisse ou on filtre la solution.
- Le volume du bain de teinture depend de l'appareil qui servira à teindre et du poids de marchandise.
Les appareils modernes permettent de teindre en bains courts, dont le poids est 10 à 15 fois celui de la marchandise.
Dans les "barques", ou niaies on tient en bain long dont le poids est de 2^{1/2} à 30 fois celui de la matière à teindre.
On dit que le rapport de bain est 2^{1/2}/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 gâtent. 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° résème le colorant.

des machines et qui il faut éliminer.

Ceci est fait en mouillant les tissus ou les écheveaux dans des solutions detergentes : savons ou produits spéciaux.

Mais même lorsqu'il s'agit de tenir une mercerie 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 empêcherait la tenure de se faire. On favorise ainsi les chances d'imission.

IV - Tenure -

- La tenure - tout au moins la tenure avec les colorants solubles - s'effectue très simplement en immergeant la marchandise dans le bain de tenure et en élévant peu à peu la température parfois jusqu'au bouillon.
- On obtient une pénétration uniforme et une bonne immission en remuant convenablement : soit les fibres, soit le bain et en chauffant lentement. Au bout d'une heure à l'heure 30, la tenure est finie ; on rince et séche soi-même, dans certains cas, sous des traitements subséquents qui améliorent les propriétés de la tenure.

V. Pratique de la tenure au laboratoire -

On tiendra essentiellement des fils en écheveaux et des tissus.

- La tenure 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 renoue les écheveaux en les levant et en les faisant tourner autour de leur support : c'est le lissage.

— Les tissus sont tenus soit dans des capsules, soit sur une "barque" ou "taquet".

— Les quantités de fils à tenir sont généralement de l'ordre de 5 à 10 gr.

Le poids de colorant nécessaire pour tenir 5 gr 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 :

$0,05 \times 1000 = 50$ cc de solution à 1%,
en effet chaque centimètre cube de solution contenant $\frac{1}{1000} = 0,001$ de colorant, il en faut :
 $\frac{0,05}{0,001} = 50$ cc.

— Exemple de tenirure —

Tenirure 5 gr de laine au Ponceau 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 :
 $\frac{0,1}{0,001} = 100$ cc de solution de colorant à 1%.

SO_4Na_2 : $5 \times \frac{20}{100}$ g. de SO_4Na_2 ou 10 ; c'est-à-dire :
 $\frac{10}{0,1} = 100$ cc de solution de ce sel à 10%.

SO_4H_2 : $5 \times \frac{2}{100}$ g. de SO_4H_2 ou 0,1 ; c'est-à-dire :

$\frac{0,1}{0,1} = 1\text{cc}$ de solution acide à 10%.

^{13g}

75

On aura ainsi un bain de :

$0,8\text{cc}$ ou 100cc solution de colorant à 1%

1. ou 10cc solution de SO_4Na_2 à 10%

$0,1$ ou 1cc solution de SO_4H_2 à 10%

$\underline{1,2}$ Total: 111cc

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 40cc d'eau pour compléter.

- Le bain ainsi préparé dans le godet de tenuitue est mis au bain-marie et on y plonge la laine préalablement débouillée dans l'eau.

140

18 - Tenure du coton : avec les colorants basiques; avec les colorants sulfures (solubles et insolubles); avec les colorants pour mordants; avec les colorants développables (Trimuline; Nax Direct BH; rosanthrine). Traitements après tenue.

(Séance du 12 Novembre 1938)

I - Tenure avec les colorants basiques -

1 - Préparation du coton tanné -

Prendre 4 échevettes de 10 g chaume et les traiter par une solution de tanin contenant de 5 à 10% de tanin par rapport au poids du coton traité; ce tanin étant dissous dans environ 150° 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'acétique (bitartrate double de Sb et de K) égale à la moitié de quantité de tanin utilisé (donc 2,5 à 5%).

La quantité d'eau utilisée est d'environ 120 à 150°. On exprime et lave à fond.

2 - Tenue -

On tentera en présence d'un tissu non tanné, avec par exemple :

Bleu de Méthylène 2%

Fuchsine 2%

Auramine 3%

Vert malachite 3%

On tient dans un bain tiède de colorant, préparé avec la quantité nécessaire de colorant à 1% par litre et environ 120 à 150° d'eau.

142

Après ténacité, on lave et on séche.

[Laboratoire] : Ténacité en Bleu de Méthylène 2% avec un tennarim non tamisé. (voir Planche III, 3, p. 143)

II - Teinture avec les colorants directs -

On tient par exemple avec les colorants suivants :

Orange direct 1%
Rouge Congo 1%
Bleu direct 1%
Vert direct BN 1%

On utilisera donc 4 échvettes de coton de 5% chacune. Le volume du bain devra être d'environ 100 à 150%.

La ténacité se fait en présence de :

10 % de Col Na
ou de 20% de SO_4Na_2
et de : 1 à 3% de CO_3Na_2

On introduit le coton débrouillé dans le bain froid, on donne 2 ou 3 bises et l'on monte lentement à 80°C.

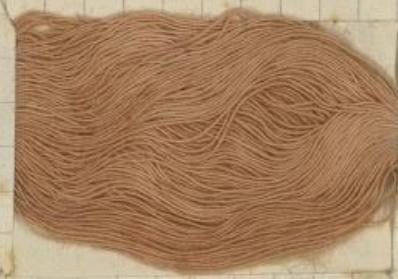
On maintient à cette température pendant 1/2 à 3/4 d'heure. On lève la marchandise, rince et séche.

[Laboratoire] : Teinture en Rouge Congo 1%; échvette de 10%; 100° colorant à 1% ; 20° CO_3Na_2 . (voir Planche III, 1, p. 143)

III - Teinture avec les colorants sulfures -

Certains colorants au soufre doivent être dissous dans le sulfure de sodium, alors que d'autres sont solubles dans l'eau.

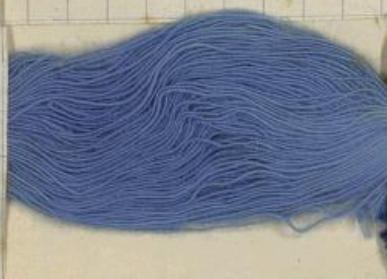
1 - Colorants à dissoudre dans le sulfure de sodium -

Tenue du Coton -

1- Rouge Congo 1%
(colorant direct)



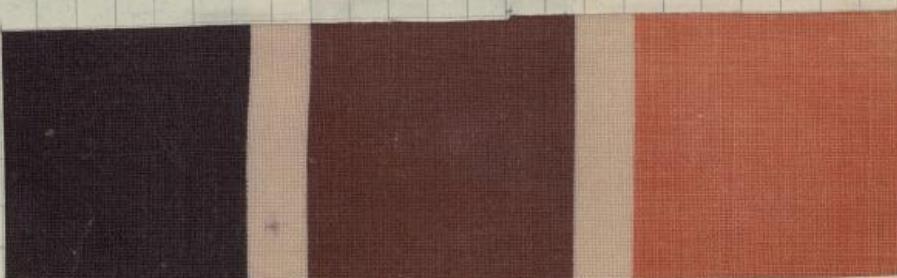
2- Noir sulfure 2EB



3- Bleu Méthylène 2%
(colorant basique)
Échantillon non mordancé



4- Bleu Méthylène 2%
(colorant basique)
Échantillon mordancé au tanin-citrique



a

b

c

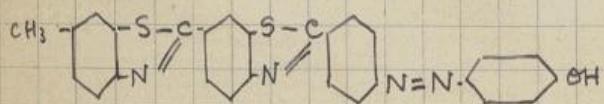
5-

- Tenue en alizarine sur mordants : Fe(a) Cu(b) Al(c)

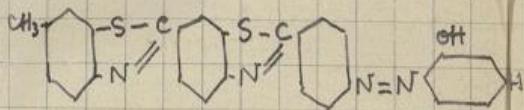
E.O.
CNAM

- Téniture du coton -

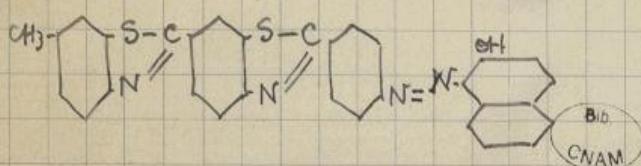
1-
Téniture en Trimuline 3%;
diazotation et copulation avec
le phénol →



2.
Téniture en Trimuline 3%
diazotation et copulation
← avec la résorcinol (m-diphénol)



3-
Téniture en Trimuline 3%;
diazotation et copulation
avec le β naphtol →



par exemple le Noir 2EB.

On monte le bain pour 10% de coton avec :

10° de CO_3Na_2 à 10%

180° de SO_4Na_2 à 10%.

On ajoute une solution soigneusement faite de :

1.5 g. de Noir sulfure 2EB

4 g. de SNa_2 cristallisés

20 cc d'eau chaude

Veiller à ce que pendant la teinture s'opère, le coton plonge entièrement dans le bain.

[Laboratoire : Teinture avec : de Noir sulfure 2EB; 10% coton; 10° CO_3Na_2 à 10%; 180° SO_4Na_2 à 10% (voir Planche III, 2, p. 143)]

2 - Colorants sulfures directement solubles dans l'eau.

Faire une teinture, par exemple, avec la Chioscatechine.

Opérer comme ci-dessus, mais sans utiliser de sulfure.

IV - Teinture avec les colorants pour mordants.

On vide dans une capsule, une bande de tôle d'Alsace mordancée avec diverses métalliques (Fer, Aluminium,

a - dans une solution d'alizanine

b - dans une solution de campeche.

Dans les 2 cas on utilisera environ :

50° de solution de colorant à 5%

et 100° d'eau environ.

On tient au bouillon, en agitant le tissu afin d'éviter les taches.

Dans le cas de l'alizanine, agiter la bouteille avant l'emploi de la solution, l'alizanine se dépose au fond des récipients.

Après teinture : rincer, savonner, laver et sécher.

[Laboratoire : Teinture en Alizanine

(voir Planche III, 1, p. 143)

146

V - Tenure avec les colorants développables.

Certains colorants durs possèdent un groupement $-NH_2$ que l'on peut diazoter après avoir teint, et en copulant ensuite avec un naphtol 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 Trimuline.

1. Tenue du coton en Trimuline et diazotation.

Prendre 6 échevettes de 5% chaume et en tenue à 3% avec la Trimuline, en présence de :

20% de $SO_4 Na_2$

3% de $CO_3 Na_2$

Après tenue, rincer à fond et diazoter les échevettes dans un bain contenant :

1.5% à 3% de $NO_2 Na$ et

5% à 10% d'acide C_6H_4 à $22^\circ Be$.

Laisser 15 à 20 minutes à froid; rincer et développer par passage de 15 à 20 minutes dans les solutions suivantes :

pour Échevette n°1 :

5 g de phénol

5 g de $HONa$ à $40^\circ Be$

500 g d'eau

pour Échevette n°2 :

5 g de résorcinol (m-diphénol)

8 g de $HONa$ à $40^\circ Be$

500 g d'eau

pour Echayette n°3 :

5% de B naphtol
10% de HO₂Na à 40° Be'
500% d'eau

79

pour Echayette n°4 -

5% de m-phenylène diamine
500% d'eau.

Laver et savonner à fond. Sécher.

[Laboratoire : Teinture à 3% en Primuline ; 3 échevettes de 10g ; donc 0,9 g de colorant pour 30g de fibre soit 180% de solution - ; 60% de SO₂Na₂ à 10% ; 9% de CO₂Na₂ à 10%]

- Teinture en Primuline : coloration jaune.
- Diazo : 1% de NO₂Na (NO₂Na 10g = 22%) , ds 250% eau, puis 2% acide CH₃COOH à 22° Be' : coloration orange des échevettes - Durée 1/4 heure -
- Développement Echayette n°1 : color. orange (voir Planche IV, 1, p. 144)
Echayette n°2 : - rouge pale (- Planche IV, 2, p. 144)
Echayette n°3 : - rouge foncé (- Planche IV, 3, p. 144)

2- Teinture en Néri direct BH -

Faire une teinture à 5%. Diazoter comme dans le cas de la Primuline et développer un écheveau avec la solution au B naphtol (voir ci-dessus) et un autre écheveau avec la solution de m-phenylène-diamine (voir ci-dessus)

3- Teinture en rosanthrene -

La Primuline présente l'inconvénient de changer totalement de couleur⁽¹⁾ par diazotation d'acqua-tion. Il en résulte des difficultés pour l'échantillonnage.

On a réalisé des produits dont la nuance ne change

(1) - Vrage du jaune au rouge

148

pas au développement : ce sont les rosanthrènes.
On opère comme pour la Primmuline.

IV- Traitement aux diazoïques-

On lieut de diazoter le colorant sur la fibre, on peut dans certains cas combiner le colorant, après téniture, avec un sel de diazonium, qui est généralement la diazoparamitraniline.

VII- Traitements ultérieurs-

On peut parfois améliorer la solidité des ténitures en colorants directs ou en colorants au soufre par des traitements convenables.

Par exemple :

- Traitement au sel de Cuivre -

On traite les matières teintes pendant 20 minutes à 70°-80°C, dans un bain de :

1 à 3% de $\text{SO}_4 \text{Cu}$

1 à 3% d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 6°Be'

On tendra 2 échevettes en orange Direct 3R, et on traitera l'une au sel de cuivre.

On comparera ultérieurement les solidités au lavage.

19 - Ceniture de la laine : avec les colorants acides ; avec les colorants chromataables ; avec les colorants métallifères ; avec les colorants basiques.

(Séance du 19 Novembre 1938)

I. Ceniture 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%.

ou 20 à 40% d'acide SO_4H_2 à 10%.

Dans le cas où l'acide sulfureux décompose le colorant, on tient en présence d'acide acétique. Celui-ci favorise également l'imission.

On peut d'autre part ajouter l'acide sulfureux petit à petit.

- On entre la marchandise bien débarrassée et roulée à tiède et l'on monte au bouillon que l'on maintient 1 heure.

Rincer et sécher.

On tiendra 2 écheveaux de laine, par exemple en :

- Porcain 2%

- Vert sulfo J (Vert acide pour laine) 2%

Le volume du bain doit être pour des échevettes de 5 g. d'environ 150 cc.

[Laboratoire : Ceniture en Vert sulfo J 2% ; échevette de 10 g ; 200 cc de colorant à 1% ; 10 cc SO_4Na_2 à 10% ; 20 cc SO_4H_2 à 10% ; (1^{er} essai, manqué l'imission défective le colorant flaque...) 2^{er} essai, satisfaisant) (voir Planche IV, 2. p. 151)

II - Teinture avec les colorants chromatables.

- On trempa 2 échevettes de laine bien désonillées avec :

3% de Chromotrope 2 R
et 2 échevettes avec :

5% de Noir Diamant PV.

On tenait en présence de :

10% de SO_4Na_2

2 à 4% d'acide acétique à 6°Bé

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 Bé

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 séche.
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 2 R

- 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%.

- Ponçiller pendant $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ d'heure -

- Rincer, savonner, laver et sécher.

Laboratoire : Teinture en 3% avec Chromotrope 2 R ; 2 échevettes de 10"; 0,6 de colorant, soit 120" de sol. à 5%; 10% de SO_4Na_2 = 10"; 3% d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ = 0,5" ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 40% en 8°Bé $\Delta = 1,058$ donc $\frac{0,6}{1,058} = 0,5$); rapport de bain 15/(78" eau); 20% de SO_4H_2 = 40" de SO_4H_2 à 10%; 2% de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ = 2" à 10%; (Voir Planche II, 3 et 4, p. 151)

Couleur de la laine

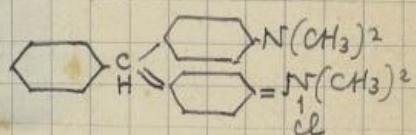
181

Planche IV

81



1- Vert Malachite 1%
(colorant banique)



2- Vert acide sulfo 7 1%

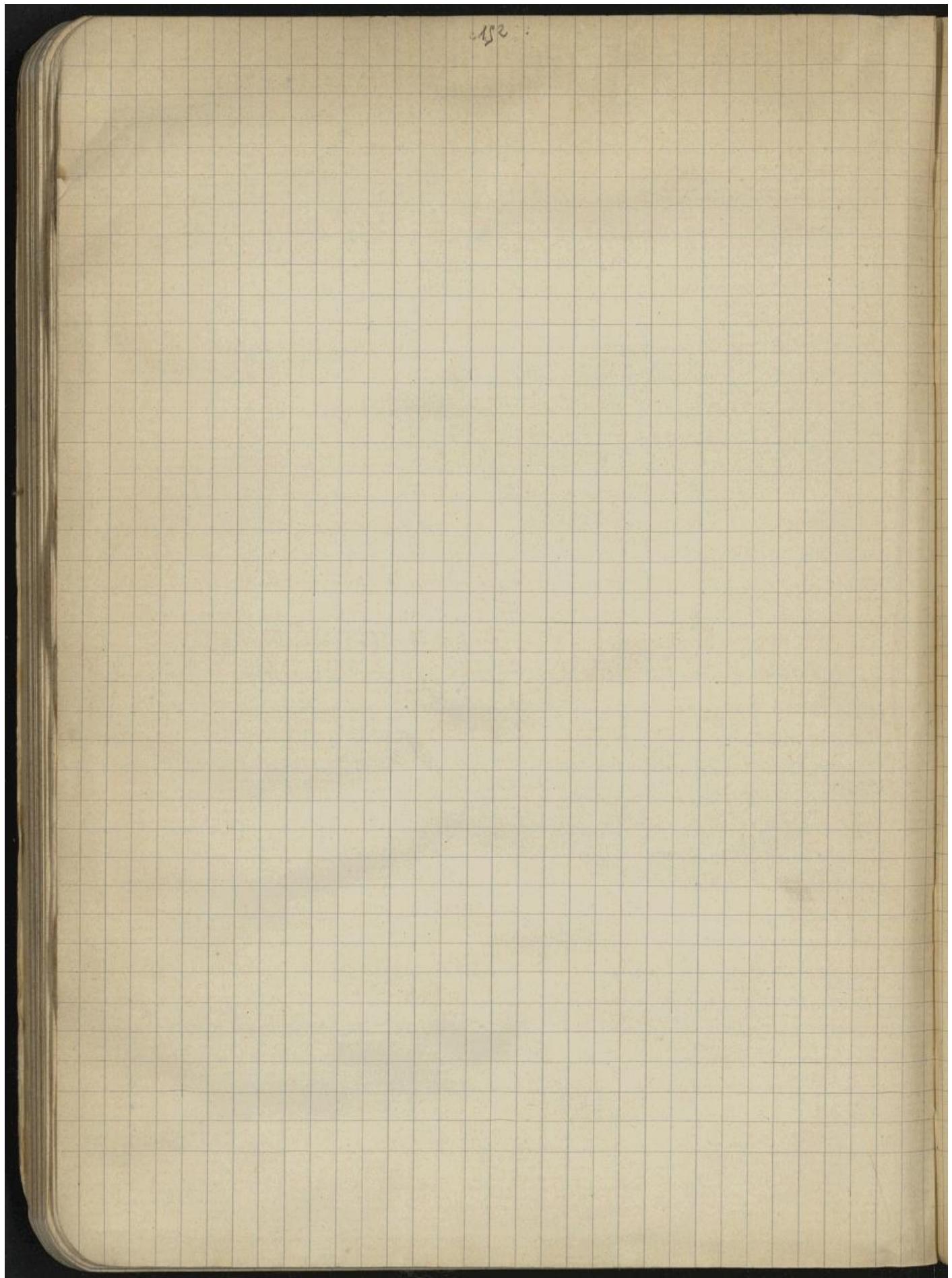


3- Chromotrope 2 R 3%
(non traité par $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$)



4- Chromotrope 2 R 3%
(traité par $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$)

B16
CNAM



III - Tenure avec les colorants métallifères -

Pour éviter le long traitement au bain-marie nécessité par les colorants chromatables, et le risque provoqué par le chromatage, 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 Neolanes, Trochomes, etc., qui sont des oxygènes pour mordants possédant un métal (chromé, 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°Be'

[Laboratoire : Tenure avec le Bleu Neolane 36, 2%; échayette de 107;

200 cc. de solution de colorant 1%; 10° sol. SO_4Na_2 à 10%; 20% acide SO_4H_2 à 66°Be'

$D = 1,84$, donc $\frac{2}{1,84} = 1$ cc dilué de 10° diam.

(voir Planche IV, 5, p. 151)

IV - Tenure avec les colorants basiques -

Prendre 3 échayettes de laine bien débonillées, les teindre avec les colorants suivants :

- Vert malachite 1%
- Fuchsine 1%
- Auramine 1%

On monte le bain de tenue avec :

1 à 3% d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 6°Be'

2 à 5% d'alum.

Teindre pendant 1 heure entre 25°C et 90°C. Ton

la teniture en ammonium, ne pas dépasser 70°C.
Après teniture, laver, savonner légèrement,
rincer, puis sécher.

[Laboratoire: Cimenture en Vert malachite 1% ; échayette de 10 gr.;
100 cc de solution de colorant à 1% ; 3% H_3COH 8° Ba soit 0,3 (acide à
8° Ba; 40% ; A = 1,058) ou 3 " à 10% ; 5% d'alum = 5% solution à 10% -
(voir Planche II, 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.

Cendre 2 échevettes de 2 gr.;
l'ime avec 1% de Vert nivo J,
l'autre avec 1% de Toncéan
On monte le bain avec:
150° d'eau, et environ
2% de savon

Confer avec un peu
d'acide acétique ou
d'acide sulfurique.

On entre à froid et monte lentement au bain-marie,
que l'on maintient jusqu'à épuisement du bain.
Après teinture, on saupoudre, rince et séche.

[Laboratoire : Teinture en Vert nivo J 0,5% (avec, au lieu de 1%); échevette de 2 gr.; 10° de solution de colorant à 1%; 150° d'eau; 2% de liquide de savon
à 10% = 0,4; 99 gouttes d'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$,
(voir Glanche VII, 4, p. 157)]

II. Teinture avec les colorants basiques.

Cendre avec

1% de Tuchsine
1% de Bleu de Méthylène
1% de Rhodamine B
1% d'Eosine

Monter le bain avec :
150° d'eau, et environ

2% de savon.
Concerce bain avec quelques gouttes d'acide acétique.

[Laboratoire : Teinture en Rhodamine B 1% (voir Planche VII, 1, p. 157)
 Eosine 1% (voir Planche VII, 2, p. 157)
 Bleu de Méthylène 1% (voir Planche VII, 3, p. 157)
 ; échelle de 2 gr., 20° de solution décolorant à 1%; 150° d'eau; 2% de solution sels acides à 10% = 0.4; qq. gouttes acide acétique.]

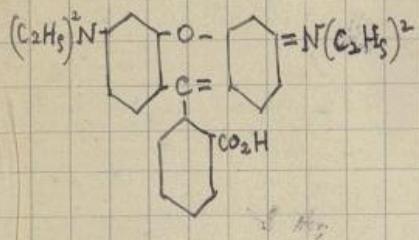
III - Teinture avec les colorants directs -

Travailler comme pour les colorants acides.
 Ajouter l'acide acétique petit à petit. Fini en bain franchement acide.

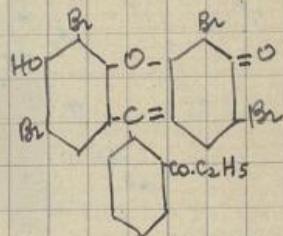
[Laboratoire : Essai de teinture avec le Violet Direct G. 1%; teinture ratée (encre de raffat et acidité sans doute insuffisante, bain non épousé)]

Couleur de la foie

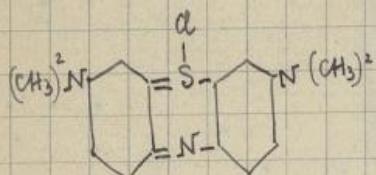
- Rhodamine B 1%
(colorant basique)



2. Eosine Y 1%

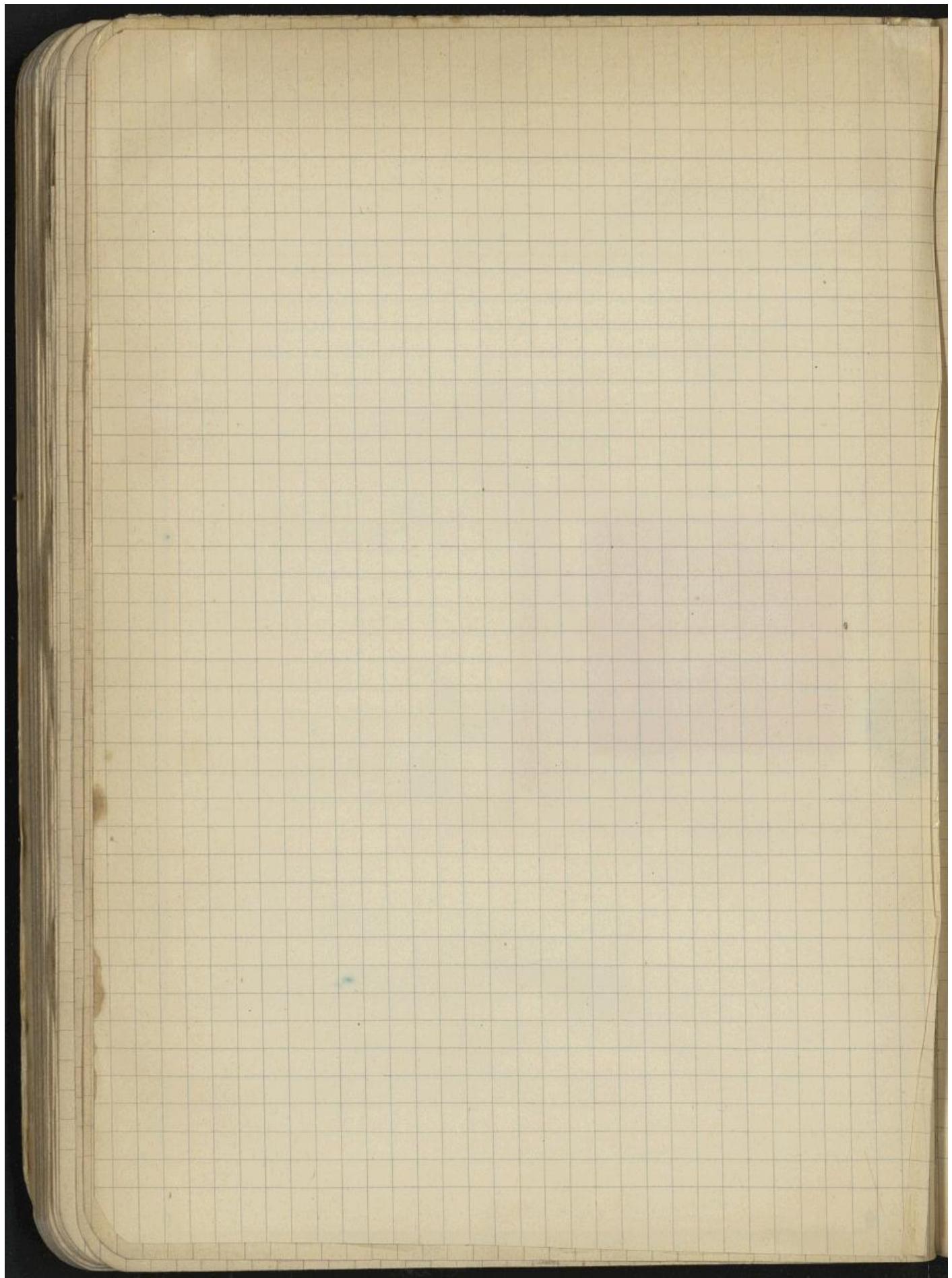


3. Bleu de Méthylène 1%



4. Vert sulfo Y 0,1%

Bib
CNAM



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

21- Teinture des rayonnes :

- a- Rayonne viscose : 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 rayonnes étant très fragiles, surtout à l'état mouillé, il importe de les manipuler avec précaution. De plus, la chaleur ayant une action nefaste 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. Contefois 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 viscose -

La rayonne viscose est à l'heure actuelle, la fibre artificielle la plus répandue au monde.

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'alum

Avec ou sans mordantage préalable au tannin-émétique. Parfois, pour les nuances foncées, ce mordantage est à recommander. Il s'effectue comme pour le coton.

On fera une teinture avec :

1% Anramine

et une autre avec :

1% Violet méthyle

[Laboratoire : Teinture avec Anramine 1% (voir Planchette VII, 4, p. 161)

{Violet méthyle 1% (voir Planchette VII, 3, p. 161)

; canes de tissu pesant 47 g chacun; 80% d'eau; 4% de solut. de colorant à 1%; pour Anramine : acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (4% soit 0,4 g) par le Violet méthyle : alum (3% soit 1,3 g soit 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 foncées.

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 Planchette VII, 2, p. 161)

{Orange Direct 1% (voir Planchette VII, 1, p. 161)

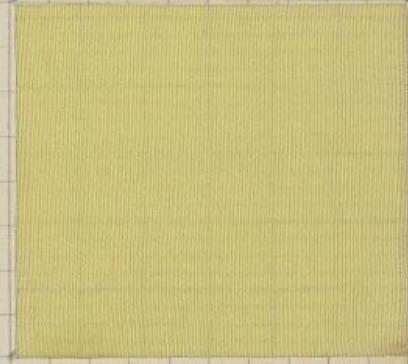
; canes de tissu de 47 g chacun; 4% sl. de colorant à 1%; 80% d'eau; 20% de SO_4Na_2 à 10%: 9%; 3/4 h au b. m.; veiller à ce que le tissu soit bien immergé;]



1. Viscose : Orange duict 1%



2. Viscose : Vert duict 1%

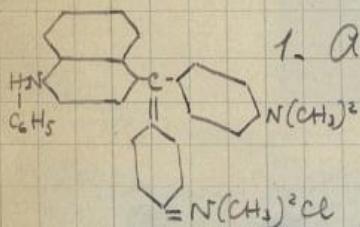
3. Viscose : Violet méthyle 1%
(colorant basique)4. Viscose : Acraminic O
(colorant basique) 1%5. Acetylcellulose : Grenadine R 1%
(colorant basique)

B.G.
C.N.A.M.

Planche VIII

162

- Teinture des rayons -



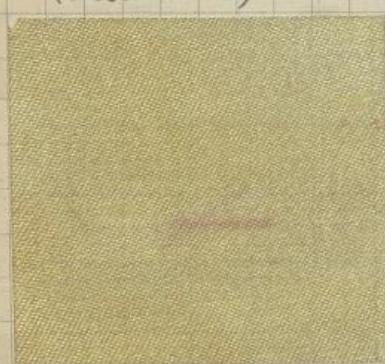
1. Acetylcellulose : Bleu Victoria B 1%
(colorant basique)



2. Acetylcellulose : alizanine
azinol 1%
(colorant acide)



3. Acetylcellulose : Griseille
acétate solide B



4. Acetylcellulose : Grimuline

BIB
CNAM

5. Acetylcellulose : Grimuline
diazotisé et copulée avec le
phénol.

II - Ceniture de la rayonne d'acetylcellulose -

1 - Ceniture avec les colorants basiques -

- L'affinité de l'acétate de cellulose est assez bonne pour les colorants basiques. Cependant on peut l'exalter par l'addition au bain de teinture d'une solution de nitrate de zinc à 54° Be.
- On tient 3/4 d'heure à 61° - 70°C. avec la quantité suivante d'eau et de colorant et 3^{cc} de nitrate de zinc pour 100^{cc} de bain.
Cependant pour les colorants mordants : 1^{cc} de nitrate de zinc suffisent :

- Glosphrine
- Orange d'acridine
- 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%

Primer à fond et sécher à vaste température

[Laboratoire: Ceniture en Bleu Victoria B 1% (voir Planche VIII, 1, p. 162)

{ Grenadine R 1% (voir Planche VII, 5, p. 161)
; eau de tissu de 47° ; 85^{cc} d'eau ; 45^{cc} solut. de colorant à 1% ; 3^{cc} de $(NO_3)_2 \text{Zn}$ pour le Bleu Victoria ; 1^{cc} de $(NO_3)_2 \text{Zn}$ pour la Grenadine R ; durée 50' au b.m.]

2 - Ceniture avec les colorants acides -

Les colorants acides mordants teignent la rayonne à

l'acétate en présence de sulfaté de sodium :

- jaune métavile
- Citronine
- Orange IV . TAP
- Roceline
- Alyamie azurol

On travaille vers 70° - 80° C avec addition de 5 à 10% de sulfaté de sodium.

[L'azurine: Teinture avec l'alizarine azurol 1% (voir Planche VIII, 3, p 162)
4 gr. d'atomm; 4 g^e de solution de colorant à 1%; 80° d'eau; 5% de SO₄ Na₂ à 10% =
= 2^e 20g; 3/4 d'heure au b.m. vers 80°C].

3. Teinture avec les colorants spéciaux -

au point de vue tricotial, 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 acétyliques (St. D) ou acétoneiques (K).

La teinture avec ces colorants comporte 3 phases:

- Mordantage : opération par laquelle on fixe sur la fibre une amine aromatique.
- Diazotation : par action de l'acide NO₂H 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'anthraquinone.

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 bain chauffé à 30°C et contenant :

2% de sulfonate de sodium

2% de savon

Ceinture dans ce bain pendant 1 heure sans dépasser 80°C , avec :

- Grenat acétate solide B

- Mor acétate solide B

[Laboratoire : Ceinture en Primuline 1% (color. développable) (Voir Planche VIII, 4. p. 162)

Dissoute de 1,5 g de Na₂Na + 3 cc acide ClH 21° Bi ; Copulation avec 5% Phenol.

5% de NaOH et eau; Comparer avec ceinture de coton (Voir Planche VIII, 5).

Ceinture en groselle acétate sol. B (color. insoluble) (Voir Planche VIII, 6)

; tissu de 4 tissus; 0,7% de colorant; bain à 30°C de 150 cc d'eau + 0,09 g de

sulfonate (2%) et 0,09 g 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 acetylcellulose
- Soie et rayonne acetylcellulose
- 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. Ses 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 donnant le mieux sur 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 contraire se produira pour 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 témétre : laver et sécher.

[voir Planche IX, 1, p. 169]

2 - Témétre de la laine en réservant le coton.

On teint la laine avec les colorants acides en bain d'acide nifrique et de sulfate de sodium.

Témétre 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 l'acide $\text{SO}_4 \text{H}_2$ à 10% [6%]

20 cc de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10% [20%]

200 cc d'eau.

Après témétre : rincer et sécher.

[Laboratoire: Témétre 2% Fuchsine acide; 10g. de tissu, mais 5 g laine;
voir Planche IX, 3, p. 169]

3 - Témétre du coton en réservant la laine -

On peut témétre le coton en réservant la laine, en utilisant les colorants directs, en particulier ceux triant moins bien sur la laine, en bain alcalin et à faible température.

Témétre 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.

Couleur des tissus mixtes -

1. Laine et Coton

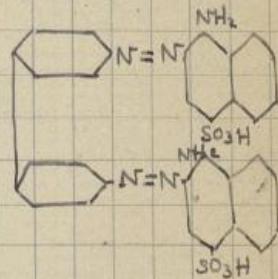


Orange direct 2%
(nuance uniforme)

2. Laine et coton



Rouge Congo 1%
(laine réservée)



3. Laine et Coton

Tuchoumè acid
(coton réservé)



Planche X

170

Centaine des tissus mixtes



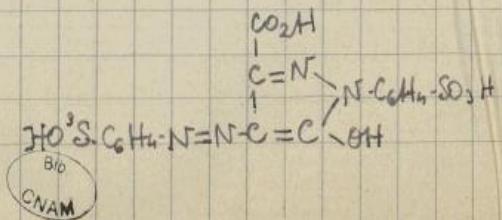
1. Laine et coton (double tenue)
Sourcier 1% (Laine)
Noi diazo direct BH. 1% (coton)



2. Laine et soie
(nuance uniforme)
Brun direct PGD. 1%



3. Laine et Soie
(nuance uniforme)
Castrazine 1%
(colorant acide)



Cendre vers 50°-60°C.

Après téniture, rincer et sécher

[Laboratoire : téniture en Rouge Congo 2% (voir Planche IX, 2, p. 169)
 100 cc sol. 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 de 10 gr. tissu mixte]

I.- Téniture en deux bains - Double ténute.

On tient d'abord la laine en colorant acide suivant la méthode habituelle et on tient ensuite le coton avec des colorants directs, suivant la méthode de réserve de la laine (voir ci-dessous : 2 et 3)

Cendre :

- la laine, en Ponceau, puis
- le coton, en Drago Noir direct BH

[Laboratoire : Doubleténute. Laine (5%) en Ponceau 2%; Coton (5%) en Noir drago 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 sol. 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%); 100 cc eau;
 Téniture sur bain bouillant p. la laine; téniture à 60° amb. m. pour le coton]

II.- Téniture des tissus soie et coton (mi-soie)

1- Téniture à égalité de nuance.

Cendre 10 g. 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 : Téniture en Bleu Direct 2%; 10g. de tissu; 20% de SO_4Na_2 ; (voir Planche XI, 1, p. 173)]

2- Teinture de la soie en réservant le coton.

Teinture en forceau à 1%
 { Vert acide J à 1%
 Fendue 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 forceau 1% (voir Planche XII. 1, p. 174)
 100 cc sol. de colorant acide 1%; 10% de savon (10 cc); 2cc. acide CH₃CO₂H 6 Bé;]

3- Teinture du coton en réservant la soie.

On teint 10 g. de tissu avec :

200 cc de Moi Direct BH à 1% (teint. à 2%)
 0,7% de savon
 2 à 5 gr. de CO₃Na₂ à 10%
 0,1% de phosphate de sodium
 20 cc de SO₄Na₂ à 10%.

Il faut tenir à la température aussi basse que possible.

[Laboratoire: Teinture en Moi direct BH 2% (Voir Planche XI. 2, p. 173)
 200 cc sol. colorant 1%; 5cc. savon à 10% (10%); 3cc. CO₃Na₂ à 10% (6%)
 5cc. phosphate Na 10% (10%); 20 cc SO₄Na₂ à 10% (40%);
 Tissu de 10 g., coton 5 g.]

4- Teinture en deux bains. Double teinte.

On teint d'abord la soie en colorant acide réservant le coton, par exemple :

- Bleu acide sulfonaphthalimè J

- Vert acide d°

Suis on teint le coton en colorant direct réservant la soie, par exemple :

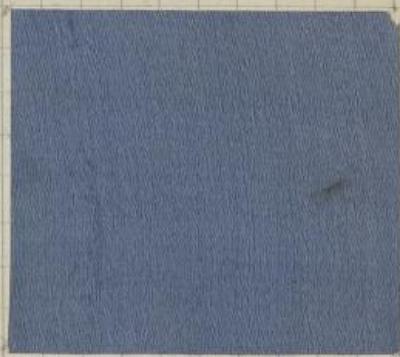
- Encrage des tissus mixtes -

Planche XI
g1

1. Soie et Coton
(nuance uniforme)



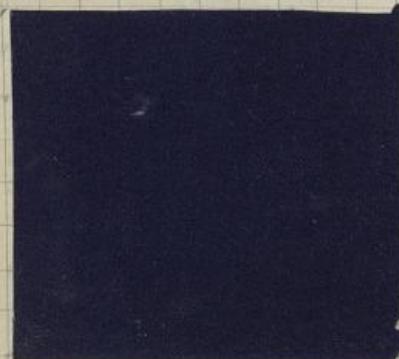
- Coton -
(tissage)



Bléndirect 1%

- Soie -
(chaîne)

2. Soie et Coton
(Réserves de la soie)



- Coton -
(tissage)

Mari diazo
direct BTI 2%



- Soie -
(chaîne)

56
Cnam

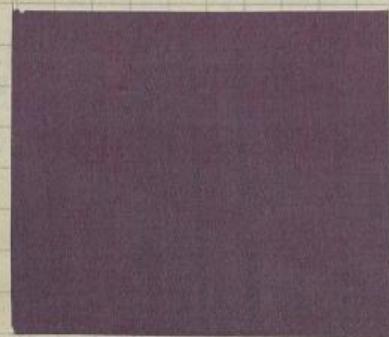
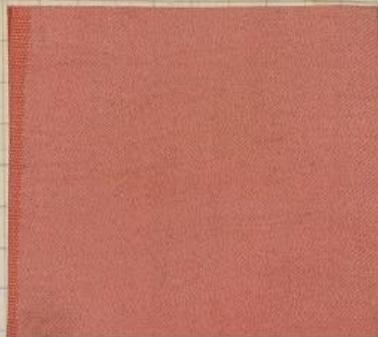
Planche XII

Tenue des tissus mixtes

1- Soie et Coton
(réserve du coton)

Forçam 1%

Soie Coton
(chaîne) (trame) →
↓

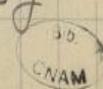


Soie.
(chaîne)

-Coton -(trame)
Rose dnie et solide BL 2%

↑
2- Soie et Coton
(Double tenue)

← Vert acide sulfof



178

en Rose direct solide 2 BL.

92

[Laboratoire : Double tenue Soie en Vert acide sulfonajalinaline 2% et
coton en Rose Direct sol. 2 BL 2% ; 5 g. pour chaque fibre ;
Soie : 100cc sol. colorant 1% ; 10cc savon al 10% (20%) ; 2cc $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 6 Be();
190cc eau.
Coton : 100cc sol. colorant 1% ; 5cc savon 10% (10%) ; 3cc CO_3Na_2 à 10% (6%) ;
5cc phosphate de Na à 10% (10%) ; 20cc SO_4Na_2 à 10% (40%) - Bain cont. ;
(voir Planche XII, 2. p. 174)]

III - Cendrage des tissus laine et soie -

1. Cendrage à égalité de nuance

On opère avec les colorants acides ou avec les colorants directs :

a - Cendrage avec les colorants acides.

On tient 10g. de tissu dans un bain contenant
2% de colorant à 1% = 200cc.

10% de SO_4Na_2 [10cc]

1 à 3% d'acide SO_4H_2 [3cc à 10% = 3%]
80cc d'eau.

On entre à tiède, monte au bouillon. Une ébullition
prolongée favorise la laine, tandis qu'une tempéra-
ture de 60°C à 70°C et un excès d'acide favorise la
soie.

Cendrage avec c : Fourneau pour soie - Castragine

[Laboratoire (voir Planche X, 3. p. 170)]

b - Cendrage avec les colorants directs.

On monte le bain avec :

1% Brin direct PG O à 1% (100cc)

et 20% de SO_4Na_2 (20cc)

Suivi à tiède, monter lentement au bouillon que
l'on maintient 20 minutes. L'ébullition avan-

- tage la laine, tandis qu'une température de 90°-95°C favorise la soie. (voir Planche X, 2, p. 170)

2 - Tenue de la laine en réservant la soie.

On teint avec certains colorants acides:

- Orange II
- Gouache de xylydine 3RSNR
- Violet azoïque 4BS

On améliore le blanc de la soie par un mélange à tiède avec 2 à 5 g. de sulfonate de lithé 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%, baignant.

Bain de tenue 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°Bé

ou 1 à 2% de SO_4H_2 .

[Laboratoire: laine en Violet azoïque 4BS; mélange à tiède avec sulfonate de Na à 8%. Tenue nette, le colorant montant sur soie]

3 - Tenue en deux bains. Double teinte.

La soie réservée par la méthode précédente peut être tenue en :

- soit en colorant basique en bain d'acide acétique étendu froid.
- soit avec un colorant acide, vers 39°-40°C, en présence de 5 à 6% d'acide SO_4H_2
 - laine en Violet azoïque 4BS
 - soie en Cationine NF ou 2AEJ.

[Laboratoire: l'échantillon teint avec le Violet Azoïque 4BS est teint par la Cationine NF à 1%, en présence 10 g. soude, 2cc. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 6°Bé; 180 cc eau.

Pas de résultat la tenue précédente étant mauvaise - Second essai effectué avec colorant basique: Rhodammine B (moderne 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 viscose
- rayonne d'acetylcellulose

Pour teindre des tissus contenant de ces fibres, il suffira de se rappeler que :

- la rayonne viscose se teint sensiblement comme le coton
- la rayonne acetylcellulose se teint presque uniquement avec les colorants spéciaux : acétoquinones, cellulose, etc..

I- Teinture des tissus Soie et rayonne viscose.1- Teinture à égalité de mance.

On baignera en 2% avec des colorants directs uniformisant bien les 2 fibres, tels que :

Orange direct 3 R	
Brun	PGO
Rouge solide	F., etc

[Laboratoire : Teinture en Orange direct 3R 2% (voir Planche XIII, 1, p. 179)
200cc solut. colorant à 1%; 200cc $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ 10% (20%); 80cc eau; vers 80°]

2- Teinture de la viscose en réservant la soie.

On teint la viscose avec les colorants directs réservant la soie, en présence de :

5 a 20 g. de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ cristallisé purifié (vers 30°C)
par exemple : Ecaultate solide 4 BS; Bleu direct 3 B.

[Laboratoire : Teinture en Rose direct solide 2BL 2% (voir Planche XIII, 5, p. 179)
20cc $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ à 10% (40%); 5cc savon (10%); 5cc fluorplatate Na (10%); 5cc $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ (10%);]

178 3. Teinture en deux bains. Double tenue.

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: Citronnée 2 AEJ

Roscelnie

Violet acide 5 BF

[Laboratoire: Viscose en Vert direct 2%. (voir Planche XIII, 3.)

Soie en Chromotrope 2R 2%. (voir Planche XIII, 3.)
[celle-ci en présence de 10cc savon (20%), 3cc CH_3COOH ; 150cc eau; vers 60°C]

II. Teinture des tissus Soie et rayonne acétate

On peut opérer : soit en bain, soit en deux bains en teignant la rayonne acétate avec les colorants spéciaux et la soie avec les colorants acides.

Pour réservé l'acétate, on choisira des colorants acides réservant bien l'acétate, par exemple :

- le Jaune naphtol OS
- le Ponceau 4 R
- le Chromotrope 2 R
- le Vert sulf 7 S
- le Vert naphtaline J.

[Laboratoire: a) Teinture avec réserve de l'acétate en Rose direct sol 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 2cc. CH_3COOH (2%); 150cc eau.; 99g. solution de savon]

b) - Teinture en double tenue: Soie en violet acide A2R

Acétate en grosselle acétate solide B.
(voir Planche XIV, 1, p. 180)

171
Centimes des tissus mixtes

Planche XIII



1- Soie et Viscose : Orange
duvet 3R (2%) - (Nuance uniforme)

2- Soie et Viscose (réserve
de la soie) -
Viscose : Rose duvet solide 2B1 2%



3- Soie et Viscose (double tenue)
Viscose : Vert duvet 2%
Soie : Chromostapse 2R 2%

4- Soie et acetylcellulose :
Bleu marine Acétate solide



5- Soie et acetylcellulose (réserve
de l'acetylcellulose).
Soie : Rose duvet solide 2B1 2%

6- Soie et acetylcellulose (réserve
de l'acetylcellulose)
Soie : Rhodammine B 1% Bio.
CNAM



1. Soie et acetylcellulose (double tenite). Soie : Violet acide A et R
Acetate : groselle acetate sol. B



3. Coton et Viscose :
Jaune chloramine FF 2%



4. Coton et acetylcellulose :
groselle acetate solvée B



5. Coton et Acetylcellulose (Réserve de l'acétate).
Bleu pur diamine FF 2%.



6. Viscose et Acetylcellulose :
(Réserve de l'acétate)
Bleu Pur diamine FF 2%

CNAM

III - Teinture des tissus : Coton et rayonne viscose -

Les colorants directs teignent d'une façon très variable le coton et la viscose. Cependant, l'élévation de la température du bain favorise la viscose.

On termine vers 3^o: 40 °C dans un bain contenant :

1 à 3 gr. de colorant par litre
10 gr. de SO₄ Na₂ cristallisé par litre.

Teinture 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 Planchette XIV, 2, p. 180) et avec jaune chloramine EF 2% (voir Planchette XIV, 3, p. 180); 200 cc colorant à 1%; 20 = SO₄ Na₂ à 10%; 800 cc eau; Bass température pour le coton (favorise également pour le rayon); température plus élevée pour la viscose]

IV - Teinture des tissus : Coton et rayonne acétate -

1 - Teinture du coton avec résine de l'acétate -

On teint en colorants directs en présence de :

10% SO₄ Na₂

2% Acide CH₃CO₂H

par exemple en : - Violet direct 2 B
- Bleu direct 2 B ou 3 B.

[Laboratoire : Teinture avec Bleu pur diamine FF 2% (voir Planchette XIV, 5, p. 180)
100 cc colorant à 1%; 5 cc. SO₄ Na₂ à 10%; 1 cc. CH₃CO₂H (2%); 180 cc eau; bain non
révolé, 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 tenir le tissu simultanément dans un même bain - avec ces colorants - en opérant vers 30°C , et en présence de 5 à 20 g. de SO_4Na_2 cristallisé par litre.
- c - On peut tenir le tissu en nuance uniforme avec "colorant spécial pour rayonne acétate".
- [Laboratoire : Teinture avec grosselle acétate sol. B. ; 1 gr. de colorant, 8 g. de SO_4Na_2 cristallisé ; température 30°C (voir Planche XIV, 4. p. 180)]

IV - Teinture des tissus : rayonne viscose et rayonne acétate.

- On tenira la viscose 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, au Bleu pur diamine FF (voir Planche XVII, 6. p. 180)]
- La double teinte s'obtiendra par la même méthode que pour coton-acétate (voir IV, 2. b)

V - Teinture avec les colorants "tentes fibres". -

On a réalisé depuis peu de temps, des colorants qui ont l'avantage de tenir le tissu simultanément et uniformément les principales fibres.
Il suffit de tenir le tissu 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)

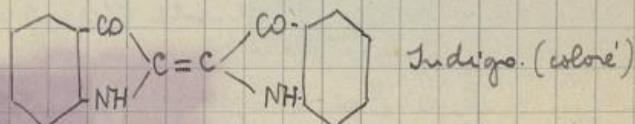
I - Teinture avec l'indigo.

1. Généralités.

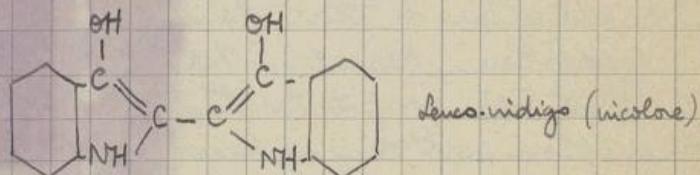
La teinture avec l'indigo est le type de la teinture avec les colorants de cuve.

Le principe est le suivant :

L'indigo est insoluble dans l'eau



, mais les réducteurs font apparaître deux oxydophiles 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 :

184

10g. d'indigo en pâte 20%
sont malaxés dans un mortier avec
12 cc. de soude à 40° Bé.

- A l'aide d'un feu d'eau, on fait passer le tout dans une fiole conique d'Erlenmeyer, et on porte le volume à 50 ou 100cc.
On chauffe vers 80°C et retire du feu,
agitez

3, p à 4% d'hydro sulfite de sodium,
et bouche convenablement. Il ne faut jamais chauffer 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 gr. d'hydro sulfite de Na.

- On tient sur "champagne". nice, savonne bouillant 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 mission, que le coton soit stigmenlement débouilli et dégraissé.

[Laboratoire : 10g. indigo pâte 20% avec 12cc NaOH 40° Bé ; diluer avec 70cc eau ;
chauffé 15' (à flamme basse jusqu'à ébullition) ; la cuve mère versée dans la cuve de
tenteuse avec 8 litres d'eau. Et 3 gr. hydro sulfite ; tendre le coton sur des pointes sur le
champagne ; bouillir ½ heure ; rincage à l'eau froide, puis savonage bouillant, puis
rinçage, séchage. (voir Planche XV, 3, p. 185)]

3 - Cuve Indigo-cuve pour la tenteuse (colorants bétalidones)

Les colorants bétalidones sont des indigoides de cuve dont les leucos sont suffisamment solubles pour ne nécessiter que très peu d'alcali.

¹⁸⁹
-Centrage avec les colorants de cuve.

Planche XII

37



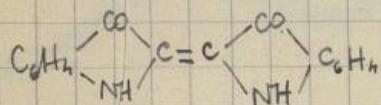
1- Laine : Ecarlate Bélinzone GG.
(Indanthrene)



2- Laine : Indigosol AZB



3- Coton : Indigo.



4- Coton : Indigosol O

Bib
CNAM

- Indigossols -

Marcas comerciales:

Indigossol	(Durand et Huguenin)
Solassol	(Francolor)
Anthrasol	(J. g.)
Cibantine	(Ciba)
Sandozol	(Sandoz)
Soledon	(J.C.J.)
Triesol	(Geigy)
Algossol	(General Dyestuffs Corp.)

A = groupe Algost

H = - helvicon.

I = groupe Indanthrene

O = - Indigo

T = groupe Thio Indigo

La teinture se fait vers 50° dans des récipients clos contenant pour 10g. de laine :

1 g. d'NH₃.H₂O
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	10 g

Cet mélange est chauffé à 50° - 60° C jusqu'à dissolution complète.

On tient dans le bain, pendant 20 minutes, aparté : 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 au bain étendu d'eau oxygénée.

On rince ensuite dans l'eau additionnée d'acide acétique, puis dans l'eau ordinaire.

[Laboratoire : Teinture avec 1 g. Searlate Kelludore GG ; 30 cc. d'eau ; 2 cc NaOH ; 1,5 hydrosulfite ; cuve-mère versée ds 300 cc eau, avec 1 cc NH₃.H₂O et 1 g. hydrosulfite ; développement par passage en bain d'eau oxygénée étendu ; passage dans : 500 cc. eau + 10 cc CH₃CO₂H, puis ds eau pure - La laine se teinte en rouge sale ds le bain de l'eau et se colore en rouge framé par oxydation -

(voir Planche XV, 1, p 185)]

II - Teinture avec les Indigosols.

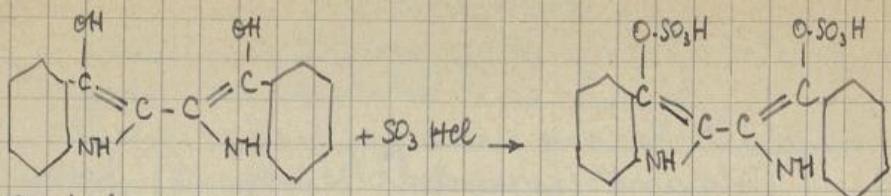
1. Généralités -

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 lende Indigo fournit avec la chlorhydrine suffi-

-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. 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 bichromate de potassium, etc..

2- Teinture du coton en Indigosol -

La teinture se fait par foulardage dans un bain de:

Indigosol D	50 gr.
Eau chaude	350 gr.
Adragante 66%	2g gr.

{ Nitrite de Na cristallisé	8 gr.
Eau	50 gr.

On séche et passe devant deux secondes dans un bain de: 20° d'acide SO_4H_2 à 66° Be'

par être d'eau à 20°C

On laisse à l'air pendant $\frac{1}{2}$ à 1 minute, lave et neutralise par CO_3Na_2 étendue.

On peut répéter l'opération plusieurs fois, pour obtenir des nuances fortes.

[Laboratoire: Teinture exante dans les conditions ci-dessous indiquées; la diffusion principale connaît dans l'éveloppement qui est très rapide, doit donner un mélange uniforme 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 peu d'eau chaude (mais non bouillante).

On monte au bain-marie 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 ouvaine.

Rincer et développer dans le bain suivant :

1 à 3% de sulfocyanine 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 gr. d'acide sulfurique à 66° Bi, par litre.

Chauder $\frac{1}{4}$ d'heure à 80°C.

Rincer et neutraliser par du carbonate de sodium à 0,2%.

[Laboration : Laine 10gr.; Teinture avec 0,3 de Violet Indigosol AZB; en présence de 5" sulfate d'NH₄ à 10%; bain épuisé rapidement, sans adjonction d'acide; devant violet; laine n'est pas colorée; Developpé avec 3" de sulfocyanine d'NH₄ + 3" de Cr₂O₇ Na₂ et eau q.s.; add. de 2", 5 SO₂H₂ 66 Bi ds 200 cc d'eau - La coloration violette se développe. Neutralisation par CO₂ Na₂ (0,2%) ou: 2" solut. à 10% ds 100" eau.]

(Voir Planche XV, 2, p. 185)

**24 - Impression sur coton avec l'Indigo et les indigosols
Rougeage de l'Indigo et des indigosols.**

(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 thiosulfate 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 d'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 si l'il y a de l'air dans l'appareil, le Rougeol est oxydé aux dépens de l'oxygène et si il n'y a pas assez d'humidité, le tissu indigo est fixé imperfectement à la surface du tissu (l'impression nettiendrait pas au lavage).

II - Impression avec l'Indigo.

Impimer sur le tissu, la préparation suivante :

2,1^g g. de Rongalite C (Rougeol NC) [K]
dissous dans :

2,3^g g. d'eau à $50^{\circ}-60^{\circ}\text{C}$.

Rafraîchir et incorporer à un épaississant de British Gum, préparé de la manière suivante :

158. British Gum en poudre

15 gr. d'eau

Faîne bouillie refroidie et ajoutée peu à peu :

53 gr. NaOH à 45° Bré, et en dernier lieu :

6 g. d'indigo en pâte à 20%, empâté
dans 6 l. d'eau

100.

Vaporiser à 100-102°C pendant quelques minutes
après extraction de l'eau, et en vapeur humide ;
l'impression passe au faîne 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 chlorine
ferrique, soit par un autre oxydant.

- Condition d'impression :

Indigisol O 5 gr.

Eau q.s. pour dissoudre

Gomme q.s. pour 100 gr.

Développer dans :

Chlorine ferrique 20 à 40 gr.

Acide ClH

ou } 10 gr.

Acide SO₄H₂

Eau. q.s. pour 1 litre

Laver complètement, et au besoin, blanchir les fonds

Impression sur coton en Indigo.

Planche XVI

n°1



1. Impression directe : Indigo

2. Impression directe :
Indigosol O3. Rougeage au bicarbonate de
Na sur fond d'Indigosol O4. Rougeage réducteur (Lenco-
crope W) sur fond d'Indigosol O5- Rougeage au chlorate de sodium
sur fond d'indigosol O.

194

195

par un acidage et un migage.

102

[Laboratoire : Suspension à la machine; develop avec acide SO₃H₂; usages de l'acide sulfurique. (Voir Planche XVI, 2, p. 193)]

III. Rongeage de l'Indigo -

- Principes -

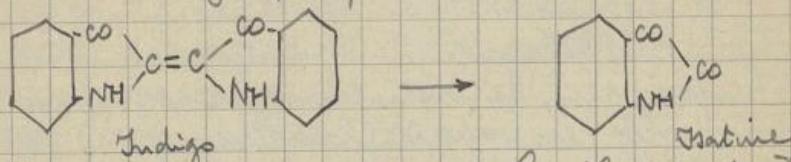
Principe - On obtient des effets colorés ou blancs sur fonds d'indigo en mélangant un mélange de colorant convenable et de produits de tannant l'indigo.

Le rougeage se fait de deux manières.

- soit par oxydation
 - soit par réduction.

1 - Rongeants oxydants -

Oxido de l'indigo qui passe à l'état d'isatine :



L'isatine colorée en jaune est facilement éliminée
par le lavage.

a - Rougeant au bichromate de sodium

On prépare la solution suivante au fond de terrine en Indigo sol C :

{ 18 g. de bichromate de Na (plus soluble que celui de Fe) \\
 { 27.6 d'eau chaude \\
 { 6.4 CO_3Na_2 anhydride \\
 { 28 amidon grille \\
 { 20 d'eau

100

Après impression, on séche et désole le en passant pendant $\frac{1}{2}$ à 1 minute dans un bain chauffé à 60°C de :

60 g. acide sulfureux 66 Be
20 g. acide oxalique
920 g. eau

1000 g.

On lave et savonne au besoin. [voir Planche XVI, 3, p. 193] Impression à la main

b. Rougeant au chlorate de sodium.

Préparer une solution de :

20 g. de chlorate de sodium
2 g. d'épaississant $\frac{1}{2}$
20 g. de Kaolin $\frac{1}{2}$

Chauder légèrement et ajouter :

5 g. ferrocyanure de potassium
20 g. épaississant $\frac{1}{2}$
10 g. acide acétique.

100 g.

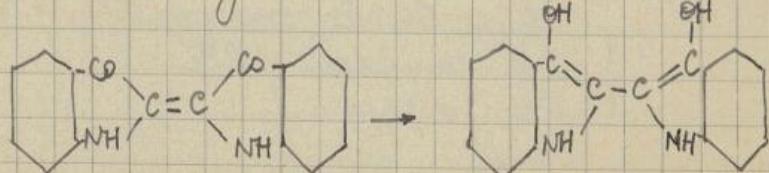
Imprimer, sécher et vaporiser pendant 1 à 2 minutes en vapeur chaude, puis passer dans un bain de soude caustique, contenant

5 à 10 cc. $\text{NaOH} \cdot 40\text{ Be}$ par litre, à la température de 50°C .

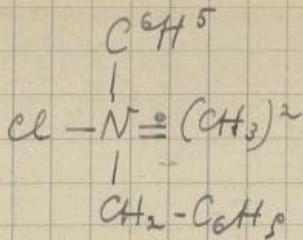
[voir Planche XVI, 5, p. 193]. Impression à la main]

2. Rougeants réducteurs.

On réduit l'indigo à l'état de lencos-dérivé.



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 diméthyl-benzylphénylemiammonium :



mais les rougeages restent faunâties, car la combinaison formée ne s'en va pas au lavage.

Le leucotrope W est le sel de calcium de l'acide disulfurique du leucotrope O ; la combinaison qu'il donne avec le leuco-midigo s'élimine au lavage, le rougeage est plus vif.

Rougeant de leucotrope W :

46 gr. d'épaississant British Gum $\frac{1}{2}$
20 de longalite C (Rougeot NC), dissous et refroidi.
10 leucotrope W
4 Anthragumrone pâte à 30%
20 Oxyde de zinc pâte à 50%
100 g.

Imprimer; sécher et vaporiser fendant 4 à 5 minutes
Passer au silicate de sodium 1 à 2%.
Sauver et sécher.

[Impression allemande) voir Planche XVI, 4, p. 193]

]

198

25. Teinture et impression avec les colorants azoïques insolubles (colorants du naphthol AS) : rouge de p-nitramilimine et grenat d'α naphthylamine.

(séance du 21 Janvier 1939)

I- Principes -

- La méthode de teinture du coton avec les azoïques insolubles à pu depuis peu une grande extension, car elle conduit à des nuances aussi, sinon plus, solides que celles des colorants d'alizarine.

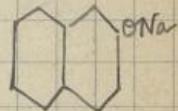
Le principe en est le suivant :

On emploie le tissu de β naphthol dissous dans la soude, secoue et passe au bain de diazoïque par exemple le diazo de p-nitramilimine.

La copulation se fait instantanément et le colorant rouge se forme dans l'intérieur des fibres.

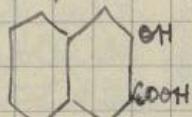
- Cependant l'opération présente l'inconvénient suivant :

le coton n'a pas d'affinité pour le β naphtholate de soude. Il faut donc sécher le tissu, avant de le passer au bain de diazoïque.

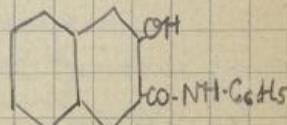


Le séchage d'un tel tissu est délicat car le β naphthol s'altère rapidement à l'air et se sublimme, si l'on élève la température de l'étuve au dessus de 40°C.

On a remplacé le β naphthol par les arylides de l'acide β hydroxy naphthoïque :



ou naphtols AS du type suivant :



Ces produits teignent également le coton et il est utile de sécher. En outre, en utilisant des amidides variés et des bases variées, on obtient des nuances allant du jaune au bleu et au rouge.

- En général toutes ces teintures sont très solides au lavage, au chlore et au désonillissage alcalin même sous pression; seule la solidité à la lumière n'est pas excellente.

II - Préparation du coton en naphtol AS.

Foularder le coton dans :

Naphtol AS	9 g.
Soude à 30°Be'	7 p. "
Sulfonate de Na, à 60% 20 g.	
Aldehyde formique.	4. " p.

et eau en g. s. jusqu'à volume total de 1 litre.

Le tissu ainsi foulardé est développé dans une solution de diazoïque : Rouge de p-nitraniline ou Gravat d'α 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'.

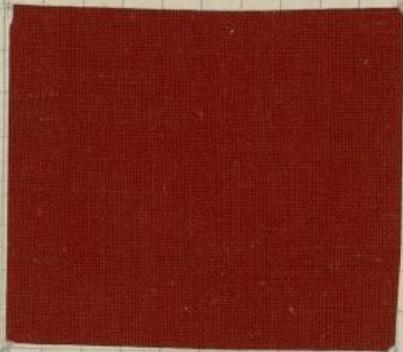
On verse dans :

100 g. d'eau froide
100 g. de glace

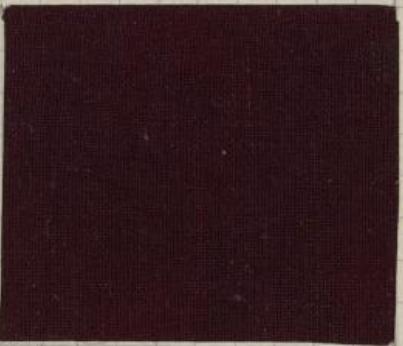
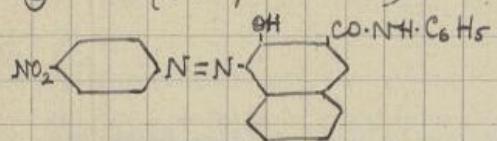
On ajoute à la solution refroidie vers 0°C, d'un seul coup et en agitant :

50 à 55 cc. de Nitrite de Na, solution à 29%.

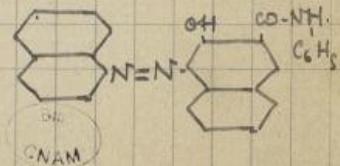
Tenir toute avec les azoïques insolubles sur coton -



1- 9-nitramine diazoté et couplée sur naphtagol B (Naphtol AS). Rouge para



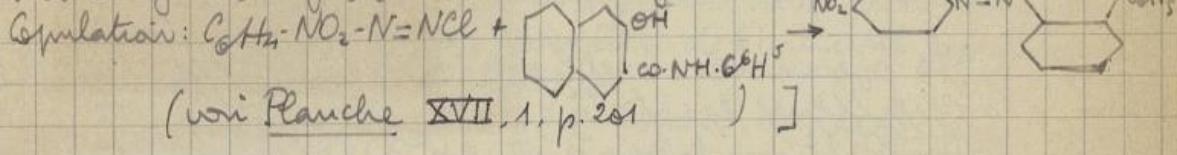
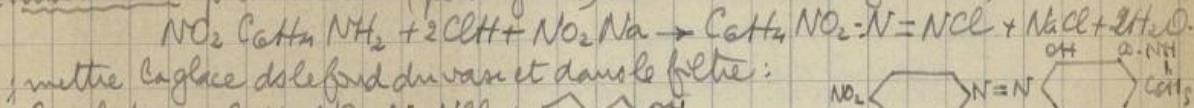
2-d naphtylamine diazoté et couplée sur naphtagol B (Naphtol AS). Grenat d' il naphtylamine.



202

- On brasse énergiquement, filtre et complète à 1 litre.
 - Au moment de flouger le coton naphtholé, ajouter :
 60 g. d'acétate de sodium.
 Après développement, rincer et savonner à froid.

[Laboratoire : p-nitroaniline (poudre jaune) ; dissolution rougeâtre ;



IV. Teintureau Grenat d'α naphthylamine.

- Le coton préparé en Naphtol AS (voir II) est passé dans une solution de diazo naphthylamine préparé de la manière suivante :

14 g. 3 d'α naphthylamine, sont dissous dans 300 cc. eau chaude et 10 à 15 cc. acide ClH à 22° Be'

- Refroidi et versé dans :

200 gr. de glace et 20 g. acide ClH à 22° Be'

- A la solution refroidie vers 0°C, on ajoute peu à peu en agitant :

26 cc de nitrate de Na à 29%
 Laisser réagir 10 minutes, filtrer.

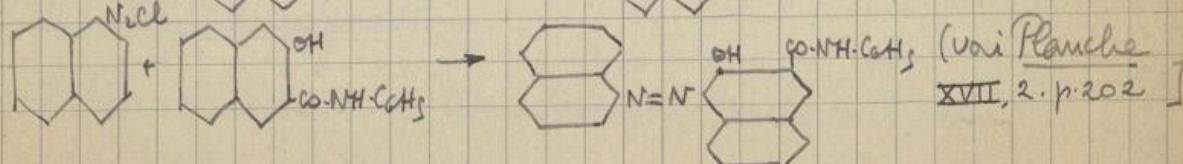
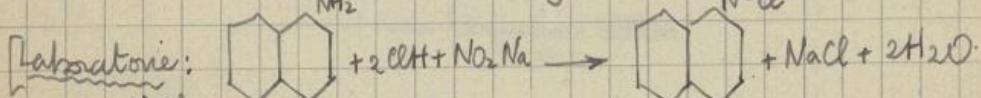
Au moment de l'emploi, ajouter :

30 g. Acétate de sodium.

Compléter à 1 litre.

Le coton teint est rincé, savonné à froid et séché.

On a obtenu rouge bordeaux.



284

IV - Impression du coton en Rouge de p-nitramiline.

Pour imprimer on peut :

- soit boulanger le tissu en Naphtol AS, sécher et imprimer la solution épaisse 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-nitramiline	11 gr.
eau	60 gr.
Acide ClH 22°Bé	17 gr.

Rafroidir 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°C et épaissir avec :

200 g. épaississant.

Après impression, sécher.

Rincer d'abord dans l'acide ClH étendu, puis dans l'eau.

Tailler et blanchir le fond par de l'hypochlorite de sodium étendu.

26. Ceniture et finpression 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 ceniture et l'impression, on procède comme cette oxydation au sein même de la fibre de coton.

- A -

Ceniture

I. Ceniture en un bain -

On prépare le bain de la manière suivante :

{ 5 gr. d'aniline
 { 10 gr. d'acide Olta 22° Br.
 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 coloré bien débouilli 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 bain plusieurs fois.

(durée 4 h.)

[Noir Blanche XVIII]

II. Noir d'oxydation -

On foularde le tissu dans le bain suivant :

10% de chlorhydrate d'aniline

0,5% d'aniline

3 g de chlorate de sodium.

1% 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 devient peu à peu et est finalement oxydé par passage dans une solution de:

0,8% bichromate de sodium.

100 cc d'eau. [Voir Planche XVII, 1, p. 207]

III. Génération en Noir vapeur.

On foulante le tissu dans le bain suivant:

2g gr. de chlorhydrate d'aniline

1,5 g d'aniline

70 cc d'eau.

que l'on mélange à froid avec les 2 solutions froides ci-après:

(a.)

(b.)

16% de ferrocyanure de K. | 9% chlorate de Na

120 cc d'eau

| 20 cc eau

On séche et vaporise le tissu pendant une ou deux minutes.

On bichromate ensuite dans un bain à 50°C, contenant:

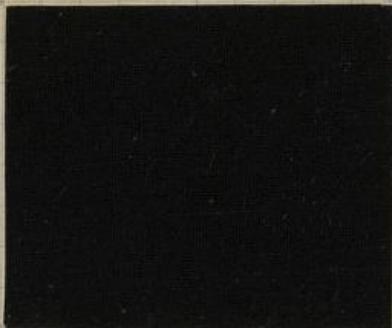
3 à 5% de bichromate de Na, par litre d'eau.

[Voir Planche XVII, 2, p. 207]

- B -

- Impression -

- Nari d'aniline sur coton -



1- Nari d'aniline (Nari d'oxydation)

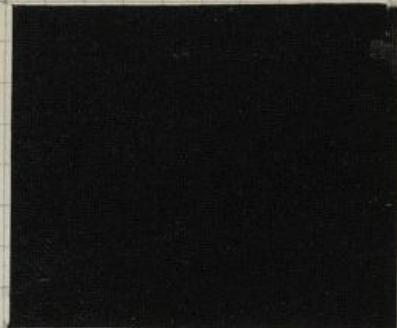


3. Nari d'aniline : Impression directe



5- Nari d'aniline : avec réserve colorée (Safframine)

20
Cnam



2. Nari d'aniline (Nari vapeur)



4. Nari d'aniline : avec réserve blanche

108
Planche XVIII

I - Impression en Noir d'aniline.

On imprime sur le tissu la préparation suivante :

Gomme (épaisseur)	50 g.
Sel d'aniline brocé	9,4
Aniline	0,1
Chlorate de sodium	2,1
Eau	15 cc.

ajouté à la suivante :

Tensioyanine de potassium	5 g.
Eau	107,6

Vaporiser quelques minutes et passer en solution de bichromate à 5% par litre

[laboratoire : Impression à la machine (voir Planche XVIII, 3, p. 207)]

II - Réerves sous noir d'aniline.

On obtient facilement des réserves dans l'article Noir Vapeur, en imprimant après un avant foulardage des composés alcalins ou réducteurs qui empêchent la formation du Noir.

En ajoutant des colorants qui résistent à ce réactif, on obtient des effets colorés sur fond noir.

1- Réserve blanche.

On imprime tissu foulardé dans le bain pour Noir Vapeur et séché, avec :

Acétate de Sodium	15 g.
Bisulfite de sodium à 30° Be	13,1
British Gum	10.
Eau	20.

On vaporise et achève de développer dans un bain de 5g. bichromate de Na dans 1 litre d'eau.

[laboratoire : Impression à la machine (voir Planche XVIII, 207, 3)]

2. Réserve colorée avec un colorant basique

210

On bouillonne le tissu dans un bain pour Noir
vapeur, additionné de :
5 gr. environ de tanin par litre,
et sécher.

On mijote ensuite la réserve suivante :

2 à 3 gr. colorant basique (par exemple :
Jaframine).

10 gr. acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8° Bré

15 gr. d'eau

50 gr. épaisseur A

20 gr. Acétate de Sodium.

L'épaisseur A est formée de :

17 gr. British Gum

2 gr. Amidon

27 gr. eau

3 gr. émétique.

10 g.

On développe le Noir par vaporisation et bichromatage comme dans les autres cas :

5 gr. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
dans 1 litre d'eau.

[Voir Planche XVIII, 4. p. 207]



— Résumé de la Teinture — ^(*) 110

- Laine -	- Soie -	- Coton -	- Rayons de cellul. régénérée
		<u>Colorants basiques</u>	$I = 70^\circ \text{max.}$
3% CH_3COOH 5% alum $I = 90^\circ \text{(max.)}$	99. g. CH_3COOH 2% savon 150° d'eau	Mord. au tanin (8%) ; exp. sans rincer et passer en éthérique ⁽¹⁾ (4%) - Exp. r. et t. en B. neutre (1) d'au 150° d'eau.	Ne pas mord. t. avec : - auramine - violet méthyle 2 à 5% alum ou CH_3COOH
		<u>Colorants acides</u>	
10 à 20% $\text{SO}_4^{\text{Na}^2}$ 2 à 4% $\text{SO}_4^{\text{H}^2}$ [au CH_3COOH en cas de froid]	id.,		
		<u>Colorants directs</u> — $I = 70^\circ \text{max.}$	
	99. g. CH_3COOH (g.a.g.) 2% savon 150° d'eau	10% Cl Na 20% $\text{SO}_4^{\text{Na}^2}$ et 2% $\text{CO}_3^{\text{Na}^2}$ (entier à froid)	B. neutre (p. nuance claire) et 20% $\text{SO}_4^{\text{Na}^2}$ (p. nuance moy. et foncée)
		<u>Colorants chromatables</u>	
Chromophore R (3%) Noix d'imente PV (5%) Cuivre avec: 10% $\text{SO}_4^{\text{Na}^2}$ 3% CH_3COOH puis refroidi et add. 2% $\text{SO}_4^{\text{H}^2}$, bouilli et épuisé. Développer avec: 2% $\text{CrO}_4^{\text{K}^2}$ que l'on ajoute au bain, bouilli 30'. - Savonner après T.		<ul style="list-style-type: none"> - Alizarine { Prendre 50° d'au. de col. - Caméfèche. { et 100° d'eau - T. en B. neutre (au bouill. et en agitant p. éviter taches) 	
		<u>Colorants sulfures</u>	
		Dissouche d'au 20° d'eau bouillante 1,5 g. Noix sulfure 2EB 4 g. Na_2S [pas de Na_2S pour la chrysophénine].	
		T. vers 90° avec { 180° $\text{SO}_4^{\text{Na}^2}$ à 10% 70° $\text{CO}_3^{\text{Na}^2}$ à 10%	
		<u>Colorants directs développables</u>	
		<ul style="list-style-type: none"> - Primaline (3%) - NaOH et BH (5%) 6. en présence de: 20% $\text{SO}_4^{\text{Na}^2}$ et (3% $\text{CO}_3^{\text{Na}^2}$ rincer). 	
		Diazo : 3% NO_2^{Na} et 10% HCl (laisser 20' à froid)	
		Développeurs l'un des banis ci-après:	
		<ul style="list-style-type: none"> - Phenol 5° NaOH 5° { au 50° - Resorcin 5 - 8 - 50° - β-Naphtol 5 - 10 - 50° - M-phen. d. f. - - 50° 	
		(opérer à froid, laisser 30'; t. exp. r. et savonner)	
		CNAM	

(*) Les pourcentages d'acides sont ceux d'acide concentré.

- Téniture de la Rayonne d'acetylcellulose -

Colorants basiques

Grenadine - Safranine → avec 1^{cc} de Nitrate de zinc et g.s.
Bleu Victoria → avec 3^{cc} de Nitrate de zinc | d'eau

Colorants acides

Citronne - Roseline - Alizarine azuro.

Tenir en présence de : 5 à 10% SO₄²⁻ Na⁺

Colorants spéciaux fusolubles

grosselle acétate - Non acétate -

Prendre 0⁹ p à 1^d. de colorant (p. 5⁹ de tison) et emulsionner avec 99 g. de liquide de savon et un peu d'eau chaude.

- Puis verser dans 150^{cc} d'eau à 30°C, contenant :

Note: antacapton NaOH 2% de sulfonate
CO₃Na²⁻ et savon 2% de savon. C. 1 h m à 80° max.
alcalins -

- Téniture des fibres mélangées -

I - Téniture en nuance unie

(prendre 200^{cc} de colorant)

1^o { Pour tous les articles mixtes, on prendra en : Colorant Direct 2%, à l'exception des articles { X + Rayonne acétate → Color. sp. p. acetate
Laine + Soie qui se tiendront en [ou peuvent aussi être color. direct] { Color. basique
ou en Color. acide { 3% SO₄H₂
(Par ex. p. soie) { 10% SO₄Na²⁻

2^o { Pour tous les articles mixtes ajouter au bain : 20% SO₄Na²⁻ ; à l'exception des articles : { - Laine + Soie { - Viscose ou coton + Acétate : 8% ou 80% SO₄Na²⁻

Note: Laine et Soie: Bouillon favor. laine; excès d'acide et t=60° favor. Soie
coton + viscose: elevat. de tempér. favor. Viscose; add. savon favor. Coton
Laine ou Soie réservée + Coton → C. en bain court.

II - Tenure avec réserve d'une fibre et tenue en double tenue.

(prendre 100% de colorant, sauf p. la réserve de la Soie)

Laine ou Soie > avec { Coton ou Viscose

Tenue du Coton (ou de la Viscose) → Color. Directs

- Laine ou Soie réservée
Double tenue. { 20% SO_4Na^2 à 10% (5 à 20% de bain ds)
10% savon 10% (5% ds cas: Coton-Soie)
2 à 5% CO_3Na^2 10% (Viscose-Soie)
0,5 phosphatate Na 10%

Laine en 1.
Ponceau; puis
Coton en
Diazot Noir
diss. BH

Tenue de la Laine → Color. Acides

- Coton ou Viscose réservé
Double tenue { 40% SO_4Na^2
3% SO_4H^2

Tenue de la Soie → Color. Acides [ou basiques]

- Coton ou Viscose réservé
Double tenue { 10% savon à 10%
2% CH_3COOH
Soie: en Bleu
ou Vert acide, }
puis coton en Rose diss. sel. eBL

- Laine et Soie
(Double tenue)

- 1) Tenue de la Laine → Col. Acides [orange II violet auquel 4BS] 1 à 2% SO_4H^2 (100%)
(ces colorants réservent la soie assez bien; améliorer par rinçage des sulfonates 2% ou passer ds acétate NH_4^+ % bouillant; ou ds $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$, tiède.)
La soie ainsi réservée peut être teinte (v. ci-après.)
- 2) Tenue de la Soie → Col. Acides [acétone] → 5% CH_3COOH (40%)
ou Col. Basiques → 5% CH_3COOH (froid)

- Coton- ou Viscose- ou Laine ou Soie
et Ray. Acétate -

Tenue de la Ray. Acétate → Col. sp. visol p. Ray. Acétate

- Réserve de l'autre fibre ou Double tenue (dans ce cas t. d'abord la Ray. acétate)

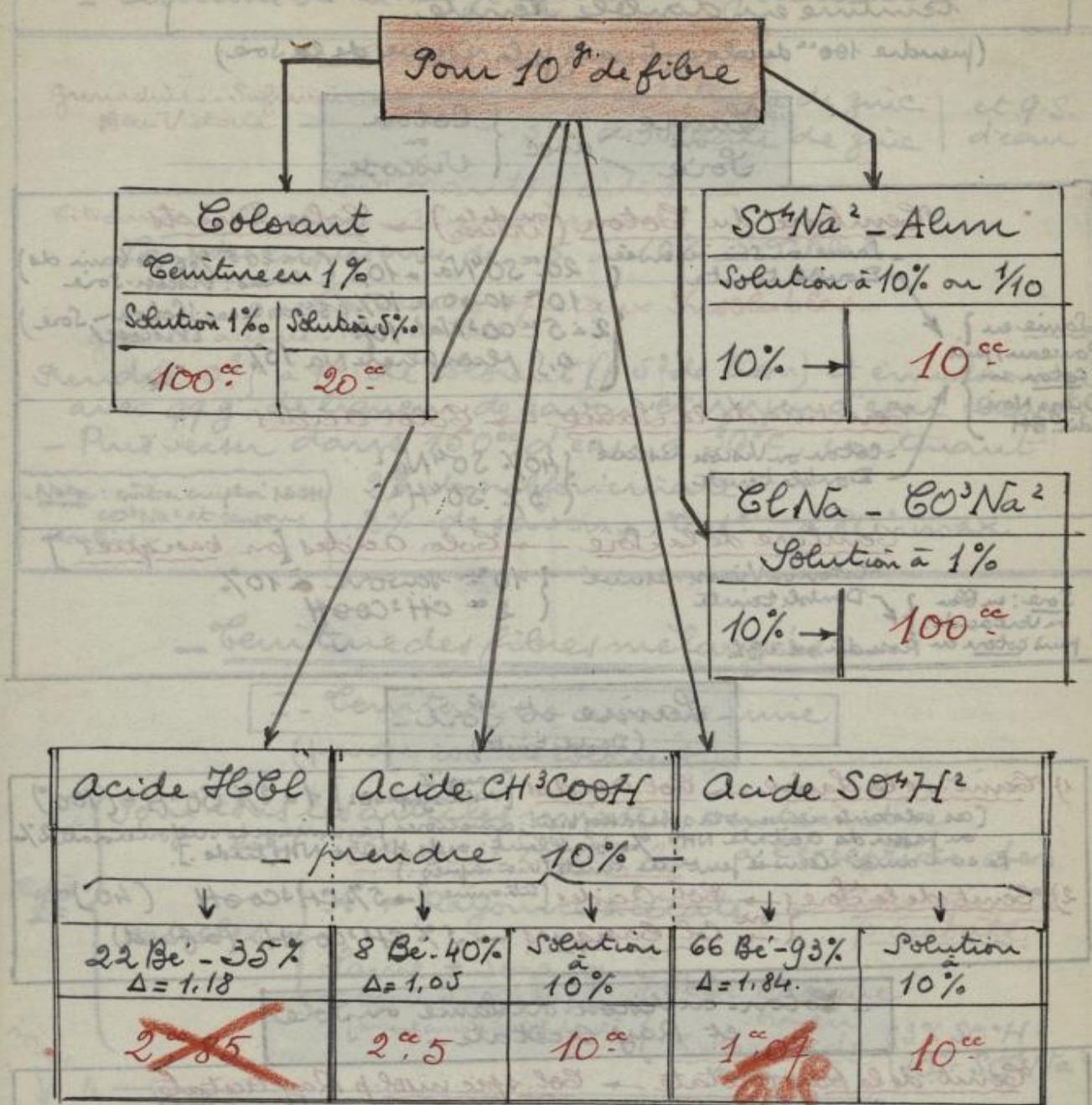
Tenue du Coton ou de la Viscose → Color. Direct

- Réserve de la Ray. Acétate { 10% SO_4Na^2
2% CH_3COOH

Double tenue: Bain unique { Col. sp. p. Acétate
Colo. Direct { 5 à 20% SO_4Na^2 % de bain

Tenue de la Laine ou de la Soie → Col. Acides ou Basiques

- Réserve de l'acétate [sauf ceux rentrant p. Ray. Acétate]
- Double tenue: Bain unique { Col. sp. p. Acétate 2% savon
Colo. Direct { Col. acide 2% CH_3COOH



$$1\% = 0,01 = 1/100$$

$$10\% = 0,1 = 1/10$$

$$1\% = 0,001$$

Pour 10 g :

$$10\% \text{ de } x \text{ à } 10\% = 10$$

$$10\% \text{ de } y \text{ à } 1\% = 100$$

- Teniture { 1°) Préparation des fibres (débouillie)
2°) Préparation du bain de teniture
3°) Teniture
4°) Grattements suivants.

Gériture et Impression du coton

- I - Azoïques insolubles

111

Rouge para-nitramiline

en Gériture :

1^e Foulardage en Naphtol AS:

(ex: Naphtol B)

Foularder le coton dans la solution ci-après (chauffé pour dissoudre) :

Naphtol AS	9 g
Soude 50Bé	15 cc
Sulfoniminate	20 g
Formol 40%	4. cc

Eau (en 9.5 pour total de 1000 cc)

2^e Préparation du bain de diazoïque :

Dissoudre à chaud :

p. nitramiline - 30 g	p. nitramiline - 11 g
Eau bouillante - 120 cc	Eau bouillante - 60 cc
Acide HCl 22Bé - 44 cc	Acide HCl 22Bé - 17 cc

refroidir vers 40° et ajouter :

Eau froide - 100 g
glace pilée - 100 g

glace pilée - 100 g

; puis à la réaction refroidie vers 0° ajouter d'un seul coup, en agitant ;
nitrite de Na - 55 cc

Nitrite de Na - 21 cc

- Brasser, filtrer (glace) et compléter avec de l'eau pour 1000 cc.

- Puis épaissir avec :

Adragante 60 %

3^e Développement -

Plonger le coton naphtolé dans la solution après addit. d'Acétate de Na - 60 %.

Impimer le coton naphtolé avec la solution ; sécher ; puis mixer de l'eau acidulée par HCl ; puis de l'eau pure - on peut aussi laver le fond, par mélange de NaOCl très étendu.

Tous mixer, savonner à froid.

Géritat d'azotaphylamine

(Gériture)

1^e Le coton est foulardé dans un bain de Naphtol AS (à chaud).

2^e Diazoïque :

Dissoudre à chaud :

azotaphylamine - 14.3
Eau bouillante - 300 cc
Acide HCl 22Bé - 15 cc

Refroidir et verser dans

glace pilée 200 g
Acide HCl 20 g

à cette réaction
refroidie vers 0°

310.

CNAM

ajouter peu à peu (agiter) :
Nitrite de Na - 26 cc

Laisser 10' - Filtrer -

3^e Développement : ajouter avant :

Acétate de Na - 30 g.
et compléter à 1 litre

II. Noir d'aniline

- en Cuiture:

- 1^o Noir en un bain :

Foularder pendant $\frac{1}{2}$ h ds :
 68% chlorhydrate d'aniline
 100 cc H₂O.
 puis ajouter (on: 5 g. aniline)
 petit à petit :
 68% Cr²⁺Na²⁻ ds 100 cc d'eau.

(quand on a ajouté la $\frac{1}{2}$ de cette solution
 chauffer progressivement vers 50°)

- après cuiture: rincer, savonner
 bouillant -

- 2^o Noir d'Oxydation -

- Foularder le coton ds :
 10% chlorhydrate d'aniline
 0,5 aniline
 3% chlorate de Na.
 1% Acétate d'alumine
 0,3 - 50% Cu ou CuCl
 100 cc d'eau Cr²⁺Na²⁻ H₂O

- Etendre ensuite ds étuve humide
 à 50° - Vérassage 6 hens -

Oxydation ensuite avec :
 Cr²⁺Na²⁻, 5% H₂O

- 3^o Noir Vapeur -

Foularder le coton dans :
 25% chlorhydrate aniline
 1% aniline
 2% eau -

qui est mélangé aux 2 solutions
 ci-dessous :

16% 2 ferrocyanure	9% chlorate Na
12% eau	2% eau

- Sécher - Vaporiser en M-P.

- Oxyder ds bains de :
 Cr²⁺Na²⁻, 5% H₂O.

- en Impression :

(Machine)

- 1^o Impression en Noir d'aniline -

On imprime sur le coton blanc
 la préparation ci-après :

Epaississant - 50%	mélange avec
Sel d'aniline - 9,4	
Aniline - 0,5	
Chlorate Na - 2,5	
Eau - 1%	Ferrocyanure - 5%
Eau - 10,6	

Sécher - Vaporiser -
 Passer en Cr²⁺Na²⁻, 5% H₂O.

- 2^o Réserves sous Noir d'aniline -

On obtient ces réserves dans l'article
Noir Vapeur en imprimant après
 foulardage des composés réducteurs
 ou alcalinis qui empêchent le Noir
 de se former (Réserve blanche) - Si l'on
 ajoute un colorant résistant à ces
 factifs on a une réserve colorée -

a) - Réserve blanche :

Le tissu est foulardé ds le
 bain pour Noir Vapeur (ci-dessous).

- Imprimer ensuite avec : Sécher
 Acétate Na - 15%
 Bisulfite Na - 13,5
 British gum - 50-
 Eau - 20-

- Sécher - Vaporiser - Oxyder ds
 Cr²⁺Na²⁻, 5% H₂O

b) - Réserve colorée - :

Le tissu est foulardé ds le bain
 pour Noir Vapeur (ci-dessous), add.
 de : 5% tanin 5% H₂O - Sécher.

- Imprimer avec :

Sabarine - 3%	British gum 17,5
Acide CH ₃ COOH - 10	
Eau - 13	
Acétate Na - 20	Camphre - 2,5
Epaississant - 50	Émetique - 3%
	Eau - 27

- Sécher - Vaporiser - Oxyder ds
 solution Cr²⁺Na²⁻, 5% H₂O.

- Teinture et Impression du Coton.

Teinture de la laine -

III. Colorants de cuve.

(Indigo)

Indigo

- en Teinture :

1^o Teinture de la laine. (10³)

Mélanger { 1^o Ecarlate Hémidone gg (1)
en eau
chauffant 30cc eau
à 60° 2cc NaOH, très
b^e dissoudre 1,3g Hydrosulfite Na
et verser dans :
{ 300cc d'eau
1g NH₃
0,1 Hydrosulfite

on tient alors vers 50° pendant 20',
puis ajoute : 10% Sulfate d'NH₄, 10%,
et laisse encore 30'.

- Refroidir, essorer, et oxyder
ensuite de H²O² étendue

- Rincer à l'eau acidulée par
OH₃CO₂H, puis de l'eau pure -

2^o Teinture du coton -

Malaxer ds un mortier { 10³ Indigo 20%
12cc NaOH 40B^e,
, ajouter un peu d'eau, mettre ds
fiole conique en portant à 100°.

- Chauffer vers 80°, retirer, et
ajouter 4g Hydrosulfite Na. Bon
- cher le flacon.

La cuve m^e une fois fumée
verser ds la cuve de teinture
contenant Eau en g.s.
Hydrosulfite 3g.

- Cuire sur chapeau - en
laissant mijoter 30'. Retirer,
laisser à l'air; rincer; savonner
bouillant et sécher.

- en Impression :

(Machine)

du Coton:

Impimer sur le tissu, la préparation ci-après :

2,15 Rongeot NC, dissoins
ds 2,3g eau à 50° C -

- Refroidir et incorporer à l'épau
moussant : { 15g British Gum
15g eau

- Chauffer; refroidir, et ajouter
feu à feu : 53° NaOH 45B^e,
puis enduire tissu.

6,75 Indigo fâte 20%

6g eau

Soit un total général de : 100.

- Laisser sécher -

- Vaporiser en M.P.

- Développer à l'air et lavage
en eau savonneuse.

(1) Ce sont des Indigoïdes dont les leucos sont
assez solubles pour ne nécessiter que très
peu d'alcali

Indigossols

- en Ceniture :

1^e Ceniture de la laine - (10³)

- Préparer le bain suivant:

Violet Indigosol	- 0 ^g 5
5% sulfate d'NH ₄	5 g (à 10%)
Eau	290 g

- Introduire, monter au bouillon en 1/2 h. — Faire bouillir 1/2 h. et égoutter le bain avec CH₃COOH

- Retirer et rincer.

- Développer dans:

1 à 3% sulfocyanure NH ₄ ex: 3 ^{cc} à 10%
1 à 3% bicarbonate → 3 ^{cc} à 10% et Eau en g.s.

en manœuvrant 1/4 heure à 30°C
puis ajouter:

10 g SO₄H² 66Be dans.

1000 cc d'eau. et chauffer 1/4 heure à 80°C.

- Sortir, rincer et ventiler far:

CO₃Na² étendue { 10^{cc} à 10%
do 50^{cc} eau

2^e Ceniture du coton -

- Faîlancer dans le bain ci-dessous:

Indigosol O	- 50 g.
Eau chaude	- 350 g
gomme adh.	- 25 g
Nitrate de Na (actif)	- 8 g
Eau	50

- Sécher et faire fondre pendant 2 secondes ds:

SO₄H² 66Be, 20% H²O (à 20°C)

- Laisser à l'air, immédiatement; laver et neutraliser par

CO₃Na² étendue

- Pour nuance forcée, répéter ces opérations -

- en Imprécation :

(Machine)

la préparation de la machine -

1) 1000 cc d'eau dans la cuve

2) 100 g de gomme dans la cuve

3) 100 g de sucre dans la cuve

4) 100 g de sel dans la cuve

5) 100 g de sucre dans la cuve

6) 100 g de sucre dans la cuve

7) 100 g de sucre dans la cuve

8) 100 g de sucre dans la cuve

9) 100 g de sucre dans la cuve

10) 100 g de sucre dans la cuve

11) 100 g de sucre dans la cuve

12) 100 g de sucre dans la cuve

13) 100 g de sucre dans la cuve

14) 100 g de sucre dans la cuve

15) 100 g de sucre dans la cuve

16) 100 g de sucre dans la cuve

17) 100 g de sucre dans la cuve

18) 100 g de sucre dans la cuve

19) 100 g de sucre dans la cuve

20) 100 g de sucre dans la cuve

21) 100 g de sucre dans la cuve

22) 100 g de sucre dans la cuve

23) 100 g de sucre dans la cuve

24) 100 g de sucre dans la cuve

25) 100 g de sucre dans la cuve

26) 100 g de sucre dans la cuve

27) 100 g de sucre dans la cuve

28) 100 g de sucre dans la cuve

29) 100 g de sucre dans la cuve

30) 100 g de sucre dans la cuve

31) 100 g de sucre dans la cuve

32) 100 g de sucre dans la cuve

33) 100 g de sucre dans la cuve

34) 100 g de sucre dans la cuve

35) 100 g de sucre dans la cuve

36) 100 g de sucre dans la cuve

37) 100 g de sucre dans la cuve

38) 100 g de sucre dans la cuve

39) 100 g de sucre dans la cuve

40) 100 g de sucre dans la cuve

41) 100 g de sucre dans la cuve

42) 100 g de sucre dans la cuve

43) 100 g de sucre dans la cuve

44) 100 g de sucre dans la cuve

45) 100 g de sucre dans la cuve

46) 100 g de sucre dans la cuve

47) 100 g de sucre dans la cuve

48) 100 g de sucre dans la cuve

49) 100 g de sucre dans la cuve

50) 100 g de sucre dans la cuve

51) 100 g de sucre dans la cuve

52) 100 g de sucre dans la cuve

53) 100 g de sucre dans la cuve

54) 100 g de sucre dans la cuve

55) 100 g de sucre dans la cuve

56) 100 g de sucre dans la cuve

57) 100 g de sucre dans la cuve

58) 100 g de sucre dans la cuve

59) 100 g de sucre dans la cuve

60) 100 g de sucre dans la cuve

61) 100 g de sucre dans la cuve

62) 100 g de sucre dans la cuve

63) 100 g de sucre dans la cuve

64) 100 g de sucre dans la cuve

65) 100 g de sucre dans la cuve

66) 100 g de sucre dans la cuve

67) 100 g de sucre dans la cuve

68) 100 g de sucre dans la cuve

69) 100 g de sucre dans la cuve

70) 100 g de sucre dans la cuve

71) 100 g de sucre dans la cuve

72) 100 g de sucre dans la cuve

73) 100 g de sucre dans la cuve

74) 100 g de sucre dans la cuve

75) 100 g de sucre dans la cuve

76) 100 g de sucre dans la cuve

77) 100 g de sucre dans la cuve

78) 100 g de sucre dans la cuve

79) 100 g de sucre dans la cuve

80) 100 g de sucre dans la cuve

81) 100 g de sucre dans la cuve

82) 100 g de sucre dans la cuve

83) 100 g de sucre dans la cuve

84) 100 g de sucre dans la cuve

85) 100 g de sucre dans la cuve

86) 100 g de sucre dans la cuve

87) 100 g de sucre dans la cuve

88) 100 g de sucre dans la cuve

89) 100 g de sucre dans la cuve

90) 100 g de sucre dans la cuve

91) 100 g de sucre dans la cuve

92) 100 g de sucre dans la cuve

93) 100 g de sucre dans la cuve

94) 100 g de sucre dans la cuve

95) 100 g de sucre dans la cuve

96) 100 g de sucre dans la cuve

97) 100 g de sucre dans la cuve

98) 100 g de sucre dans la cuve

99) 100 g de sucre dans la cuve

100) 100 g de sucre dans la cuve

- du Coton :

- Imprunter sur le tissu avec:

Indigosol O	- 5 g
Eau	3 g
gomme	60 g.

- Sécher -

- Développer dans la solution ci-après:

Chlorure ferrique	- 20 à 40 g.
Acide HCl	
ou SO ₄ H ²	- 10 g

Eau

Nac

1000 g.

- Retirer ensuite et laver

complètement -

- On peut au besoin, blanchir

les fonds par un acidage

et un rinçage.

Indigo

Rongeages

Indigossol

(Effets blancs ou colorés -) (Impres. à la planche)

En imprimant sur le tissu teint en Indigo ou en Indigossol, des produits détruisant la tanure, on obtient un effet blanc; en ajoutant à ces produits, un colorant qui leur résiste, on obtient un effet coloré (ou le résultat par l'antioxydant tannin acétique)

— 1^o Rongeant au bichromate —⁽¹⁾

— Le tissu de coton est d'abord teint en Indigo ou en Indigossol (v. ci-avant) et séché.

— On imprime avec → { Bichromate Na — 18^g
Eau chaude — 27.6
Co³Na² (crist.) — 6.4 } 100
Amidon grille — 28-
Eau — 20

— Après impression, on séche et décolore en passant, dans un bain à 60°C de → { acide SO₄H₂ — 60^g
acide oxalique — 20^g } 1000
Eau — 920

— Laver et savonner au besoin.

— 2^o Rongeant au chlorate —⁽¹⁾

— Le tissu de coton est d'abord teint en Indigo ou Indigossol

— On imprime avec:

chauffer { Épaississant — 25^g
Chlorate Na — 20 { — et ajouter → { Furoyanne de K — 5^g
Kaolin — 20 acide citrique — 10
Eau — 20 Épaississant — 20.

— Sécher - Vaporiser, puis passer dans un bain de: { NaOH 40% — 5 à 10^{cc}
Eau — 1000^{cc} } à 50°C

— 3^o Rongeant réducteur —

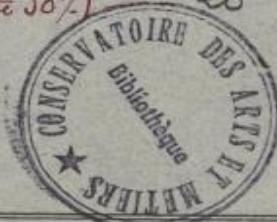
— Le tissu de coton est d'abord teint en Indigo ou Indigossol. On réduit l'Indigo à l'état de leuco-diméthoxyde avec un produit spécial : le leucotrope W ; le leuco est combiné de telle sorte qu'il ne peut se réoxyder.

— Imprimer avec: → { Épaississant — 46^g
Rongol NC — 20
Leucotrope W⁽²⁾ — 10
Anthraquinone (fate 30%) — 4
Oxyde de zinc (fate 50%) — 20

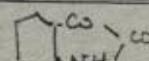
— Sécher - Vaporiser -

— Passer en silicate de Na 1 à 2%

— Laver et sécher -



(1) Rongeant oxydant réduit l'Indigo à l'état d'isatine facilement éliminée par lavage



(2) Chlorure de diméthylbenzylammonium sulfure

(*extinct or rare*) (*- దొరుకున్న అంతర్జాతి ప్రాణీలు*)

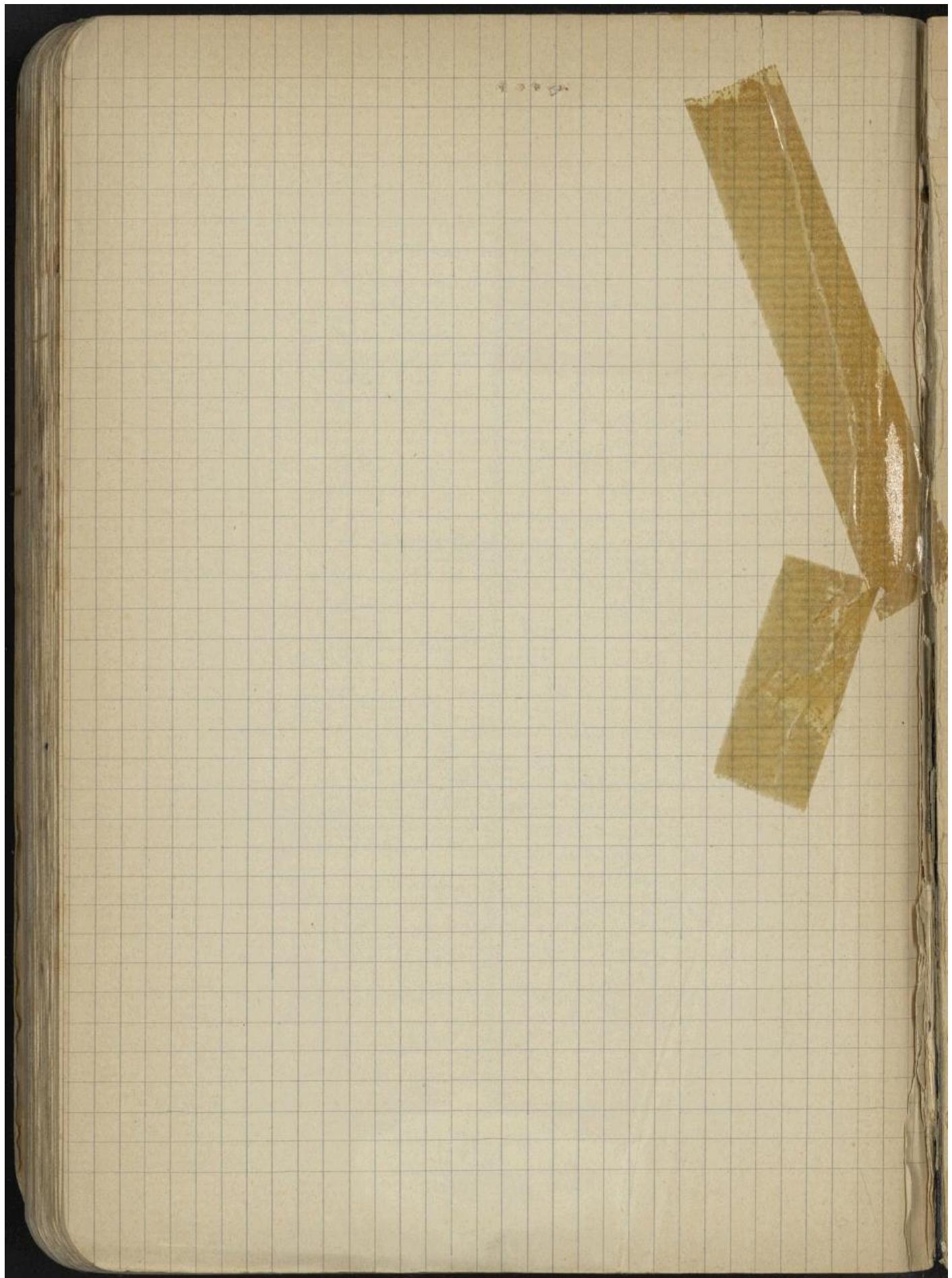
East - downward movement -

- Introduces objects into liquid to see what happens
 bouillon de poisson
 bouillon de légumes
 bouillon de viande
 bouillon de légumes et de viande
 bouillon de légumes et de fruits
 bouillon de légumes et de fruits et de viande
 bouillon de légumes et de fruits et de viande et de poisson
 bouillon de légumes et de fruits et de viande et de poisson et de poisson

Explanations of the above terms







Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

Chimie Tinctoriale 2^e année.

113

Samedi 27 mai 1961

C.N.A.M. de 14 h à 17 h (on commence à 14^h30)

3 questions obligatoires pour tous les candidats.

F 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 oxy cellulose ?.

II Fibres artificielles protéïniques.

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 120 du collégue) \Rightarrow 12

113

2^e finition ou on a demandé :

xanthate de cellulose

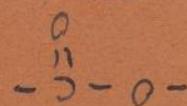
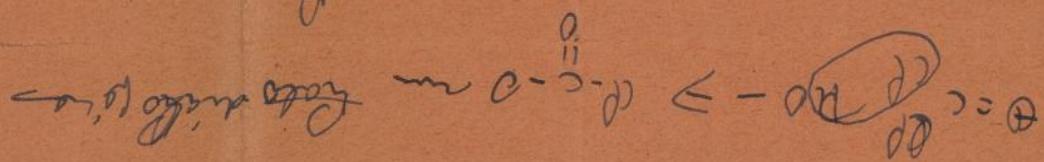
rayonne viscole

nylon 6-6

Impression directe sur le tissu

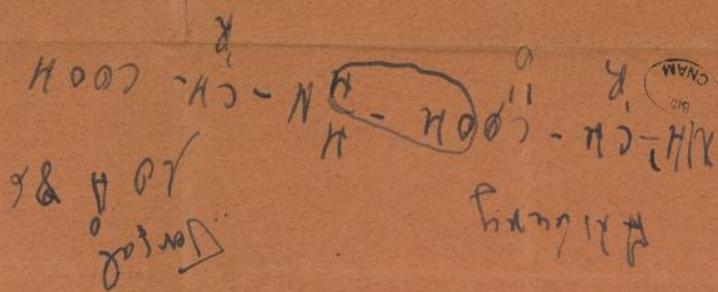
CH₃CO-COOCH₃ + CH₃CO-CH₂-CH₂-OH →

R-



→ dégradation de cellulose d'acide

→ dégradation de cellulose d'acide



CH₃CO-OH
Geluval

Geluval

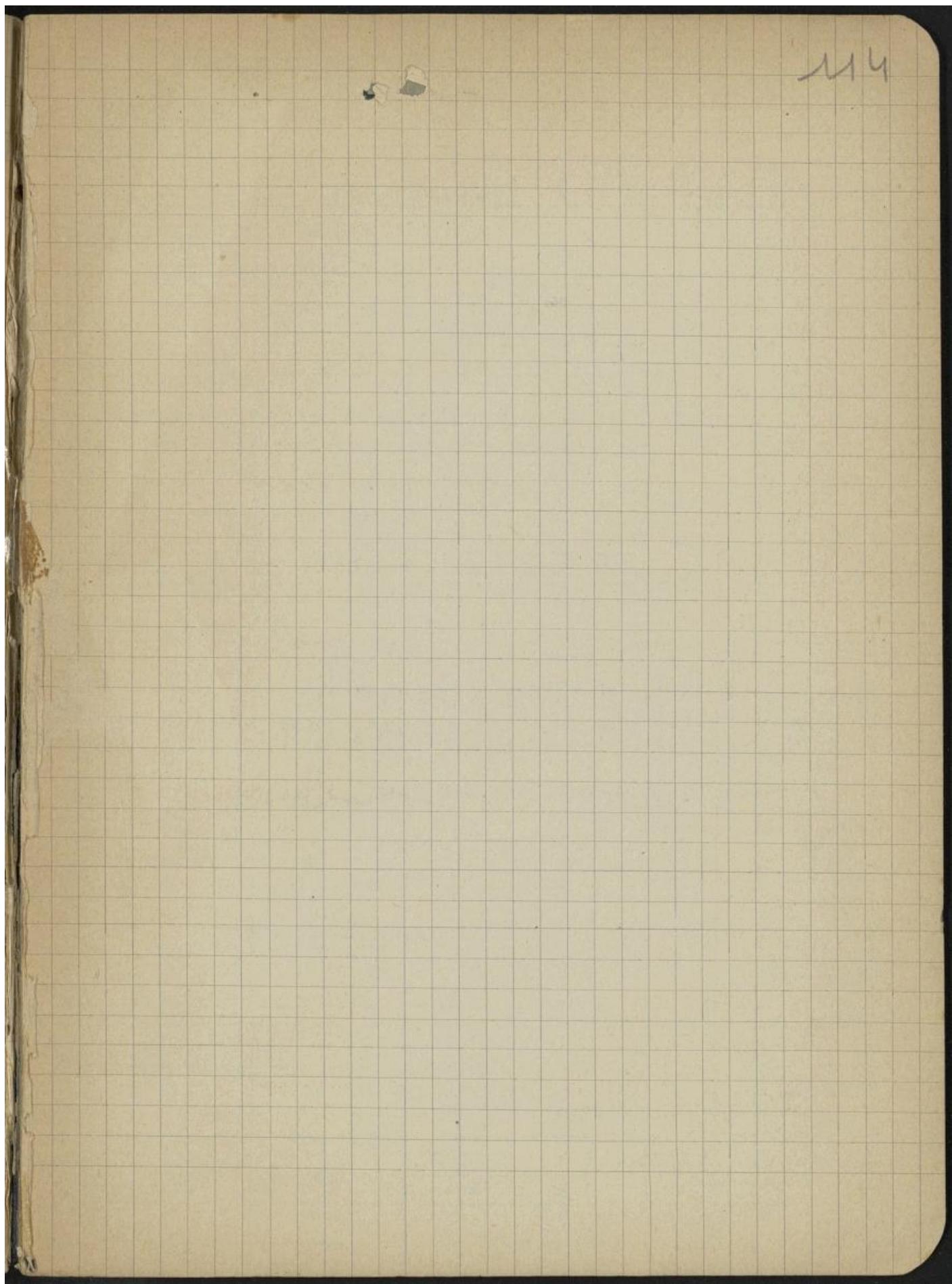
Zellwolle

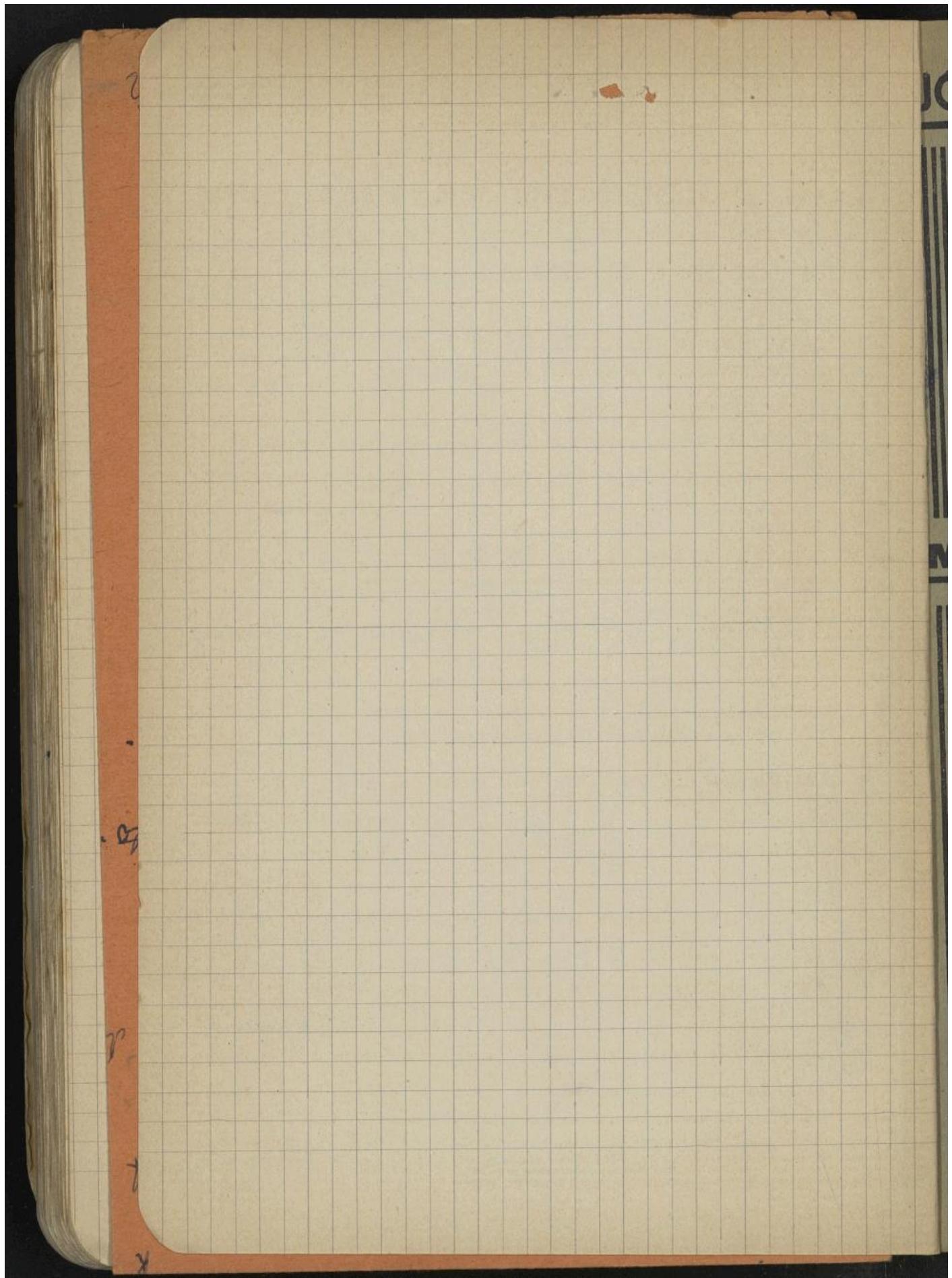
laufluor

Foluval

Solva

acide d'acide.





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 ILLUSTRE 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 ILLUSTRES (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.**

Envoy gratuit du SUPERBE CATALOGUE ILLUSTRE N° 12

Demandez ces Volumes à
VOTRE LIBRAIRE
ou à Fernand NATHAN
18, Rue Monsieur-le-Prince - PARIS, VI^e



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.

