

MANUELS DE LABORATOIRES  
POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET SIMILAIRES

---

N° 25

Manuel de Laboratoire  
pour  
l'Industrie  
des  
Vernis et Couleurs

PAR

D<sup>r</sup> Hans Wolff  
BERLIN

*Traduit de l'allemand*

par

Ad. Jouve

*Ingénieur Conseil*

*Ancien préparateur de chimie à l'École Polytechnique*

*Avec 17 figures dans le texte*

PARIS & LIÈGE  
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER

PARIS, 15, Rue des Saints-Pères, 15

LIÈGE, 8, Rue des Dominicains, 8

1926

Tous droits réservés

**MANUELS DE LABORATOIRES**  
**POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET SIMILAIRES**

**Volumes parus :**

N° 1

**M. ORTHEY. — Manuel du chimiste métallurgiste.**

Manuel de laboratoire pour le chimiste métallurgiste de l'industrie du fer, Minerais, fer et acier, scories, fondants basiques, fondants acides et produits réfractaires, charbons et cokes, gaz, par Max ORTHEY, traduit de l'allemand par Ad. JOUVE, ingénieur conseil, ancien préparateur de chimie à l'École Polytechnique. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte. . . . . 6 fr.

N° 2

**H. NISSENSON et W. POHL. — Manuel du chimiste métallurgiste.**

Manuel du chimiste métallurgiste pour l'industrie des métaux autres que le fer, par H. NISSENSON, ingénieur, diplômé et W. POHL, docteur ès-sciences, traduit de l'allemand par A. JOUVE, ingénieur conseil, ancien préparateur de chimie à l'École polytechnique, directeur de la Revue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie. 1 volume in-8° . . . . . 9 fr.

N° 3

**O. SIMON. — Industrie des Parfums.**

Manuel de Laboratoire pour l'Industrie des parfums. *Méthodes générales de recherches*: méthodes physiques, méthodes chimiques, analyse d'une huile essentielle, recherches des falsifications. *Méthodes particulières d'analyse et données sur les principaux parfums*. Huiles essentielles, composés chimiques naturels ou synthétiques, baumes et résines. Produits animaux, par le D<sup>r</sup> O. SIMON, chimiste de la maison Schimmel et C<sup>o</sup>, à Miltitz, près Leipzig, traduit sur la deuxième édition allemande, par Ad. JOUVE, ingénieur-conseil, ancien préparateur de chimie à l'École Polytechnique. 1 volume in-8° avec 5 figures dans le texte. Broché. . . . . 1 fr.

N° 4

**F. ERBAN. — Teinturerie et Impression.**

Manuel de Laboratoire pour la Teinturerie et l'Impression. *Les laboratoires en teinturerie et impression*. Rôle de ces laboratoires. Installation. Personnel auxiliaire. Tenue des livres. Laboratoires des fabriques de papiers, vernis, etc... *Les laboratoires de teinturerie et les teintureries d'essais des fabriques de matières colorantes*. Développement, la teinturerie d'application, la teinturerie scientifique de recherches. Examen des branches spéciales. *Conditions d'avancement et avenir des chimistes de teintureries et des coloristes*, par Franz ERBAN, ingénieur chimiste, traduit de l'allemand, par Ad. JOUVE, ingénieur conseil, ancien préparateur de chimie à l'École Polytechnique. Un volume in-8° de 120 pages. Broché. . . . . 14 fr.

N° 5

**R. KISSLING. — Industrie du pétrole.**

Manuel de laboratoire pour l'industrie du pétrole, les procédés analytiques principaux. Analyse du pétrole et de ses dérivés. Les analyses de contrôle de fabrication. L'analyse des produits accessoires, par Richard KISSLING, traduit de l'allemand par Ad. JOUVE, ingénieur conseil, ancien préparateur de chimie à l'École Polytechnique. Un volume in-8° de 87 pages. Broché. . . . . 9 fr.

N° 25

**H. WOLFF. — Vernis et Couleurs.**

Manuel de laboratoire pour l'industrie des vernis et couleurs. *Méthodes générales physiques et chimiques*. Les résines et asphaltés principaux employés dans l'industrie des vernis. Huiles et vernis gras. Analyse et essai des siccatifs. Les principaux dissolvants. *Méthodes de dosages inorganiques*. *Méthodes générales d'analyse*. Analyse des couleurs. Analyse des vernis. Essai technique des peintures. Essai des laques, par le D<sup>r</sup> HANS WOLFF. Traduit de l'allemand par Ad. JOUVE, ingénieur-conseil, ancien préparateur de chimie à l'École Polytechnique. 1 volume in-8° avec 17 figures dans le texte et 12 tableaux. Broché. . . . . 1 fr.

*Les prix ci-dessus ne sont donnés qu'à titre indicatif et sans engagement de la part de l'éditeur.*

# Table des Matières

	Pages.
PRÉFACE . . . . .	IV
I. — MÉTHODES GÉNÉRALES . . . . .	1
A. — MÉTHODES PHYSIQUES . . . . .	1
Densité ; Indice de réfraction ; Viscosité ; Point de fusion et Point de ramollissement ; Méthodes de distillation.	
B. — MÉTHODES CHIMIQUES. . . . .	11
Indices d'acidité et de saponification ; Indice d'iode ; Dosage des insaponifiables ; Dosage de l'eau dans les huiles et résines ; Dosages colorimétriques.	
II. — LES RÉSINES ET ASPHALTES PRINCIPAUX EMPLOYÉS DANS L'INDUSTRIE DES VERNIS. . . . .	21
Colophane ; Résine durcie et éthers résineux ; Térébenthine ; Copals ; Dammar ; Sandaraque, Acaroïde ; Benjoin ; Mastic ; Elémi ; Gomme-laque ; Asphaltes et brais ; Résines coumaroniques ; Résines phénoliques.	
III. — HUILES ET VERNIS GRAS . . . . .	47
Huile de lin ; Huile de bois ; Vernis gras ; Huiles cuites.	
IV. — ANALYSE ET ESSAI DES SICCATIFS. . . . .	62
V. — LES PRINCIPAUX DISSOLVANTS. . . . .	65
Éther ; Alcool ; Huile de fusel ; Acétate d'amyle ; Acétone ; Huiles d'acétone ; Méthyléthylcétone ; Méthylène ; Éther acétique ; Essence de pétrole ; Types de benzols ; Essence de térébenthine ; Huile de pin ; Décaline, tétraline ; Hydrocarbures chlorés.	

	Pages.
VI. — MÉTHODES DE DOSAGES INORGANIQUES. . . . .	82
A. — MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE. . . . .	82
Dosage du plomb ; Dosage du chrome ; Fer ;	
Dosage de la chaux ; du manganèse ; du cobalt ;	
du zinc.	
B. — ANALYSE DES COULEURS . . . . .	89
Blanc de plomb ; Minium ; Chromate de plomb ;	
Craie ; Rouge d'Angleterre, ocre, etc... ; Litho-	
pône ; Blanc de zinc et oxyde de zinc ; Chromate	
de zinc.	
VII. — ANALYSE DES VERNIS. . . . .	96
A. — ANALYSE DU DISSOLVANT. . . . .	96
1° Analyse du dissolvant de vernis à l'huile . . . . .	96
2° Analyse du dissolvant d'un vernis volatil. . . . .	100
B. — ANALYSE DU VERNIS PROPREMENT DIT. . . . .	104
1° Vernis à l'alcool. . . . .	104
2° Vernis à l'huile. . . . .	111
C. — ANALYSE DES VERNIS ZAPON. . . . .	121
1° Dissolvant. . . . .	121
2° Vernis. . . . .	122
D. — ANALYSE DES COULEURS À L'HUILE ET DES COULEURS	
À VERNIS. . . . .	124
VIII. — L'ESSAI TECHNIQUE DES PEINTURES. . . . .	127
A. — LA PEINTURE EN ELLE-MÊME. . . . .	128
Couleur ; Limpidité, consistance, odeur.	
B. — APPLICATION ET SÉCHAGE. . . . .	129
Facilité d'emploi. Séchage. . . . .	129
C. — PROPRIÉTÉS DE LA COUCHE. . . . .	130
Éclat, opacité ; Élasticité ; Frottement ; Essai	
de dureté.	
D. — ESSAIS AUX INTEMPÉRIES ET PROTECTION CONTRE	
LA ROUILLE. . . . .	135
Généralités ; Exécution ; Atmosphère artificielle.	
IX. — ESSAI DES LAQUES. . . . .	141

## TABLE DES MATIÈRES

III

Pages

## TABLES :

1. Table de solubilité des résines . . . . .	143
2. Caractéristiques des résines . . . . .	144
3. Caractéristiques de quelques huiles . . . . .	144
4. Table des principaux dissolvants . . . . .	145
5. Essai de Dieterich à la dracorubine . . . . .	146
6. Table pour l'analyse des vernis à l'huile . . . . .	147
7. Table de richesses alcooliques . . . . .	148
8. Corrections des thermomètres . . . . .	149
9. Correspondance des degrés du butyroré- fractomètre avec les indices de réfrac- tion . . . . .	149
10. Correspondance des densités . . . . .	150
11. Quelques poids atomiques et moléculaires . . . . .	150
12. Réactions de quelques matières colorantes . . . . .	151
APPENDICE . . . . .	153
TABLE DES NOMS D'AUTEURS . . . . .	155
TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES . . . . .	157

Manuel de Laboratoire  
pour  
l'Industrie  
des  
Vernis et Couleurs



## Préface

---

La chimie des vernis, même au point de vue purement analytique, embrasse tant de parties de la chimie qu'une étude complète dépasserait de beaucoup le cadre d'un « Manuel de Laboratoire ». On a, en effet, à considérer entre autres les analyses de résines, d'huiles, de solvants, de vernis gras, de siccatifs et de vernis, ainsi que celles des matières colorantes minérales et organiques, etc...

L'Auteur a cherché, parmi les données existantes, à choisir celles que sa longue expérience dans cette branche lui a montrées comme étant de l'usage de plus fréquent. Il a, autant que possible, choisi des méthodes qui puissent s'employer même dans les petits laboratoires, sans nécessiter un grand appareillage. D'une façon générale, on n'a donné qu'une méthode, qui permette, avec le maximum de commodité, d'obtenir des résultats suffisamment précis. On ne s'est écarté de ce principe que lorsqu'il y avait lieu, à côté d'une « méthode rapide », de donner une méthode précise.

On suppose au lecteur la connaissance générale de l'analyse et de la chimie. Les explications théoriques sont évitées, pour ne pas grossir démesurément l'ouvrage, qui n'est pas du tout un « Traité ». On n'a donné que çà et là quelques indications. La réflexion personnelle n'est jamais épargnée au chimiste en vernis, s'il veut arriver, par le plus court chemin, à la solution des problèmes qui se posent à lui.

Particulièrement difficile était la création d'une marche systématique de l'analyse des vernis ainsi que le choix des méthodes d'essais de ces produits et des peintures. Quand l'Auteur a donné ici la préférence à ses propres méthodes, il n'a pas agi par amour-propre, mais parce que ces méthodes sont exécutables par des moyens simples, qu'un chimiste exercé pourra, en cas de besoin, réaliser lui-même. Il se passera encore bien du temps jusqu'à l'établissement de méthodes

d'essai « normales », correspondant aux multiples emplois divers des vernis et des couleurs.

L'Auteur verra ses désirs satisfaits si ce petit ouvrage peut faciliter à ses collègues de l'industrie et des laboratoires de recherches leur difficile travail. Il sera toujours reconnaissant des critiques utiles.

Début 1924.

D<sup>r</sup> Hans WOLFF

# I - Méthodes Générales

---

## A - Méthodes physiques

---

### Densité.

La détermination de la densité peut être ici supposée connue (1). Il faut toutefois rappeler ce principe fondamental que dans toute détermination de densité, il faut mentionner la température à laquelle elle a été faite, ainsi que l'unité choisie (eau à 0°, à 4°, à 15° ou à 20°). En outre, il faut spécifier si le calcul a été rapporté ou non au vide.

Comme ici, ce calcul n'a été que rarement fait (comme dans la plupart des déterminations industrielles), en l'absence d'indication contraire, les valeurs données ne se rapporteront pas au vide.

On représentera donc par :

$d_{15/4}$ , la densité à 15° rapportée à l'eau à 4° prise comme unité, et dans l'air.

$d_{15/4} (760)$  aura la même signification.

$d_{15/4} (0)$ , représente la densité à 15° rapportée à l'eau à 4° prise comme unité, et dans le vide.

$d_{15/15}$ , la densité à 15° rapportée à l'eau à 15°, et ainsi de suite.

Tandis que, pour les déterminations de richesses alcooliques, on prend la densité  $d_{15/15}$  dans l'air, il est préférable, par ailleurs, d'adopter la température normale de 20°.

Les indications de densités non accompagnées des spécifications nécessaires, restent indéterminées et sans valeur.

Pour la détermination des densités, on doit recommander avant tout le *picnomètre*, qui ne se trouve jamais en défaut. Lorsqu'on utilise un aréomètre, il faut toujours se rappeler que ses indications n'ont de

---

(1) On trouvera des indications très complètes dans l'ouvrage de SHELIGMANN-ZIEKE, 3<sup>e</sup> édit. (Édition Union, Berlin).

valeur que pour les liquides pour lesquels il a été étalonné. Ainsi, un *alcoomètre* donnerait dans du *pétrole* des indications inexactes. Les aréomètres sans spécification ne peuvent donner que des résultats grossiers, car il peut se produire des variations atteignant la troisième décimale.

La température doit être réglée avec soin dans les déterminations de densité. Dans bien des cas, on peut opérer à une température quelconque et appliquer un coefficient de correction calculé une fois pour toutes.

Pour les huiles, par exemple, la correction à appliquer est de 0,00067 par degré. On trouvera dans la table IV, les coefficients de correction s'appliquant aux dissolvants les plus courants.

Pour les *matières solides*, il faut distinguer le poids spécifique (1) et le poids contenu dans un certain volume (poids des poudres, des matières tassées). Cette dernière donnée n'est pas une constante spécifique d'une substance, mais une variable dépendant de la grosseur des grains, de la hauteur de tassement... Il n'y a pas de méthode générale. Le meilleur moyen pour effectuer cette détermination est de verser librement 100 gr. de matière dans une éprouvette graduée, sans remuer celle-ci. On lit alors le volume ; 100/volume représente alors la valeur cherchée, pour la matière non tassée. On la tasse ensuite en frappant l'éprouvette sur une surface molle, jusqu'à ce que le volume ne varie plus sensiblement. On aura alors la nouvelle valeur 100/volume se rapportant à la matière tassée.

### Indice de réfraction.

L'indice de réfraction est une des données les plus précieuses pour l'examen des huiles et des dissolvants. On peut souvent, au sens strict du mot, déceler d'un coup d'œil une falsification à l'aide de l'indice de réfraction, ou obtenir des points de repère précieux pour déterminer la composition d'un mélange.

Les appareils employés ne seront pas décrits plus amplement ici.

(1) On trouve le poids spécifique en pesant un poids  $g$  de matière dans un picnomètre dont la contenance en eau est connue et =  $W$  gr. On remplit alors le picnomètre d'eau, ou d'un autre liquide de densité connue  $d$ , qui ne dissout pas la substance examinée. On pèse de nouveau après avoir soigneusement éliminé les bulles d'air. Si le poids du contenu est maintenant  $G$ , on a pour le poids spécifique cherché

$$P.S. = \frac{g}{W \times d + g - G}$$

Pour plus de détails, voir le volume XIV de la présente collection : « Les graisses, huiles et cires », du Professeur MARCUSSON. Le simple maniement des appareils est très facile, et les notices qui les accompagnent permettent de s'en assimiler facilement l'usage.

Il faut recommander avant tout le réfractomètre d'après ABBE, de ZEISS à Iéna, qui, outre l'indice de réfraction, permet aussi de mesurer la *dispersion*. L'étendue de l'échelle permet de mesurer les indices compris entre 1,3 et 1,7, ce qui suffit à tous les cas.

Le « butyroréfractomètre » de ZEISS, d'un emploi encore plus simple, a son emploi limité aux valeurs extrêmes 1,400 et 1,492. En outre, la mesure de la dispersion n'est possible avec cet appareil que d'une façon un peu compliquée, par l'emploi de lumières de couleurs différentes.

On peut élargir le domaine d'emploi du butyroréfractomètre en effectuant la mesure non sur la substance examinée, mais sur un mélange de celle-ci avec une autre, dont la présence ramène l'indice du mélange à une valeur comprise dans les limites voulues (par exemple du pétrole lourd sera ajouté à une substance très réfringente, du xylol à une trop peu réfringente).

L'indice de réfraction de la substance examinée est alors :

$$1 + \frac{100}{\nu} \left( n - n_1 + \frac{\nu}{100} (n_1 - n) \right),$$

où  $n$  est l'indice du mélange,  $n_1$  celui du pétrole, etc., ajouté, et  $\nu$  la teneur du mélange en matière essayée, exprimée en volume pour cent.

*La formule ne peut pas être appliquée dans les cas où le mélange est accompagné d'une contraction notable.*

Il faut encore noter que l'indice de réfraction est fonction de la longueur d'onde de la lumière monochromatique employée, ainsi que de la température. Il faudra donc indiquer ces deux données ; les indices de réfraction sont généralement donnés pour la lumière du sodium ( $n_D$ ). On recommande d'adopter 20° comme température normale d'observation. Pour les substances qui sont solides ou incomplètement liquides à cette température, on opérera à 40°, à 60° et voire même plus haut. La température doit également être indiquée ; on écrira par exemple :  $n_{D20}$ .

La dispersion est mesurée, dans le réfractomètre d'ABBE entre les

lumières des raies F et D (raies solaires de FRAUNHOFER), on mesure donc  $n_F - n_D$ .

Au lieu de faire l'observation à la température normale (20°), il est souvent plus simple de la faire à deux températures voisines de celle-ci, et de calculer, à l'aide des valeurs trouvées, la valeur de  $n$  pour la température normale. Si  $N$  et  $T$ ,  $n$  et  $t$ ,  $n_1$  et  $t_1$  représentent les indices et les températures correspondantes, on aura la relation :

$$N = n + (T - t_1) \frac{n_1 - n}{t - t_1}$$

Pour les substances dont la variation d'indice en fonction de la température est connue, il suffira de faire *une* seule mesure au voisinage de la « température normale », et d'appliquer la correction correspondante, par addition si la température de lecture est inférieure à la température normale, et par soustraction si elle lui est supérieure.

La correction, pour les huiles que nous aurons à considérer, peut être prise égale à 0,0036 ; pour les dissolvants, voir table 4.

### Viscosité.

Pour déterminer la viscosité des vernis, qui est à peu près la seule que nous ayons à envisager, le viscosimètre d'ENGLER, employé pour les huiles de graissage, ne peut convenir que pour des produits relativement fluides. Les viscosimètres à chute de bille conviennent au contraire dans tous les cas. Nous allons décrire deux de ces appareils.

1° *Viscosimètre à chute de bille* du D<sup>r</sup> R. FISCHER (Constructeur : Fr. HUGERSHOFF, Leipzig).

Cet appareil est formé d'un tube de verre entouré d'un manchon de verre à la façon d'un réfrigérant de Liebig. A la partie inférieure du tube intérieur est rodé un petit tube plus étroit, muni d'un robinet, et dont l'extrémité supérieure marque la fin de la chute de la bille. Un fil à plomb fixé au manchon extérieur permet de disposer l'appareil suivant la verticale, et deux thermomètres donnent les températures dans le manchon et dans le tube intérieur (fig. 1).

Pour faire une détermination, on remplit complètement le tube intérieur de la matière essayée, puis on équilibre bien les températures.

On laisse alors tomber dans le tube intérieur (sans lui communiquer d'accélération) une bille de laiton ou d'aluminium, qui accompagne l'appareil. On mesure à l'aide d'un chronomètre le temps qui s'écoule entre le lâcher de la bille et son arrivée au contact du tube inférieur mentionné ci-dessus.

Dans les liquides foncés, il est difficile d'observer la fin de la chute. Dans ce cas, on disposera une canalisation électrique telle que l'arrivée de la bille ferme le contact. L'allumage d'une lampe, placée sur cette canalisation, indiquera la fin de la chute.

FISCHER recommande comme unité le temps de chute de la même bille dans la glycérine pure à 28° Baumé, à la température de 58° C.

2° *Viscosimètre à chute de bille,*  
de WOLFF et IRINEU.

Il s'agit ici d'un instrument extrêmement simple, qu'il est facile de construire soi-même, et qui est néanmoins très suffisant pour les déterminations courantes. Dans un tube de verre d'un diamètre intérieur de 12 à 13 mm., on coupe des morceaux de 26 cm. de long, sur lesquels on trace trois traits situés respectivement à 0,5 cm., 7,5 cm. et 22,5 cm. de l'une des extrémités. L'autre extrémité est fermée par un bouchon. On monte l'extrémité ouverte dans un fort bouchon percé, de sorte que le tube, rempli du liquide examiné, flotte verticalement dans le vase destiné à assurer la température voulue. Comme mobile, on prendra une goutte de verre obtenue par fusion d'un tube (voir fig. 2). Au moyen d'une pince, pour éviter l'échauffement que produirait la main, on introduit, la pointe en haut, cette goutte de verre dans le liquide, qui remplit le tube jusqu'au der-

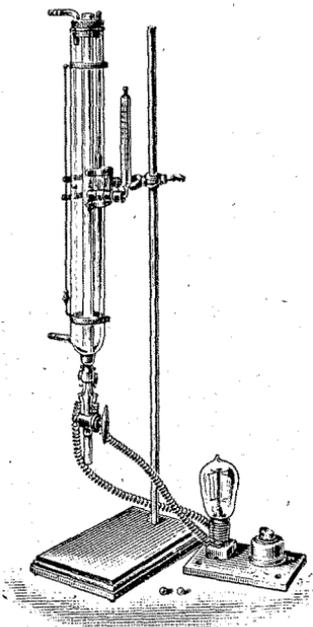


FIG. 1.

nier trait. On observe alors le temps qui s'écoule entre les passages du mobile devant les deux traits suivants. Pour obtenir des valeurs comparables avec des mobiles différents, on rapportera les temps observés au temps de chute de la même goutte de



FIG. 2.

verre dans une glycérine déterminée (par exemple à 93,7 %). Ou mieux, ce qui permet une vérification rapide, dans une glycérine présentant un indice de réfraction déterminé (par exemple  $n_{D20} = 1,46645$ ). Avec les vernis dont la densité est supérieure à 1, on fixe au bouchon support deux petits crochets de fil de fer, qui permettront de suspendre le tube dans la cuve à température constante.

En préparant un nombre suffisant de tubes, on pourra effectuer rapidement un grand nombre de déterminations, sans avoir à perdre chaque fois le temps nécessaire au nettoyage du tube. En donnant à la goutte de verre des dimensions appropriées, on pourra, avec des liquides de viscosités différentes, amener la durée de la chute à ne pas être démesurée. Plus, à poids égal, une goutte sera petite (espace vide plus petit), plus elle tombera vite. Pour les huiles et vernis très visqueux, on pourra alourdir la goutte de verre en y enrobant un petit fragment de métal.

### Point de fusion et point de ramollissement.

On supposera connue la méthode de détermination des points de fusion. Elle ne joue pas d'ailleurs ici un rôle bien important, sauf dans quelques cas, notamment dans l'analyse des vernis. Il en est de même pour la détermination des points de solidification. On peut se reporter pour ces questions à l'ouvrage de MARCUSSON (vol. XIV de la présente collection). Nous dirons au contraire quelques mots de la détermination du *point de ramollissement* et du *point de goutte*, importante dans l'essai des brais, poix et asphaltes. Cette détermination est surtout recommandable pour les substances n'ayant pas de point de fusion net, comme c'est le cas, par exemple, pour la plupart des résines. Les points de fusion des résines que l'on trouve dans les ouvrages, sont peu concordants, et ne sauraient l'être, car chaque observateur pourra considérer comme « point de fusion » un état de ramollissement diffé-

rent. Même les indications telles que point de fusion « inférieur » et « supérieur » (commencement du ramollissement et fusion complète), ne sont pas exemptes de ces critiques. Seules des méthodes parfaitement définies, comme les suivantes, peuvent donner des résultats comparables.

#### 1° Point de ramollissement d'après Krämer-Sarnow.

Dans un petit tube de verre coupé bien droit, ayant 10 cm. de long et 6 à 7 mm. de diamètre intérieur, on introduit une baguette de verre le remplissant bien, de façon à laisser à l'extrémité un espace vide de 5 mm. de long (voir fig. 3). Dans cet espace, on coule goutte à goutte la substance fondue avec soin et sans surchauffe, jusqu'à ce qu'elle forme un ménisque convexe. On coupe celui-ci à ras après refroidissement. On enlève alors la baguette de verre, redresse le tube, la partie libre en haut, et sur la couche de matière, de 5 mm. d'épaisseur, on verse exactement 5 gr. de mercure. Le tube ainsi garni est introduit dans un tube plus large, fermé par le bas, placé dans un bécber plein d'eau. A côté du petit tube contenant la matière et le mercure, on fixe un thermomètre dont le réservoir soit au niveau de la couche de matière examinée. On chauffe alors l'eau contenue dans le bécber, à raison de 1° par minute. La température à laquelle le mercure tombe à travers la couche de résine, est le *point de ramollissement*. On peut remplacer la charge de mercure par une petite tige de métal de même poids. BAUER a établi un appareil qui facilite beaucoup le remplissage du tube. (Construit par : Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N.W. 6.)

#### 2° Point de ramollissement et point de goutte d'après Ubbelohde.

Dans cette méthode, adaptée au même but, un petit tube *e* (fig. 4) est rempli de matière et, tandis que celle-ci est encore molle, on y introduit le thermomètre que l'on fixe au tube au moyen d'une douille métallique *b*. Celle-ci présente une petite ouverture *c*, permettant l'entrée de l'air. La matière en excès est alors coupée à ras de l'orifice inférieur du tube et l'ensemble, placé dans un tube à essais, est introduit dans le bécber plein d'eau que l'on chauffe comme précédemment. La *température de ramollissement*, d'après UBBELOHDE, est celle à

laquelle la substance commence à former un ménisque sensible à l'ouverture inférieure du tube, le *point de goutte* étant la température

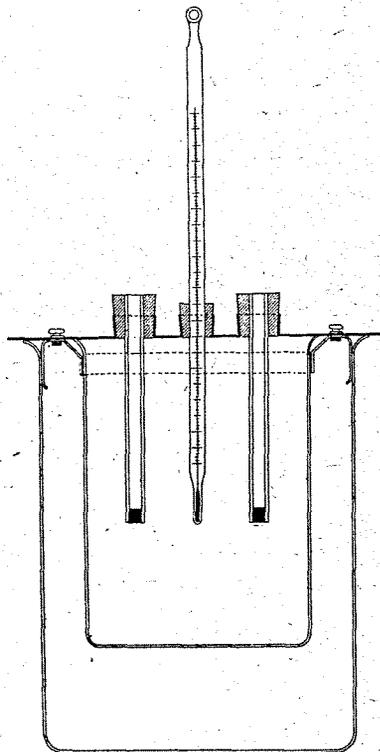


FIG. 3.

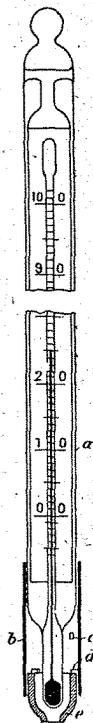


FIG. 4.

à laquelle tombe la première goutte. (Cet appareil est fourni par la maison BLECKMANN et BURGER, à Berlin.)

### Méthodes de distillation.

Pour l'analyse des dissolvants, une des opérations les plus utiles est la distillation fractionnée. Comme les substances employées dans

la technique sont rarement des corps purs, mais sont le plus souvent des mélanges compliqués, elles n'ont pas de point d'ébullition fixe, mais distillent dans des limites plus ou moins étendues. Dans certains cas, on a l'habitude de parcourir toute l'échelle des températures, c'est-à-dire de déterminer la proportion en volume, de la substance, qui passe jusqu'à une température déterminée, ou entre deux températures déterminées. Dans d'autres cas, on donne seulement la limite inférieure d'ébullition et la proportion distillant à une température déterminée, ou la température à laquelle a distillé une proportion déterminée (généralement 90 ou 95 %) de la matière (1).

Comme la marche de la distillation dépend dans une certaine mesure de la forme de l'appareil et de la conduite de la distillation, on a adopté des types d'appareils bien définis. Malheureusement, il n'y a pas qu'un seul type, ainsi, pour l'essence, etc..., on emploie l'appareil d'ENGLER, modifié par HOLDE et UBBELOHDE, tandis que pour les produits de la

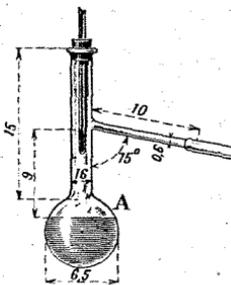


FIG. 5.

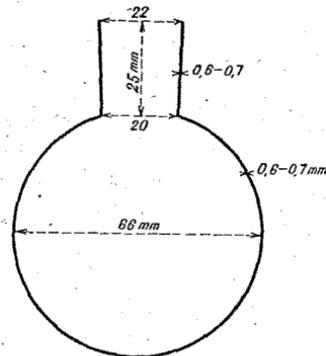


FIG. 6.

houille (benzène, etc...) on utilise l'appareil de SPILKER et KRAMER. Le premier est formé d'un ballon à distillation de dimensions déterminées (fig. 5), tandis que le second est formé d'un ballon de cuivre surmonté d'un appareil de distillation en verre (fig. 6 et 7).

Dans les deux cas, la distillation est conduite à raison de deux gouttes à la seconde.

(1) Il est rarement d'usage (pour les goudrons par exemple) de calculer le distillat en « pour cent en poids ». Pour les dissolvants, etc., on calcule toujours en « pour cent en volume ».

On lit le *début de distillation*, c'est-à-dire la température du thermomètre au moment où la première goutte tombe du *réfrigérant*, puis les quantités qui distillent pour une élévation de température de 1, 5, 10 ou 25° ou, pour les benzols, la quantité qui passe jusqu'à une température déterminée.

On lit enfin la *fin d'ébullition*, c'est-à-dire la température à laquelle il se produit tout à coup des fumées, où à laquelle le thermomètre commence à baisser. Après refroidissement, on mesure le volume du

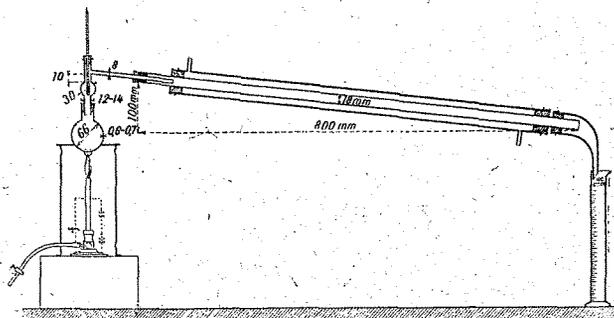


FIG. 7.

résidu. Si l'opération a été bien conduite, la différence entre la matière employée et la somme du distillat et du résidu, ne doit pas dépasser quelques unités pour cent, au plus environ 1,5 %.

On emploie généralement pour la distillation, 100 cm<sup>3</sup> de liquide, l'éprouvette où l'on reçoit le liquide distillé est graduée en demi-cm<sup>3</sup>.

Lors de chaque distillation, il faut mesurer la pression atmosphérique, à moins que l'on ne préfère employer l'appareil de BUNTE, en réglant la pression à la valeur normale de 760 mm. de mercure. (Voir : *Die Lösungsmittel der Oele, Fette, Wachse und Harze*. Dr H. WOLFF, Société d'Éditions scientifiques, Stuttgart.) Pour les essais industriels, on peut, pour les dissolvants connus, se contenter d'apporter une correction, dont l'importance est indiquée par la table 4.

#### *Séparation des mélanges par distillation.*

Lorsqu'il s'agit non pas de caractériser un dissolvant, etc., mais de séparer aussi complètement que possible les divers constituants d'un mélange, on n'emploiera pas les appareils indiqués ci-dessus. On se

servira d'un ballon rond, sur lequel on installera une colonne de fractionnement, telle que celle de HEMPEL. On n'opère pas, dans ce cas, une distillation continue, mais on change le récipient chaque fois que l'on remarque un saut dans la distillation, et une ascension plus rapide du thermomètre. On arrête alors l'opération, et recommence à chauffer quand le thermomètre est descendu d'environ 20°. Généralement, il passe encore une petite quantité de liquide jusqu'à la température à laquelle on s'était arrêté ; on cesse alors de chauffer et recommence tant qu'il ne passe plus rien, jusqu'à la température d'arrêt. A ce moment, on continue l'opération jusqu'à ce qu'un nouveau bond soit signalé par une ascension rapide du thermomètre. On peut souvent, de cette façon, séparer presque quantitativement des fractions déterminées, ou des mélanges eutectiques à point d'ébullition fixe.

Si l'on ne dispose que de petites quantités de dissolvant, on peut, selon l'expérience de l'Auteur, employer un micro-Hempel, constitué de la façon suivante :

A un tube d'environ 20 cm. de long et 10 mm. de diamètre intérieur, on soude, à 3 cm. de l'extrémité supérieure, un tube latéral, et on introduit dans la plus longue partie du premier tube un fil métallique enroulé en spirale serrée. Ces proportions conviennent pour opérer sur 5 à 10 cm<sup>3</sup> de liquide, que l'on place dans un petit ballon rond de 10 à 15 cm<sup>3</sup> de contenance. Pour chaque 5 cm<sup>3</sup> de liquide en plus, on augmentera de façon convenable la dimension du ballon, et on allongera d'environ 3 cm. le rectificateur. (Le point où est soudé le tube latéral restant toujours à 3 cm. de l'extrémité supérieure.)

---

## B — MÉTHODES CHIMIQUES

---

*Détermination de l'indice d'acide et de l'indice de saponification.* — En ce qui concerne l'analyse des divers vernis, il est bon de déterminer ces deux indices sur une même prise d'essai. Le procédé à

employer pour les huiles et les vernis gras, différera en général un peu de celui qui convient pour les résines (1).

a) *Huiles et vernis gras.*

On pèse dans un orlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, environ 2 gr. de matière (pesée à 3 mmgr. près) (2); on y ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'alcool neutre, mesurés dans une éprouvette graduée, et on divise bien l'huile dans l'alcool par agitation. On titre alors, après avoir ajouté quelques gouttes de solution de phénolphtaléine à 1 %, avec une liqueur alcoolique  $\frac{U}{2}$  de potasse, jusqu'à coloration rouge (la coloration ne doit pas disparaître immédiatement par agitation).

Après lecture de la quantité de liqueur potassique employée, on ajoute une nouvelle quantité de cette liqueur, telle que la quantité totale introduite soit de 20 cm<sup>3</sup>, y compris celle qui a servi à la neutralisation. On chauffe alors au réfrigérant à reflux (ou en surmontant le ballon d'un long tube), sur une toile métallique, avec une petite flamme, jusqu'à une douce ébullition. Au bout d'un quart d'heure, on titre encore chaud au moyen d'acide sulfurique ou chlorhydrique  $\frac{N}{2}$ .

Il faut toujours faire un *essai témoin* sur 20 cm<sup>3</sup> de liqueur potassique  $\frac{N}{2}$  sans addition de matière.

*Calcul* : Soient  $a$  cm<sup>3</sup> de potasse nécessaires pour la neutralisation de l'huile;  $b$ , le nombre de cm<sup>3</sup> d'acide nécessaires au titrage en retour après saponification; et  $c$  le nombre de cm<sup>3</sup> d'acide employés dans l'essai témoin, la prise d'essai étant de  $e$  grammes. On a :

$$\text{Indice d'acide (I. A.)} = \frac{28,05 \times a \times c}{20 \times e} \quad (3).$$

$$\text{Indice de saponification (I. S.)} = \frac{28,05 \times (c - b)}{e}$$

(1) La méthode recommandée pour les résines est applicable également aux vernis gras et aux huiles. Mais, comme on a souvent à exécuter des essais ultérieurs (insaponifiable — v. page 15 — hexabromures. V. chap. Huile de lin) l'emploi d'autres dissolvants que l'alcool conduirait à des difficultés dans la suite du travail.

(2) Pour les essais industriels rapides, il suffit de peser à 0,01 gr. près.

(3) Si, dans l'essai-témoin, au lieu de 20 cm<sup>3</sup> de liqueur de potasse  $\frac{N}{2}$ , on en a pris une quantité différente, =  $x$ , il faudra remplacer 20 par  $x$  dans le dénominateur. Cela n'a pas d'importance pour l'I. S. pourvu que dans la détermination et dans l'essai témoin on ait employé le même volume de potasse.

*Détermination de l'I. S. des dissolvants.*

En raison de la volatilité des dissolvants, la détermination de leur I. S. doit se faire à froid, si l'on veut éviter les pertes pouvant résulter d'une action insuffisante du réfrigérant.

On pèse, on mesure une petite quantité de liquide (pour la mesure, employer une pipette capillaire graduée en  $\frac{1}{100}$  de  $\text{cm}^3$ ) et l'introduit dans un ballon contenant un peu d'alcool. Aussitôt après, on ajoute un volume connu de potasse alcoolique normale, et ferme soigneusement le flacon. Après dix à quinze heures de repos, on titre en retour au moyen d'acide sulfurique normal.

On emploiera, pour 1 gr. ou 1  $\text{cm}^3$  de liquide, 20  $\text{cm}^3$  de potasse normale. Le calcul se fera comme ci-dessus ; dans les mesures de volumes, il conviendra de diviser le nombre trouvé par la densité du liquide à la température où le volume a été mesuré.

(I. S. des dissolvants, voir table 4.)

*Indice d'acétyle.*

Ce nombre, important pour la détermination de la teneur en alcool, se détermine, d'après WOLFF, de la façon suivante :

Dans un tube de verre d'environ 10 cm. de long, à paroi mince, et à fond arrondi, ayant 6 à 8 mm. de diamètre intérieur, on pèse environ 0,5 gr. du liquide, et y ajoute 1  $\text{cm}^3$  d'anhydride acétique ; puis on étire l'extrémité du tube en un tube capillaire que l'on scelle. Pour cette opération, maintenir le fond du tube dans l'eau froide. Le tube ainsi scellé est placé dans un béccher plein d'eau, où il plonge au moins des neuf dixièmes. On porte alors l'eau à l'ébullition. Après une heure d'ébullition, on sort le tube et, après refroidissement, on le place dans un flacon à parois épaisses, muni d'un bouchon à l'émeri bien rodé. Dans ce flacon, on a mis au préalable 50  $\text{cm}^3$  d'eau. On le ferme, casse le tube au moyen de quelques secousses, puis on plonge le flacon pendant une demi-heure dans l'eau à environ 50°. Après refroidissement complet, on neutralise exactement le contenu avec une liqueur de potasse normale. On ajoute ensuite 20  $\text{cm}^3$  de liqueur de soude alcoolique normale, puis assez d'alcool pour rendre le mélange limpide. Au bout de dix à quinze heures de repos, on titre à l'acide normal (1).

(1) On peut aussi saponifier dans des flacons bien fermés, à bouchon ligaturé, et que l'on laisse une demi-heure dans le bain-marie bouillant.

La quantité de potasse consommée par cette saponification se calcule comme précédemment.

(Voir à la table 4 les nombres relatifs aux divers dissolvants.)

### Détermination de l'indice d'iode (I. I.).

Parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour la détermination de l'indice d'iode, nous ne décrivons ici que celle de WIRS qui, d'après l'expérience de l'Auteur, convient très bien pour les huiles comme pour les résines et notamment la gomme laque (1). Comme elle est presque obligatoire pour cette dernière matière, on la décrira ici en détail.

Préparation de la solution de WIRS : on dissout 8,5 gr. d'iode dans un litre d'acide acétique cristallisable, puis on fait passer dans la solution un courant de chlore lavé et séché jusqu'à ce que la couleur brune de la solution vire au jaune rougeâtre. Si ce point a été dépassé, on ajoutera de la solution d'iode dans l'acide acétique jusqu'à revenir au virage exact. Quand la préparation a été bien faite, le titre mesuré après chloruration (par l'hyposulfite après addition d'iodure de potassium) est juste doublé. Au lieu d'opérer ainsi, on peut dissoudre dans l'acide acétique 8 gr. de trichlorure d'iode et 9 gr. d'iode, puis on complète à 1 litre au moyen d'acide acétique.

*Exécution de l'essai :* Suivant la valeur présumée de l'indice, on pèsera dans un petit tube de verre (2) une quantité de matière égale à

0,150 gr. pour les indices supérieurs à 120,

0,200 gr. — — inférieurs à 120,

0,500 à 1 gr. pour les indices inférieurs à 50.

Le tube contenant la matière est alors introduit dans un flacon bouchant à l'émeri, et on ajoute 10 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone. Après avoir obtenu par agitation la dissolution complète, on introduit

(1) En ce qui concerne la solution de HANUS (brome-iode-acide acétique), souvent pronée dans ces dernières années, on manque encore de données suffisamment nombreuses pour comparer les résultats qu'elle fournit avec ceux que donne la méthode de WIRS. Bien que cette méthode donne peut-être les « vrais » indices d'iode (iode fixé par addition), il ne paraît pas encore possible de l'adopter seule pour les essais industriels. Quant à la méthode de HUNT, en raison du temps qu'elle exige, il en sera à peine question ici. (Voir aussi le chapitre Huile de lin.)

(2) Il est commode de se fabriquer de petits tubes pour ces pesées au moyen de tubes de verre de 8 à 10 mm. intérieur. On en fond une extrémité, et dès que les bords se sont rejoints, on aplatit le fond ainsi formé en l'appuyant sur une plaque d'amiante ; on coupe ensuite le tube à 2 cm. environ de la partie fermée. On se constituera une provision de petits tubes ainsi préparés.

avec une pipette 20 cm<sup>3</sup> de liqueur d'iode, et 25 cm<sup>3</sup> pour les indices très élevés. Si la solution se trouble, on versera du tétrachlorure de carbone par petites portions, jusqu'à ce qu'elle soit redevenue limpide. On effectuera exactement de la même manière un essai témoin (sans huile), en employant la même pipette, qui, ainsi, n'a pas besoin d'être très exacte. L'essai et le témoin sont alors laissés deux heures à l'obscurité. Ensuite, on ajoute 20 cm<sup>3</sup> de solution à 10 % d'iodure de potassium, et étend avec environ 150 cm<sup>3</sup> d'eau. Enfin, on titre avec une liqueur d'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration ne soit plus que jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon, et continue l'addition d'hyposulfite jusqu'à disparition de la coloration bleue. *Immédiatement* avant ou après l'essai réel, on fera le même titrage sur l'essai témoin.

Pour déterminer le titre de la liqueur d'hyposulfite, on prend exactement 25 cm<sup>3</sup> de solution décimale de bromate de potasse (2,783 gr. de BrO<sup>3</sup>K dans 1.000 cm<sup>3</sup>), y ajoute environ 20 cm<sup>3</sup> de solution d'iodure de potassium et environ 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 25 % (1). On étend d'eau et titre à l'hyposulfite en ajoutant un peu d'empois d'amidon à la fin de l'opération.

*Calcul* : Soit une prise d'essai de  $s$  gr. de substance, et soit  $a$  le nombre de cm<sup>3</sup> d'hyposulfite utilisé dans l'essai,  $b$ , le nombre de cm<sup>3</sup> utilisés pour le témoin, et  $c$ , le nombre de cm<sup>3</sup> employés pour le titrage de la liqueur (en opérant sur 25 cm<sup>3</sup> de solution de bromate). On a alors :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{31,7 (b - a)}{s \times c}$$

### Dosage des substances insaponifiables.

#### 1° Essai qualitatif d'après Holde.

On chauffe environ deux minutes, jusqu'à éclaircissement, 2 à 3 gouttes d'huile, etc..., avec quelques cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique. Après refroidissement, on étend d'eau avec précaution ; la solution

(1) On peut aussi prendre environ 5 cc. de solution d'iodure à  $n$  %, environ 5 cc de solution d'iodate à  $n$  % et y ajouter une quantité exactement connue d'I<sub>2</sub>Cl (10 d'I<sub>2</sub>Cl décimale). Cette addition mettra en liberté une quantité correspondante d'iode, équivalente à  $n$  cc. d'iode décimale. (N. du Tr.)

se trouble si elle contient des substances insaponifiables. Les matières insaponifiables naturellement contenues dans les huiles et graisses ne donnent pas de trouble. Limite de sensibilité de cet essai : 3 à 5 %.

## 2<sup>e</sup> Méthode de Spitz et Hœnig.

10 gr. de matière, placés dans un ballon, sont chauffés environ une heure au réfrigérant ascendant avec environ 50 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique de potasse (ayant une concentration voisine de celle d'une liqueur normale). On ajoute ensuite environ 50 cm<sup>3</sup> d'eau et chauffe de nouveau (1).

La solution de savon, une fois refroidie, est amenée dans un entonnoir à décantation, et on rince le ballon avec de l'alcool à 50 %. On ajoute ensuite environ 50 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole léger (bouillant de 30 à 50°), et on agite soigneusement. Une fois les deux couches liquides bien séparées, on évacue la couche hydro-alcoolique inférieure, que l'on lave de nouveau à l'éther de pétrole, jusqu'à ce que celui-ci n'entraîne plus que des traces de matière, ce que l'on reconnaîtra en évaporant une petite quantité du dissolvant (en général, trois épaissements suffisent). Les éthers de pétrole réunis sont lavés trois ou quatre fois par agitation avec quelques cm<sup>3</sup> d'alcool à environ 50 %, auquel on a ajouté quelques gouttes de lessive de potasse. Ces liquides de lavage séparés sont encore une fois épuisés par 20 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole, que l'on sépare ensuite pour le réunir aux précédents, tandis que le liquide alcoolique de lavage est réuni à la solution de savon.

L'éther de pétrole est placé dans un ballon pesé que l'on réunit à un réfrigérant, puis on distille au bain-marie. On sépare ensuite le ballon du réfrigérant puis on le plonge pendant quelque temps dans l'eau en pleine ébullition d'un bain-marie (2). S'il se sépare ainsi des gouttelettes d'eau, on ajoutera quelques cm<sup>3</sup> d'alcool absolu, que l'on évaporerà jusqu'à disparition de l'odeur d'alcool. On place ensuite le ballon dans une armoire desséchante puis le pèse. On le porte alors

(1) Dans le cas où l'insaponifiable serait difficilement soluble dans l'éther de pétrole, on remplacera celui-ci partiellement ou en totalité par de la benzine, ou bien on ajoutera le dissolvant dans le ballon dès avant la saponification. Ceci est avantageux avec les vernis, surtout lorsqu'ils renferment beaucoup d'insaponifiable (verniss à l'asphalte, aux produits coumaroniques, etc...).

(2) Lorsqu'on plonge le ballon dans le bain-marie, il est nécessaire de le fixer à un support pour éviter qu'il ne se renverse. Cette précaution est superflue si le bain-marie est suffisamment petit. Les boîtes de conserves conviennent très bien à cet usage.

encore dix minutes au bain-marie, puis le repèse, et recommence jusqu'à ce que la diminution du poids ne soit plus que de 5 mmgr. en dix minutes.

En présence de grandes quantités de substances insaponifiables ou difficilement saponifiables, il conviendra, pour assurer l'exactitude du dosage, d'essayer l'insaponifiable de la manière suivante, d'après HOLDE et RUHEMANN, pour y rechercher la présence de matières saponifiables. Une partie de l'insaponifiable déjà pesé est additionnée d'un petit fragment de soude caustique, et l'on chauffe un quart d'heure au bain d'huile à 230-250°. En présence de quantités appréciables de matières saponifiables, il se produit une gélatinisation de la masse, ou bien on observe de la mousse de savon à la surface.

Si l'on a constaté ces phénomènes, on reprendra encore une fois le traitement complet de l'insaponifiable par saponification, etc..., comme ci-dessus, afin de l'obtenir pur.

### 3° Méthode de Davidsohn.

La saponification, etc..., se fait comme dans la méthode de SERR et HÖNIG. L'extraction se fait à l'éther sur le produit saponifié, débarrassé d'alcool par évaporation au bain-marie. Comme cet éther peut dissoudre de petites quantités d'acides gras et de savon, DAVIDSON, après épuisement à l'éther, agite ce dissolvant avec un peu d'acide chlorhydrique, afin de mettre en liberté les acides gras contenus dans le savon dissous. La liqueur éthérée est alors débarrassée d'acide chlorhydrique par des lavages à l'eau répétés jusqu'à ce que cette eau ne présente plus de réaction acide. On opère ensuite comme précédemment l'évaporation du dissolvant et le séchage. Sur l'insaponifiable ainsi obtenu, on détermine, à la manière habituelle, l'indice d'acidité qui, multiplié par 0,5, donne approximativement la petite quantité d'acides gras présents, en pourcentage de l'insaponifiable. Cette quantité est déduite de l'insaponifiable pesé et l'on obtient ainsi, avec une exactitude suffisante, la quantité réelle d'insaponifiable. Celle-ci sera donc, pour une prise d'essai de  $s$  gr. ayant donné  $n$  gr. d'insaponifiable brut présentant un indice d'acidité  $I. A.$

$$\text{insaponifiable} = 100 \frac{n}{s} \left( 1 - \frac{I. A.}{200} \right).$$

#### 4° Cas des substances très volatiles.

Elles ne peuvent naturellement pas être dosées par ces méthodes, car elles se trouveraient évaporées en même temps que le dissolvant. Pour déterminer les substances volatiles, insaponifiables aussi bien que saponifiables (acétate d'amyle, par exemple) il faut employer la distillation à la vapeur d'eau, comme il sera décrit en détail à propos de l'analyse des vernis.

#### Dosage de l'eau dans les huiles et résines.

1° *Recherche qualitative de l'eau dans les huiles, d'après HOLDE.* — On chauffe au bain d'huile à 160° 3 à 4 gr. d'échantillon dans un tube à essais dont les parois ont été préalablement enduites de l'huile modérément chauffée. La formation, au refroidissement, d'émulsions contre les parois ou, si la proportion d'eau est notable, la production de mousse et le bruit de friture décèlent la présence d'eau ;

2° Pour la détermination *quantitative*, on doit recommander, pour les huiles comme pour les résines, la méthode de MARCUSSON (Communic. *Königl. Materialprüfungsamt*, 1904, p. 48 et 1905, p. 58), en raison de sa simplicité et de son exactitude. D'après cette méthode, 20 à 100 gr. de substance, suivant la teneur en eau présumée, sont chauffés au bain d'huile, dans un erlenmeyer d'un litre, avec 100 à 150 cm<sup>3</sup> de xylol, additionné de quelques fragments de pierre ponce. Le distillat, condensé par un court réfrigérant, est recueilli dans une éprouvette de 100 cm<sup>3</sup>, se rétrécissant vers le bas, et graduée en  $\frac{1}{10}$  de cm<sup>3</sup>. La quantité de substance doit être choisie telle que le volume de l'eau atteigne au moins 3 cm<sup>3</sup>, car, pour une quantité moindre, l'erreur de lecture devient trop importante relativement au volume lu. On distille ainsi presque complètement le xylol employé. Les gouttelettes d'eau qui ont pu se condenser dans le tube du réfrigérant seront entraînées par rinçage au moyen d'un peu de xylol. L'éprouvette contenant le produit de la distillation est alors plongée dans l'eau chaude pour faciliter la séparation de l'eau et du xylol ; on fait tomber à l'aide d'un fil métallique, les gouttelettes d'eau qui tendraient à adhérer aux parois. La lecture du volume se fait après avoir ramené le

liquide à la température de 15° C. La durée d'une opération ne dépasse guère une demi-heure ;

3° Dosage de l'eau dans les huiles d'après FAHRION (*Chemiker-Zeitung* 1905, p. 267) : 3 à 5 gr. d'huile (pesés exactement) sont chauffés avec soin dans un creuset de platine (ou, en cas de besoin, dans un creuset de porcelaine) avec une petite flamme, en éventant la surface, jusqu'à ce que l'huile soit en fusion tranquille, sans mousse. On pèse de nouveau après complet refroidissement. Pour éviter les projections, on commencera par chauffer la partie supérieure du creuset, avec précaution. La méthode demande quelque adresse, mais donne en peu de temps des résultats d'une exactitude pratiquement suffisante. La perte de poids représente la teneur en eau. Cette méthode est inexacte pour l'huile de lin, à cause de l'oxydation de l'huile.

La même méthode peut servir pour les résines ; on placera d'abord dans le creuset 5 à 8 gr. d'une huile qui devra naturellement n'être pas siccative et ne pas contenir d'eau ; on y ajoutera une quantité de résine comprise entre 2 et 3 gr. et continuera comme précédemment.

Le procédé général de dessiccation à l'étuve peut parfois aussi être employé pour les résines (1), si l'on observe les précautions suivantes : la résine est finement divisée, et chauffée à une température assez basse pour ne pas fondre (autrement, l'eau se trouverait enrobée et ne serait pas éliminée). On élève peu à peu la température, en veillant toujours à ce que la résine ne fonde pas, en ne dépassant pas une température notablement inférieure au point de fusion (en tout cas, jamais supérieure à 105-110°). Pour beaucoup de résines ayant tendance à l'oxydation, on n'aura de résultats exacts qu'en faisant passer dans l'étuve un courant de gaz carbonique. On peut aussi peser la résine dans un tube en U, traversé par un courant lent d'acide carbonique, et que l'on plonge dans un bain-marie dont on élève peu à peu la température. L'extrémité libre du tube en U est munie d'un bouchon que traverse un tube de verre coudé à angle droit, afin d'éviter la condensation dans la partie supérieure du tube en U, de vapeur d'eau provenant du bain-marie. S'il s'y condense un peu d'eau (provenant de la résine), on la chassera en promenant doucement une flamme à cet endroit. Il est encore préférable d'opérer la dessiccation dans le vide à 80°.

### Dosages colorimétriques.

Les méthodes colorimétriques sont très commodes pour le dosage de petites quantités de substances, comme cela se présente dans

(1) De toute façon, avec les méthodes de dessiccation directe, on n'obtient pas la teneur réelle en eau, car les autres constituants volatils disparaissent en même temps (par exemple les huiles essentielles). Les résines qui contiennent des quantités notables de ces substances ne peuvent être traitées de cette façon.

l'analyse des siccatifs et des vernis. Les diverses méthodes seront exposées à leur place. Nous ne donnerons ici que des généralités relatives à ce mode de dosage.

Lorsqu'on dispose d'un colorimètre permettant de mesurer directement l'épaisseur des couches observées, la solution examinée et la solution type (toujours nécessaire) sont amenées au même volume, puis on lit les épaisseurs des deux liquides donnant la même coloration (1).

Si la solution type contient  $a$  mmgr. dans le volume considéré et fournit sous une épaisseur  $A$  une coloration égale à celle que donne une épaisseur  $B$  de la solution examinée, le même volume de celle-ci contiendra

$$a \times \frac{A}{B} \text{ mmgr. de substance.}$$

Si l'on ne dispose pas d'un tel colorimètre, on prendra deux éprouvettes graduées bien pareilles et placera dans l'une la solution type et dans l'autre la solution examinée. On diluera alors la plus foncée des deux solutions jusqu'à obtenir l'égalité de coloration. Si, à ce moment, les volumes respectifs sont  $A$  pour la liqueur examinée et  $B$  pour la liqueur type, ce volume  $B$  contenant  $b$  mmgr. de substance, la liqueur examinée en contiendra

$$b \times \frac{B}{A} \text{ mmgr.}$$

Il se peut enfin que l'on ne dispose pas de deux éprouvettes graduées suffisamment pareilles. Dans ce cas, on prendra un tube de verre aussi large que possible, que l'on coupera en deux parties égales. Chacune d'elle sera fermée à la lampe à une extrémité. Dans l'un des tubes ainsi formés, on placera un volume connu  $m$  de la solution examinée, et dans l'autre un volume  $M$  de solution type. On ajoute ensuite, au moyen d'une burette et en agitant, de l'eau à la solution la plus foncée, jusqu'à obtenir égalité de coloration. Soit  $a$  le nombre de  $\text{cm}^3$  d'eau ajoutés. Si  $M \text{ cm}^3$  de solution type contiennent  $b$  mmgr. de substance,  $m \text{ cm}^3$  de la solution examinée en contiendront

$$\frac{b(m+a)}{M} \text{ ou } \frac{b \times m}{M+a}, \text{ suivant que l'on a ajouté l'eau à } m \text{ ou à } M (2).$$

(1) Un instrument simple de ce genre, dont l'exactitude est pratiquement très suffisante, est le colorimètre de HELLER ou AUTEXNER. Une cuve prismatique de section variable contenant la solution type peut se déplacer contre une autre, de section fixe, contenant la solution examinée. L'épaisseur relative de la cuve prismatique par rapport à la cuve fixe en un endroit quelconque, est lue directement sur une échelle.

(2) Dans la comparaison colorimétrique des vernis, etc., on opère de cette façon, en se servant naturellement d'un diluant incolore (par exemple benzine pure). (Voir aussi le chapitre « Essai technique des peintures ».)

## II - Les résines et asphaltes principaux employés dans l'industrie des vernis

### Colophane.

L'analyse chimique de la colophane est généralement superflue, car la falsification de cette matière première constitue une rareté. Une falsification ou une substitution de résines de coumarone que l'on commence à employer, se reconnaîtra à l'abaissement des indices d'acidité et de saponification, qui sont d'ailleurs assez variables.

Dans la préparation des siccatifs précipités, la détermination de P.I. S. est nécessaire, afin de connaître la quantité exacte de soude caustique ou de lessive qu'il faut employer pour dissoudre la résine. Pour un I. S. égal à  $a$ , il faudra employer pour 100 kg. de résine  $0,0714 \times a$  kg. de soude ou  $0,204 \times a$  litres de lessive à 40° Baumé.

Il est important de déterminer la couleur, ce qui ne peut se faire que par comparaison avec des échantillons-types authentiques. (Pour les essais de fabrication, on peut aussi se rapporter à une échelle arbitraire). Lorsqu'on essaie une résine en nature il faut veiller à ce que les morceaux comparés soient de même épaisseur. Comme ce n'est guère facile, on recommande d'opérer de la façon suivante : on prépare des solutions des échantillons types et de la résine examinée, en dissolvant 1 gr. de produit dans 5 cm<sup>3</sup> de benzine pure, et on place ces solutions dans de petits tubes de même diamètre. En fermant à la lampe les tubes contenant les solutions des types, on pourra les conserver, à condition d'éviter qu'ils ne restent exposés à la lumière.

La détermination de la solubilité a son importance pour les résines destinées à la fabrication de vernis à l'alcool. On emploiera pour cela non de l'alcool pur, mais celui-là même qui sera utilisé en fabrication, et on préparera des solutions de même concentration que lorsqu'il s'agit de l'obtention du vernis.

Ce sont notamment les sortes les plus claires des colophanes françaises (et aussi espagnoles et portugaises) qui montrent une tendance à la formation de troubles ou de dépôts.

Comme ces dépôts (acides primaire ou abiétique) sont souvent très retardés, il est bon de refroidir à 10° la solution de résine et d'y ajouter quelques germes cristallins. Par fusion de la résine, on évite souvent la formation d'un dépôt, mais c'est aux dépens de la limpidité.

Pour la recherche de la colophane dans les autres résines et dans les vernis, voir les paragraphes correspondants.

Les réactions principales de la colophane sont :

1° La réaction dite de STORCH-MORAWSKI. Un éclat de colophane, ou mieux quelques gouttes d'une solution dans l'éther de pétrole pas trop étendue, sont dissous dans 1 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, puis on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Il se produit une coloration violette passagère; 2° La réaction à l'ammoniaque : Si à une solution de colophane dans l'éther de pétrole, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque (D = 0,900), la solution se gélatinise par formation d'un sel d'ammoniaque colloïdal.

### Résine durcie et éthers résineux.

Dans l'analyse de la résine durcie, il faut considérer surtout :

1° La valeur de l'indice d'acidité (voir page 11), plus faible sera l'I. A. meilleure sera la résine, à égalité des autres propriétés (limpidité, solubilité);

2° Détermination de solubilité. — Se fait en général en ajoutant 1 partie d'huile de lin à 2 parties de résine fondue à 150-160° ou plus s'il le faut. On dilue ensuite le mélange avec divers dissolvants;

3° Point de ramollissement. — Se fait de préférence par la méthode de ÜBBELOHDE et KRAMER-SARNOW (voir page 7) en remplaçant le bain-marie par un bain d'huile ou de paraffine;

4° Pour l'essai destiné à savoir s'il s'agit d'un éther résineux ou d'une résine simplement durcie au moyen de chaux, etc., on opérera en dissolvant dans l'éther 2 gr. de résine puis on agite avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que celui-ci ne présente plus les réactions de la chaux. On lave alors avec une solution de chlorure de sodium jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus acide au méthylorange, puis on

neutralise exactement la solution étherée avec de la potasse alcoolique en présence de phénolphtaléine. Les savons résineux sont séparés par l'eau avec addition d'un peu d'alcool; on continue le traitement jusqu'à ce que la solution aqueuse ne trouble plus par les acides. On évapore alors l'éther (1). Le résidu est dissous dans le xylol et, après addition d'une quantité connue de liqueur de potasse  $\frac{N}{2}$ , on saponifie comme d'ordinaire, mais en prolongeant pendant une heure la durée de la saponification (2).

Si l'on trouve ainsi un I. S. nul ou ne s'élevant qu'à quelques unités, c'est qu'il n'y avait pas d'éthers dans le produit ;

5° Les constituants minéraux se recherchent, après incinération, en effectuant l'analyse des cendres d'après les méthodes usuelles (voir aussi VI<sup>e</sup> Partie).

### Térébenthine.

a) *Essai préliminaire.* — Dans l'essai de la térébenthine, il s'agit avant tout de distinguer la térébenthine fine (de Venise) des sortes ordinaires, et d'y reconnaître l'absence ou la présence de produits artificiels. Pour ces deux buts, HIRSCHSOHN a indiqué une réaction facile à exécuter, qui n'est pas absolument décisive mais fournit néanmoins des indications. Elle convient toutefois, rapprochée des autres données, à orienter une conclusion. La méthode de HIRSCHSOHN repose sur des différences d'attitude vis-à-vis de l'alcool et de l'ammoniaque.

Mêlée à dix fois son poids d'ammoniaque ( $d = 0,96$ ) la *térébenthine fine* ne s'y incorpore pas, le mélange devient laiteux au bain-marie. La *térébenthine ordinaire* donne un liquide légèrement laiteux, se transformant rapidement en gelée, et se clarifiant au bain-marie. La *térébenthine artificielle* donne d'abord au bain-marie une solution claire qui se trouble ensuite (les produits artificiels ne présentent pas tous ce phénomène).

(1) Il n'est pas possible d'utiliser directement la solution étherée pour déterminer l'indice de saponification, car l'éther n'est pas suffisamment indifférent vis-à-vis des alcalis.

(2) Il est nécessaire de rechercher si le xylol employé ne contient pas de matières saponifiables. S'il y a lieu, on le purifiera en le chauffant avec un peu de potasse alcoolique, et en le redistillant.

Agitée avec trois fois son poids d'alcool à 80° Tralles, la *térébenthine fine* donne une solution limpide ou presque limpide ; les *térébenthines ordinaires* donnent un abondant dépôt, mais la solution devient limpide au bain-marie ; au contraire, la plupart des *produits artificiels* donnent des solutions qui restent troubles à chaud.

b) *Autres essais.* — Il est important de déterminer les indices d'acidité et de saponification, qui, pour les térébenthines fines, sont plus faibles que pour les autres ; l'I. A. de la térébenthine fine varie de 65 à 100, et celui des sortes ordinaires de 110 à 145 ; pour l'I. S., on trouve généralement de 85 à 130 pour la première, et de 105 à 180 pour les autres.

*Essai microscopique.* — La présence des cristaux caractéristiques d'acide abiétique, en forme de pierre à aiguiser, indique, avec une grande vraisemblance, la présence de térébenthines ordinaires. L'essai se fait soit directement, soit après addition d'une petite quantité d'alcool à 85 %.

c) *Une indication décisive* de la présence de térébenthines artificielles est fournie par la recherche des huiles essentielles. On entraîne les dissolvants à la vapeur d'eau sur une quantité de matière aussi grande que possible (au moins 100 gr.). On sépare du distillat l'eau entraînée, puis on opère d'après les méthodes indiquées pour l'absence de térébenthine. Si le produit distillé n'est pas pur, on devra présumer la présence de térébenthine artificielle.

### Copals.

L'analyse chimique proprement dite des copals n'est guère utile, à part les essais pour la recherche des résines artificielles et de la colophane. Les constantes, pour cette sorte de résine, varient dans de telles limites que leur détermination ne permet aucune conclusion sur la pureté et la nature du produit. Les valeurs de ces constantes sont indiquées à la table 2.

Il est surtout important, pour les copals solubles dans l'alcool, de déterminer la proportion de matière soluble. 5 ou 10 gr. de copal sont dissous dans l'alcool (employer le même alcool qui sert en fabri-

cation), puis on étend à 160 ou 200 cm<sup>3</sup>. La solution est, s'il y a lieu, filtrée sur coton, puis on en évapore 20 cm<sup>3</sup>, de préférence dans un ballon rond. On chasse par le vide les dernières traces d'alcool (bain-marie, à 90-100°). Remuer le ballon pour étaler la résine sur ses parois.

En opérant directement dans un appareil à extraction, on trouve toujours des résultats trop faibles ; si l'on veut néanmoins suivre cette méthode, on opérera comme pour l'extraction à l'éther de pétrole (voir plus bas, dosage de la colophane dans le copal).

#### Recherche de la colophane dans le copal.

*Recherche d'après STORCH-MORAWSKI.* — La réaction à l'ammoniaque est peu sûre ici car certains copals se comportent de la même façon, purs ou additionnés d'une petite quantité de colophane. Si l'on obtient une coloration sensible mais peu nette, on opérera, d'après WOLFF, en suivant la technique de TSCHIRCH, de la façon suivante : Dissoudre un échantillon de copal dans l'éther. Décanter la solution de l'insoluble et agiter la solution éthérée avec une solution à 1 % de carbonate d'ammoniaque, à trois ou quatre reprises. Réunir les extraits aqueux et les acidifier par l'acide chlorhydrique étendu. Épuiser à l'éther la solution acide et les parties résineuses précipitées. Séparer la solution éthérée, évaporer le dissolvant, et, sur le résidu, rechercher la présence de colophane par la réaction STORCH-MORAWSKI et l'essai à l'ammoniaque. Si, dans les deux cas, la réaction est positive, il y a présence de colophane. Si l'on n'a pas de résultat appréciable, on reprend la solution éthérée de copal, déjà traitée au carbonate d'ammoniaque, et fait agir trois fois une solution à 1 % de carbonate de soude. Les extraits sodiques réunis sont traités de la même façon que les extraits ammoniacaux précédents. Si alors on n'obtient encore pas de résultat appréciable, on considérera la réaction comme négative.

Pour être tout à fait sûr, même en présence de combinaisons et de dérivés absolument neutres de la colophane, de ne pas laisser échapper les acides résineux, on peut aussi commencer par saponifier environ 5 gr. d'échantillon (avec 25 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique normale). On ajoute ensuite environ 150 cm<sup>3</sup> d'eau, puis on agite avec de l'éther ou

de l'éther de pétrole. La solution aqueuse alcaline est séparée, acidifiée et épuisée à l'éther, après addition de chlorure de sodium. La solution éthérée est encore lavée avec de l'eau ou une solution de chlorure de sodium exempté d'acides minéraux libres, puis on la traite au carbonate d'ammoniaque et ainsi de suite, comme précédemment.

*Dosage de la colophane dans le copal.*

Ce dosage n'est possible, d'après WOLFF, que d'une manière approchée, et s'effectue de la façon suivante (*Farben-Zeitung*, 1914, 19<sup>e</sup> année, p. 1018) :

La résine est pulvérisée et humectée d'éther de pétrole. Quand celui-ci est absorbé, on en ajoute de nouveau un peu, jusqu'à ce que la masse résineuse gonflée n'en absorbe plus. Le mélange ainsi saturé d'éther de pétrole est broyé avec du sable, de façon à donner une masse presque sèche, très peu visqueuse, que l'on place dans un appareil à extraction, où on la traite à fond par l'éther de pétrole.

On évapore ensuite le dissolvant, sèche le résidu, et, sur une petite portion de celui-ci, on détermine les *indices d'acidité et de saponification*. Si ceux-ci sont concordants et correspondent à ceux de la colophane, on peut considérer, avec une certaine vraisemblance, le résidu d'extraction à l'éther de pétrole comme formé de colophane. Comme confirmation, on prendra l'indice d'iode, le point de fusion, on essaiera les réactions colorées indiquées pour la colophane, etc.

Si l'I. S. est notablement plus élevé que l'I. A. — ce qui est le cas général —, le résidu d'évaporation de l'éther de pétrole est pesé puis saponifié par un alcali en solution alcoolique, et ensuite, on étend d'eau. Après extraction de l'insaponifiable par un mélange d'éther et de benzine, la partie hydro-alcoolique est concentrée pour chasser l'alcool, puis la solution aqueuse de savon restante est acidifiée. Les acides qui se séparent sont enlevés au moyen d'éther de pétrole (l'acidification et l'extraction se feront de préférence dans une boule à décantation). L'éther de pétrole séparé est évaporé, l'humidité du résidu enlevée par évaporation avec un peu d'alcool absolu, puis on pèse ce résidu. Celui-ci peut être encore essayé qualitativement et considéré comme représentant la teneur en colophane. Si la quantité de substance initiale était =  $s$ , le premier résidu de l'éther de pétrole =  $a$ , la quantité de celui-ci soumise à la saponification =  $b$ , et le deuxième résidu de l'éther de pétrole =  $c$ , la teneur en colophane du

*copal* sera environ 
$$= \frac{100 \times a \times c}{b \times s} \%$$

↳ Lorsque le nombre obtenu est très faible, on ne le considérera comme colophane que si toutes les réactions qualitatives essayées sur le dernier résidu sont indiscutablement positives.

**Détermination du Dammar et du copal de Manille.  
dans le copal de Kauri, d'après Ingle (1).**

Quelques grammes d'échantillon sont traités par digestion avec un mélange de 3 p. d'alcool absolu et 1 p. de benzine. On filtre l'insoluble, qui, après avoir été lavé avec le même mélange, est soumis à l'action du sulfure de carbone. Le liquide obtenu est évaporé, le résidu séché et pesé. Si ce résidu représente  $a$  %, la teneur de l'échantillon en dammar sera, d'après INGLE, de  $2,3 a$  à  $2,8 a$  %.

Tandis que cette méthode de INGLE donne des résultats assez approchés, on doit considérer avec un certain scepticisme sa méthode de séparation et de dosage du *copal de Manille* dans un mélange avec du kauri et du dammar :

10 gr. d'échantillon finement pulvérisé sont chauffés avec 300 à 400 cm<sup>3</sup> de solution à 5 % de carbonate de soude ; on filtre, lave le résidu au carbonate de soude, puis on acidifie le filtrat, et on recueille sur filtre taré le précipité, que l'on sèche et pèse. INGLE a trouvé dans un échantillon 93 % de Manille, avec 6 % de kauri et 2,5 % de dammar. On pourrait déduire de là, puisqu'il est possible de déterminer la teneur en dammar par la méthode ci-dessus, même en présence de Manille, que pour une teneur en acides solubles dans le carbonate de soude égale à  $a$  % et une teneur en dammar de  $D$  %, la teneur en Manille sera =  $\frac{a - 6 + 0,04 D}{0,87}$ . Comme ces déterminations n'ont été

faites que sur une seule résine, la valeur de la méthode n'est pas absolument démontrée. WOLFF pense en outre que, étant donnés les résultats différents trouvés pour le kauri (TSCHIRCH), une aussi faible teneur en acides solubles dans le carbonate de soude est invraisemblable et qu'on peut être induit en erreur par la faible solubilité dans l'eau des sels de soude des acides du kauri. Les valeurs trouvées par INGLE sont donc sujettes à des réserves.

### Dammar.

On effectuera avant tout un dosage de la partie soluble suivant le procédé indiqué p. 24. On prendra comme dissolvant celui qui servira

(1) Jour. Soc. Chem. Ind., 1912, 6.

pour le vernis dont on se propose la fabrication ; sans indications, on prendra la benzine ou le xylol.

Dans les essais chimiques, la valeur de l'I. A. et de l'I. S. et leur différence fourniront déjà des indications sur la présence possible d'autres résines, car celles-ci présentent toujours, pour ces constantes, des valeurs plus élevées que le dammar. (Voir les valeurs normales, table 2.)

Pour la recherche de la *colophane*, la méthode de HIRSCHSOHN rendra de bons services.

2 gr. d'échantillon finement pulvérisés sont bien agités avec 20 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque ( $d = 0,96$ ) ; après un quart à une demi-heure de repos, on fait passer sur un double filtre. La solution limpide, ou au plus faiblement opalescente, est acidifiée au moyen d'acide acétique étendu. S'il y a présence de colophane, celle-ci se sépare en flocons. Limite de sensibilité de l'essai : environ 5 %. Si l'on conduit à fond un épuisement fait de cette manière, que l'on rassemble les parties précipitées sur filtre taré et les sèche à basse température (ne pas dépasser 50° au début, puis monter lentement jusqu'à 80°), on peut déterminer ainsi la *valeur minimum de la teneur en colophane*. L'I. S. trouvé fournit un contrôle ; en effet, si cet indice =  $a$ , la teneur approximative en colophane est  $a - 60$ .

Une falsification ou un échange avec le Manille étant toujours possible, on le décèlera de prime abord par la valeur élevée de l'I. A. Le dosage se fera par la même méthode qui sert à doser le Manille dans le kauri. (Voir page 27.)

### Sandaraque.

Comme toujours, on essaiera d'abord la solubilité et la couleur (aussi la couleur de la solution).

La sandaraque est surtout falsifiée au moyen de colophane, parfois aussi de dammar. La première se décèle par la réaction de STONCH-MORAWSKI (v. page 22) ainsi que par l'augmentation de la solubilité dans l'éther de pétrole qui, pour la sandaraque pure, ne dépasse guère 10 %. Le dammar é même aussi une augmentation de la partie soluble dans l'éther de pétrole, et une diminution des valeurs normales de l'I. A. et de l'I. S. telles qu'elles ressortent des tables placées à la fin de ce volume. Ces nombres, ainsi que les rapports de solubilité (voir les tables 1 et 2) permettent en outre de reconnaître éventuellement d'autres falsifications.

La méthode la plus simple d'identification, dans les mélanges de résines, est celle de SANDERS (voir Analyse des vernis à l'alcool).

### Acaroïde.

Celle-ci, en raison de son prix relativement peu élevé, fait rarement l'objet de falsifications. L'essai se bornera ici à la détermination de la partie soluble dans l'alcool. On l'effectuera le plus souvent par différence en épuisant à fond la matière dans un appareil à extraction et en pesant le résidu après dessiccation. En incinérant ensuite ce même résidu, on trouvera les impuretés inorganiques (sable, etc...) dont la proportion, même dans les bonnes résines, atteint jusqu'à 5 % d'après WOLFF. Dans les sortes inférieures, cette teneur peut souvent arriver à dépasser 10 %.

On peut encore déterminer les rapports de solubilité et les constantes, que l'on comparera aux valeurs normales portées aux tables 1 et 2.

On trouvera les caractéristiques spéciales de la résine acaroïde (réaction au fer et point élevé de précipitation) à propos de l'analyse des vernis à l'alcool.

La *colophane* peut être déterminée qualitativement et dosée d'une façon approchée par extraction à l'éther de pétrole, car la résine acaroïde n'abandonne presque rien à ce dissolvant. L'examen qualitatif de l'extrait à l'aide des réactions de la colophane, et la détermination de ses constantes sont néanmoins indispensables si l'on veut éviter toute erreur.

### Benjoin.

Nous ne nous étendrons pas beaucoup sur l'analyse de cette résine, très rarement employée aujourd'hui pour la fabrication de vernis fins à l'alcool.

L'I. A. et l'I. S. et par conséquent aussi la valeur de l'indice d'éthers peuvent servir pour l'identification et l'essai de pureté. Parmi les falsifications, le dammar et le styrax se reconnaîtront à l'abaissement de l'I. A., la térébenthine abaisse l'I. S. et l'I. E. (indice d'éthers). La colo-

phane abaisse également l'I. E. mais on ne peut le déceler avec certitude par la réaction de STORCH-MORAWSKI, au moins directement, car la benjoin lui-même, soumis à cette réaction, donne lieu à des phénomènes colorés analogues (1). La détermination de solubilité, faite comme pour le copal (page 24) et, s'il y a lieu, le dosage des cendres pourront être utiles comme essais pratiques.

Pour distinguer le benjoin de Siam, qui contient de l'acide cinnamique, des benjoints de Sumatra, ou de Palembang qui n'en contiennent pas, on agite sans chauffer un peu de matière finement pulvérisée avec 10 cm<sup>3</sup> d'une solution à 1 % de permanganate de potasse (BOHRISCH, *Pharm. Zentralhalle* 1922, p. 334). S'il ne se produit pas immédiatement d'odeur d'aldéhyde benzoïque, on laisse en contact pendant une demi-heure en flacon bouché. Si, même alors, on ne perçoit pas l'odeur d'aldéhyde benzoïque, c'est qu'il n'y a pas de benjoin de Sumatra ou de Penang (benjoin de Palembang).

### Mastic.

Les falsifications courantes du mastic au moyen de colophane ou de sandaraque peuvent être reconnues par détermination de l'I. A. et de l'I. S., qui sont augmentés par la présence de ces deux résines. La sandaraque peut en outre se reconnaître à sa solubilité incomplète dans la benzène. L'identification de la sandaraque peut se faire au moyen de la réaction de SANDERS (voir analyse des vernis à l'alcool). La colophane se décelera par la réaction de STORCH-MORAWSKI.

On effectuera, comme pour toutes les résines, les déterminations de solubilité (voir nombres table 1).

### Élémi.

Il est facile de reconnaître l'élémi grâce à son odeur caractéristique. La falsification la plus fréquente, à l'aide de térébenthine ou

(1) Pour rechercher avec certitude la colophane dans le benjoin, WOLFF propose d'épurer d'abord le produit à l'éther de pétrole, ce qui ne dissout que très peu de benjoin. L'extrait est agité plusieurs fois avec une solution à 3 % de carbonate de soude. Les acides enlevés par cette solution sodique sont alors mis en liberté par l'acide chlorhydrique ; on filtre, sèche, et reprend par la plus petite quantité possible d'alcool à 96°. Après avoir séparé par filtration les parties pouvant rester insolubles, on ajoute de l'eau (4,5 à 6 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup> de solution). Après vingt-quatre heures de repos, on décante le dépôt qui a pu se former, on le dissout dans le moins possible d'alcool éthylique, et, s'il se sépare de l'acide abiotique, on le fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool méthylique. L'identification se fera par la forme cristalline et par l'I. A., qui est de 175 à 180. P. F. = 150° à 160°. Présente la réaction de STORCH-MORAWSKI et la réaction à l'ammoniaque (v. page 22).

de colophane se décèle sans peine par l'élévation de l'I. A. et de l'I. S. On trouvera les nombres normaux pour l'élémi dans les tables placées à la fin du volume. On peut en outre distiller l'*huile essentielle* par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, sa densité à 15° est d'environ 0,955, et elle passe surtout entre 170 et 180° ; elle bout donc plus haut que l'huile essentielle de la térébenthine (155 à 165°).

Pour rechercher l'élémi dans un mélange de résines, on utilisera surtout la préparation de l'*amyrine*. Le mélange à essayer, finement pulvérisé, est agité avec de l'éther ou épuisé dans un appareil à extraction. La solution étherée est traitée par une lessive de potasse à 2 % en répétant l'opération jusqu'à ce que le liquide, traité par un acide, ne laisse plus se séparer que des traces de produits acides. On évapore alors l'éther et laisse le résidu digérer plusieurs jours dans l'alcool à froid. L'amyrine cristallise en aiguilles fondant au voisinage de 170° ; elle dévie fortement à droite le plan de polarisation ( $[\alpha]_D =$  de 50 à 90° en solution dans la benzine, suivant les proportions d' $\alpha$  — et de  $\beta$  amyrine présentes). On ne peut toutefois pas, de la teneur en amyrine, déduire la teneur en élémi, car on ne peut obtenir une cristallisation quantitative dans les mélanges. La *quantité minimum* d'élémi ne peut se déduire de la quantité d'amyrine trouvée que d'une façon assez imprécise, car la teneur en amyrine de cette résine varie, suivant les sortes, entre 10 et 30 %. Il y a donc au moins trois fois plus d'élémi que d'amyrine, mais il peut aussi bien y en avoir dix fois plus, ou même davantage.

## Gomme-laque.

### I. — Essai préliminaire.

Cet essai préliminaire comporte la recherche d'une teneur inadmissible en colophane, et la détermination de la solubilité.

a) *Recherche qualitative de la colophane.* — Méthode de WOLFF (modification de PARRY).

1° Dissoudre une pointe de couteau de l'échantillon dans 3 cm<sup>3</sup> d'alcool puis agiter avec environ 3 cm<sup>3</sup> de benzine. Remplir d'eau le tube à essai, à trois ou quatre reprises, en retournant sans agiter. Après séparation de la couche de benzine, faire passer celle-ci dans un autre

tube, et l'agiter avec quelques gouttes d'une solution à 3 % d'acétate de cuivre. En présence de colophane, la couche de benzine présente une belle couleur vert émeraude et la couche aqueuse est sensiblement incolore. L'observation de la couche de benzine après traitement à l'acétate de cuivre doit se faire après séparation complète des liquides ; on pourra d'ailleurs hâter cette séparation en ajoutant un peu d'eau ;

2° Essai STORCH-MORAWSKI (modification de LANGMUIR). Environ 1 gr. de matière est chauffé jusqu'à dissolution avec 15 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Après refroidissement, on filtre, et additionne le filtrat de 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. En présence de colophane, on observe la coloration bleue-violette connue (1).

b) *Essai de solubilité.* — On dissout, en chauffant légèrement, environ 3 gr. de matière pulvérisée assez finement, dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool. La dissolution doit être rapide. La même quantité doit se dissoudre à une température modérée dans 25 cm<sup>3</sup> d'une solution de borax à 5 %, et ne pas se gélatiser au refroidissement. La même quantité de matière doit également se dissoudre dans 50 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 5 % ainsi que dans 25 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 5 %.

Si la dissolution n'est pas complète, il y a grande vraisemblance que l'on est en face d'une falsification importante ; il peut, il est vrai, s'agir d'une gomme-laque anormale, mais ce cas est très rare. D'ailleurs un tel produit pourrait être classé comme « non marchand », tout comme s'il était falsifié. Des gommes-laques additionnées de faibles quantités de colophane ou de copal, peuvent, d'autre part, présenter des solubilités normales. Un jugement précis ne sera possible qu'à la suite d'un examen plus approfondi.

## II. — *Essais complémentaires de la gomme-laque.*

Outre les essais décrits au paragraphe précédent, on déterminera l'I. S. et l'I. A. Un I. A. supérieur à 70 ou inférieur à 35 fait présumer une falsification. Une élévation (surtout colophane, copal) comme un écart notable de ces valeurs limites, doivent dans tous les cas conduire

(1) Comme dans les gommes-laques orangées commerciales, on trouve jusqu'à 3 % de colophane non ajoutée, on ne pourra conclure à une falsification simplement parce que la réaction de LANGMUIR aura été positive. L'essai de WOLFF, avec quelque habitude, et à l'aide d'essais témoins portant sur un produit connu, permettra de dire si la teneur en colophane est excessive. On ne pourra toutefois pas en tirer une conclusion ferme, mais seulement déterminer s'il y a ou s'il n'y a pas lieu d'effectuer le dosage.

à refuser le produit. Un I. S. inférieur à 180 ou supérieur à 225 (ce dernier cas est très rare) est également suspect, et, en cas d'écart notable, indique une fraude certaine. L'I. E., différence des deux précédents est très important à considérer. Inférieur à 135, il est déjà très suspect, et, inférieur à 125, il doit faire conclure au refus du produit.

### III. — *Essai définitif d'une gomme-laque et dosage de la colophane dans les produits falsifiés.*

a) Pour pouvoir porter un jugement décisif sur une gomme-laque il faut encore effectuer des *déterminations quantitatives de solubilité*, notamment dans l'éther de pétrole et l'éther. On opérera de préférence en laissant le produit bien s'imprégner du dissolvant, puis en mélangeant de sable la matière imprégnée et plaçant le tout dans un appareil à extraction ; cette façon de faire a été décrite à propos du dosage de la colophane dans le copal (page 25). Un extrait à l'éther de pétrole supérieur à 5 % est très suspect, ainsi qu'un extrait éthéré supérieur à 20 %. On rencontre parfois, mais très rarement, des gommages-laques donnant 25 % de soluble à l'éther. Dans les gommages-laques orange et citron, on trouve au plus 12 à 16 % de soluble à l'éther.

b) *Indice d'iode.* — Celui-ci s'exécutera d'après la modification de LANGMUIR ; il donne la possibilité de doser la colophane quand les autres méthodes sont en défaut (1).

Exécution du dosage de la colophane d'après LANGMUIR : il faut avant tout noter que les indications données doivent être rigoureusement suivies si l'on veut obtenir de bons résultats.

On place dans un flacon bouchant à l'émeri, 0,2 gr. de gomme-laque, et ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On chauffe doucement, en plongeant de temps en temps le flacon dans l'eau chaude, jusqu'à ce que la dissolution soit complète (la dissolution est d'autant plus rapide qu'il y a plus de colophane). On ajoute alors à la pipette 10 cm<sup>3</sup> de chloroforme chimiquement pur et 20 cm<sup>3</sup> de liqueur d'iode de WIJS (v. partie ana-

(1) A.-C. LANGMUIR et J.-S. WHITE ont insisté (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 30, n° 13) sur la nécessité de suivre strictement les indications données.

Le sous-comité pour l'analyse de la gomme-laque indique cette méthode comme la plus commode pour le dosage de la résine dans la gomme-laque ; il prescrit expressément de se conformer exactement aux détails d'exécution indiqués, notamment en ce qui concerne l'emploi constant d'acide acétique de même concentration. Cet acide doit avoir un point de fusion de 14° 7 à 15°, ce qui correspond à une teneur de 99 % environ (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 29, n° 18).

lytique, page 14). On ferme le flacon et le laisse en repos exactement une heure dans l'obscurité (il est commode de se faire avertir par un réveil). Une teneur importante en colophane se trahit déjà par la coloration brun rougeâtre de la liqueur, qui, au début, était jaune pâle. Au bout de l'heure de repos, on titre l'iode libre après addition d'iodure de potassium, comme dans la méthode de WIJS. On fera, comme dans celle-ci, un essai témoin, et calculera l'I. I. comme dans cette méthode.

Calcul de la teneur en colophane à l'aide de l'I. I. : LANGMUIR admet que l'I. I. de la gomme laque est = 18 et que celui de la colophane = 228. Donc, l'indice d'une gomme-laque falsifiée étant égal à  $i$ , sa teneur en colophane sera égale à  $\frac{i - 18}{2,1}$  (1).

*Exécution de la méthode de WOLFF.* — On pèse exactement 3 gr. de gomme-laque pulvérisée, que l'on place dans un entonnoir à décanation, avec exactement 30 cm<sup>3</sup> d'un mélange de 65 cm<sup>3</sup> d'acétone avec 20 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96 % et 15 cm<sup>3</sup> d'eau. Si l'on est en présence d'une forte proportion de résine, il vaudra mieux prendre 70 cm<sup>3</sup> d'acétone, 15 cm<sup>3</sup> d'alcool et 15 cm<sup>3</sup> d'eau. Quand l'échantillon est dissous (jusqu'à la cire de la gomme-laque), on ajoute exactement 25 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole (bouillant au-dessous de 50°) et on agit avec soin. Après séparation des liquides, que l'on accélère s'il y a lieu par addition de 2 à 3 gouttes d'eau, on fait écouler la couche inférieure (y compris la cire non dissoute) dans un deuxième entonnoir à décanation et on l'agit de nouveau avec 25 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole. On laisse de nouveau déposer, puis on réunit les éthers de pétrole dans un petit ballon, et lave les entonnoirs avec environ 15 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole que l'on réunit au reste. On distille alors la plus grande partie du dis-

(1) LANGMUIR a trouvé pour 19 échantillons de gomme-laque, des I. I. compris entre 13,4 et 31,4 ; pour 7 colophanes, il trouva de 178 à 235. C'est naturellement insuffisant pour que la moyenne de ces résultats puisse être regardée comme absolue. Toutefois, d'après WOLFF, la valeur trouvée par LANGMUIR est assez satisfaisante pour que, dans 85 % des cas, on puisse compter sur une erreur inférieure à 3 %. On ne peut évidemment exiger, surtout pour des mélanges comme sont les résines, d'obtenir la même exactitude que dans les analyses de composés définis.

LANGMUIR indique également un essai « de blanchiment », pour lequel on dissout 28 gr. de gomme-laque dans une solution de 5 gr. de carbonate de soude sec dans 350 cm<sup>3</sup> d'eau. Avec de l'habitude, on reconnaît dès lors une proportion notable de colophane à l'odeur, et à la séparation de flocons visqueux. Après filtration, ou passage sur un tamis fin, on ajoute 150 à 175 cm<sup>3</sup> de solution d'hypochlorite de soude, dont 10 cm<sup>3</sup> correspondent à 32 cm<sup>3</sup> de solution d'arsénite  $\frac{N}{10}$ . Avec les gommés-laques pures, une heure suffit pour que l'on arrive à une décoloration complète (teinte crème). La température, pendant ce temps, doit être voisine de 40°. En présence de colophane, il faudra employer jusqu'à 350 cm<sup>3</sup> et plus de solution d'hypochlorite. On essaie de temps en temps, au moyen de papier à l'iodure de potassium amidonné, pour voir s'il existe encore du chlore en excès (coloration bleue). Avec les gommés laques pures, cette coloration se produit longtemps ; en présence de colophane au contraire, on ne l'observe souvent plus au bout de vingt minutes.

solvant que l'on récupère à l'aide d'un réfrigérant, puis on place l'extrait concentré dans une petite capsule, et on chasse complètement l'éther de pétrole au bain-marie (entourer la flamme d'une toile métallique, ou mieux ne placer la capsule qu'une fois l'eau portée à l'ébullition et la flamme éteinte). On met ensuite dans la capsule 10 cm<sup>3</sup> d'un mélange de 9 vol. d'éther de pétrole avec 1 vol. d'éther éthylique, et on délaie bien avec une baguette de verre aplatie, puis on verse sur un petit filtre (sans y faire tomber l'insoluble) et reçoit le liquide filtré dans une petite capsule tarée. On épuise encore une fois le résidu insoluble avec 10 cm<sup>3</sup> du même mélange, que l'on verse sur le même filtre que le précédent, et on rince la capsule et le filtre avec trois fois 2 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole pur. On évapore la solution filtrée, puis sèche le résidu à 105-110° jusqu'à poids constant (parfois jusqu'à début d'augmentation de poids). Si l'on a ainsi obtenu  $x$  gr. de résidu d'évaporation, la teneur réelle en colophane sera

$$\left(\frac{100x}{3} - 1,0\right) f,$$

où  $f$  est un facteur qui, pour une valeur de la parenthèse égale à 1 à 10 et 25 à 30 est égal à 1,25 ; pour une valeur de la parenthèse de 10 à 15 et de 20 à 25 est égal à 1,30 ; pour une valeur de la parenthèse de 15 à 20 est égal à 1,35 ; pour une valeur de la parenthèse supérieure à 30, est égal à 1,20.

Après pesée, on dissout la matière obtenue dans l'alcool à 96 %, *tout doit être soluble, sauf au plus quelques flocons insignifiants*. Si la solution est trouble, on la filtre, puis on chasse l'alcool, sèche et pèse. On calcule alors, sur cette nouvelle pesée de  $y$  gr., la teneur en colophane au moyen de la formule  $\left(\frac{100y}{3} - 0,5\right) f$ ; où  $f$  aura les mêmes valeurs que précédemment. WOLFF indique 2 % comme limite d'erreur; les teneurs inférieures à 2 % ne pourront par suite pas être déterminées avec certitude.

Ces deux méthodes, de LANGMUIR et de WOLFF, donnent de bons résultats. Il est bon de les employer toutes deux, comme contrôle réciproque. Le résidu obtenu dans la méthode WOLFF peut d'ailleurs encore être identifié comme colophane par ses réactions et par la mesure de ses constantes.

Dans la méthode de LANGMUIR, une élévation de l'indice d'iode

attirera l'attention sur la présence de copals, de sandaraque, de résine acaroiide, etc... Toutefois, les valeurs des I. I. de ces diverses résines étant assez variables, on ne peut espérer en obtenir ainsi la détermination quantitative.

#### A analyse de la gomme-laque blanchie.

Il est très important ici, à côté des essais de pureté, de déterminer la teneur en eau. Celle-ci peut, d'une manière générale, atteindre jusqu'à 30 % ; on en trouve de 15 à 20 % dans les bonnes sortes ; il y a lieu de refuser les teneurs supérieures à 30 %.

L'essai se fera le plus rapidement de la façon suivante : 10 gr. d'échantillon moyen (voir ci-dessous) sont dissous dans l'alcool et amenés à un volume de 200 cm<sup>3</sup>. On prend 20 cm<sup>3</sup> de la solution immédiatement après l'avoir agitée. Ces 20 cm<sup>3</sup> sont évaporés dans un petit ballon rond, et, quand presque tout l'alcool est parti, on y fait le vide en remuant constamment, de façon que la résine qui se sépare se dépose le long des parois du ballon. On chauffe enfin encore quinze minutes au bain-marie, en maintenant le vide.

La teneur en eau peut aussi se déterminer par distillation, selon la méthode de MARCUSSON, on partira alors, autant que possible, de 20 gr. de gomme-laque et au moins 300 cm<sup>3</sup> de xylol.

Si l'on n'a pas la possibilité de faire le vide, on opère, selon WOLFF, de la manière suivante : on divise rapidement la matière en morceaux de la grosseur d'un haricot environ, et la mélange avec soin dans un flacon bien bouché. On en pulvérise alors rapidement une partie au mortier, et en pèse de 3 à 5 gr. dans une capsule tarée tenue toute prête ; peser rapidement. Les boîtes de Pétri, utilisées pour les travaux bactériologiques, sont très commodes pour cet usage, car leur couvercle assure, pendant la pesée, une protection suffisante contre l'évaporation de l'eau. La capsule, découverte, est abandonnée quelques heures à la température ordinaire (ou, si cela ne produit aucune fusion, sur le couvercle d'une étuve dont la température intérieure ne dépasse pas 100°). On laisse ainsi pendant une heure, à une température qui peut atteindre 50 à 60°, mais doit toujours rester au-dessous du point de fusion. On élève ensuite peu à peu la température, d'environ 5° par demi-heure jusqu'à fusion, mais jamais au-delà de 100°. La masse est encore laissée un quart d'heure à cette température, puis pesée après

refroidissement dans un exsiccateur. La perte de poids représente la teneur en eau.

L'échantillonnage doit se faire en broyant grossièrement tout l'échantillon. Quand ce n'est pas possible, on peut aussi, d'après WOLFF, prélever sur la masse quelques morceaux de 4 à 5 cm. de long, en forme de coin, la base, d'environ 2 cm. de large, correspondant à la partie intérieure. On en prendra ainsi au moins six répartis sur toute la masse.

Il est utile aussi de *doser les acides libres*, dont la présence s'explique aisément par le traitement subi. Ce dosage peut, d'après WOLFF, se faire de la façon suivante (1) :

1 à 2 gr. de matière sont dissous dans 30 à 50 cm<sup>3</sup> d'alcool neutre, et on ajoute, en remuant avec soin, 300 à 400 cm<sup>3</sup> d'eau. La résine ne doit pas se précipiter aussitôt en gros flocons, mais donner d'abord un trouble général. Après addition de quelques gouttes d'amidoazobenzène, s'il se produit une coloration rouge notable, on versera de la liqueur de soude  $\frac{N}{10}$  ou  $\frac{N}{20}$  jusqu'à virage à la teinte vin blanc. On ajoute alors quelques gouttes de phénolphtaléine, et continue le titrage jusqu'à coloration rouge. Le résultat du titrage à l'amidoazobenzène peut être calculé en acide sulfurique. Il mesure la teneur en *acides minéraux libres*. Le résultat du titrage à la phénolphtaléine peut être calculé comme un I. A. (nombre de mmgr. de KOH pour 1 gr. de matière). Dans les gommés-laques normales, bien blanchies, l'I. A. ainsi obtenu est environ 1/2 ou 1/3 de l'I. A. propre de la substance (déterminé en solution alcoolique). Les acides minéraux libres, ainsi qu'un I. A. trop élevé par cette méthode, pourraient avoir pour effet de modifier la couleur des métaux recouverts de vernis préparés avec ces laques, ou d'agir sur les couleurs d'aniline dans le cas de vernis colorés. WOLFF a trouvé parfois des échantillons qui, essayés directement, paraissaient ne pas contenir d'acides minéraux, mais en mettaient en liberté au bout de quelque temps, ou plus vite par agitation avec de l'eau. Dans ce cas, ce n'est qu'au bout de vingt-quatre heures qu'on titrera la solution hydro-alcoolique préparée comme ci-dessus, sans se préoccuper des flocons de résine déposés, et en employant

(1) Cette détermination ne peut se faire par simple épauement à l'eau, car beaucoup de ces gommés adsorbent des quantités d'acides minéraux, faibles mais déjà nuisibles, et les retiennent très énergiquement.

l'amidoazobenzène comme indicateur. Les gommes-laques blanchies, normales, étaient exemptes d'acidité minérale au bout de ce temps. La teneur en  $\text{SO}^3$  admissible est, au maximum, de 0,1 %.

Pour le dosage de la colophane, WOLFF ne recommande que les méthodes d'extraction, car les méthodes aux indices d'iode ou de brome ne conviennent pas pour les gommes-laques blanchies. Elles peuvent néanmoins servir à fixer la teneur minimum ; pour cela, dans la méthode de LANGMUIR (v. page 33), on remplacera, dans la formule employée, le nombre 18 par le nombre 8, les gommes-laques blanchies ayant un indice d'iode plus faible.

Pour rechercher le copal soluble dans l'alcool, on peut, d'après WOLFF, opérer comme suit : on pulvérise, avec addition de sable, 2 à 3 gr. exactement pesés de gomme-laque et imbibe la masse d'éther de pétrole, comme il a été indiqué pour le dosage de la colophane dans le copal ; on épuise ensuite complètement à l'éther de pétrole. On change alors le ballon, et opère un épuisement à l'éther. Une gomme-laque blanchie, pure, donne rarement plus de 14 % de matières extractibles ainsi à l'éther ; le copal passe à peu près intégralement en solution. On peut d'ailleurs examiner ensuite l'extrait étheré (voir analyse des vernis à l'alcool). En traitant à la benzine le produit déjà épuisé par l'éther de pétrole puis par l'éther, on n'en retire guère plus de 4 à 5 % dans le cas d'une gomme-laque pure. Un nombre plus élevé indiquera la présence de copal ou d'autres résines.

### Asphaltes (Asphaltes naturels et Brais).

Le moyen principal d'étude est ici la détermination du point de ramollissement d'après la méthode de KRAMER et SARNOW (v. page 7). On peut aussi, pour les brais, déterminer la proportion d'insoluble dans le xylol (appelé dosage du carbone), et les cendres (voir à la fin du chapitre).

Dans l'examen chimique, on aura surtout à se préoccuper de la recherche des brais de houille ou de lignite dans l'asphalte naturel.

**Recherche des brais de houille d'après Graefe.**

(Modification de LOEBELL.)

L'échantillon (quelques grammes) pulvérisé, est mis à digérer avec de l'acétone, à la température du laboratoire. Si la pulvérisation se fait mal, on la facilitera par une addition de sable. Une coloration foncée du liquide rend déjà très vraisemblable la présence de brais de goudrons, car les asphaltes naturels ainsi que le brai de pétrole donnent des extraits incolores ou jaunes. On chasse l'acétone par évaporation, puis on chauffe cinq minutes avec une liqueur normale aqueuse de soude (10 cm<sup>3</sup> par gramme de matière). Après refroidissement, on filtre, et en refroidissant le filtrat dans l'eau glacée, on ajoute quelques gouttes d'une solution fraîchement préparée de chlorure de diazobenzène. Dans cette opération, le liquide doit rester alcalin. En présence de brais de goudron, il se produit une coloration rouge, ou même un précipité rouge (matière colorante diazoïque provenant de la copulation du chlorure de diazobenzène avec les phénols, toujours présents dans les brais de goudron).

Pour préparer la solution de chlorure de diazobenzène, on dissout 1 cm<sup>3</sup> d'aniline, fraîchement distillée, dans 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique (D = 1,125) et ajoute suffisamment d'eau pour dissoudre le sel formé. On refroidit dans l'eau glacée, et verse peu à peu 8 cm<sup>3</sup> d'une solution à 10 % de nitrite de soude. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 3°.

**Recherche du brai stéarique.**

On distille dans une petite cornue 30 gr. de matière, ou, suivant la teneur en cendres, une quantité suffisante pour contenir 30 gr. de matière organique. On recueille deux fractions de 4 à 5 cm<sup>3</sup> chacune. Celles-ci sont dissoutes dans l'éther, lavées à l'eau pour enlever les acides minéraux qui pourraient s'y trouver (provenant d'une purification insuffisante) puis, après addition d'alcool, on détermine, au moyen d'une liqueur de potasse alcoolique, l'indice d'acidité en opérant de la façon habituelle.

On obtiendra les résultats suivants :

	Brai de pétrole.	Asphalte naturel.	Brai stéarique.
Fraction n° 1	< 1	Notablement > 1	Beaucoup > 10
Fraction n° 2	0	Un peu > 1	Presque comme la fraction n° 1 ; en tout cas plusieurs unités.

**Recherche du brai de pétrole dans l'asphalte naturel.**  
(d'après MARCUSON).

On dissout 20 gr. de bitume dans 30 gr. de benzine dans un petit ballon, en opérant au réfrigérant à reflux. On verse la solution, en agitant, dans 400 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole. Après une à deux heures de repos, on filtre les asphaltènes séparés, et les lave à l'éther de pétrole. Le liquide est agité, à trois reprises, dans un entonnoir à décantation, avec chaque fois 30 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, puis avec une solution alcaline (4 gr. de NaOH dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 50 %), et enfin avec de l'eau.

On évapore ensuite l'éther de pétrole, chauffe cinq minutes au bain-marie et pèse. On chauffe encore cinq minutes, pèse de nouveau, et renouvelle ces opérations jusqu'à poids constant.

Le résidu, placé dans un tube à essais de 15 mm. de diamètre, est chauffé dix minutes au bain-marie, puis refroidi à 20°. On le laisse reposer tranquillement une heure à cette température.

On fera en outre un dosage de cendres. Si le résidu, rapporté à la matière supposée exempte de cendres, dépasse 34 % [ou, pour une teneur en cendres de  $a$  %, dépasse  $0,34(100 - a)$ ], ce qui entraîne à 20° une consistance pâteuse ou des dépôts ressemblant à la vaseline, la présence de brai de pétrole est probable. On la confirmera en déterminant la teneur en paraffine des parties huileuses.

Pour cela, on opérera ainsi :

Le résidu précédemment obtenu est introduit, le plus complètement possible, dans un petit ballon à fractionnement et on pèse, la quantité ainsi introduite. On distille jusqu'à 300°, change le récipient et poursuit la distillation jusqu'à formation de coke. On pèse la seconde fraction, puis on prélève 1 gr. que l'on dissout dans 20 cm<sup>3</sup> d'un mélange

à volumes égaux d'alcool et d'éther. On refroidit à  $-20^{\circ}$ , et filtre dans un entonnoir refroidi à  $-20^{\circ}$ . Le filtrat, évaporé, est soumis une seconde fois au même traitement. L'ensemble de la paraffine recueillie est dissous dans la benzine, on fait passer quantitativement cette solution dans une capsule tarée, évapore la benzine et pèse le résidu.

Si celui-ci représente  $r$  %, la teneur en paraffine de la partie huileuse soumise à la distillation sera  $\frac{rd}{m}$ ,  $d$  représentant la quantité de matière passant au-dessus de  $300^{\circ}$ , et  $m$  la quantité de matière distillée.

Si la valeur de  $\frac{rd}{m}$  est supérieure à 2, on devra conclure à la présence de brai de pétrole. (Sensibilité environ 35 %.)

#### Détermination de l'asphalte naturel en présence de brais stéariques.

On dissout 10 gr. de brai dans 25 cm<sup>3</sup> de benzine. Après refroidissement, on ajoute 30 cm<sup>3</sup> de liqueur de potasse alcoolique  $\frac{N}{2}$ ; on agite brièvement, puis ajoute rapidement environ 200 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96 %. Après quelque temps de repos, on décante la liqueur alcoolique, et lave avec un peu d'alcool le résidu restant dans le ballon. Ensuite, ce résidu est débarrassé d'alcool en le chauffant et en y faisant le vide. Après cela, on le dissout dans l'éther en ajoutant quelques petits fragments de chlorure de calcium. On filtre, pour séparer le résidu insoluble (asphaltènes) et reçoit le liquide dans un tube à essais où on le traite par une solution de 0,4 gr. de bromure mercurique dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Laisser alors reposer une nuit. Le lendemain, on recueille sur un filtre le dépôt, le lave à l'éther, et le dissout sur le filtre au moyen de benzine chaude. Des quantités sensibles d'asphalte naturel ou de brai de pétrole manifestent alors leur présence par une coloration brun foncé de la benzine.

#### Quelques essais simples des asphaltes et des brais.

Le brai de houille, agité avec de l'alcool, donne une solution allant du brun au brun noir, avec une fluorescence verte caractéristique. Le brai de lignite donne généralement une solution brune, avec une forte fluorescence verte ou

bleue. Au contraire, les asphaltés naturels et les brais de pétrole donnent des solutions peu colorées, avec faible fluorescence bleue.

D'après KOVACS (*Journ. Chem. Soc. Ind.*, 1902, p. 1077) on épuise d'abord le bitume au sulfure de carbone, évapore la solution et sèche le résidu à 110°. On le dissout alors dans 2 parties 1/2 de sulfure de carbone, et effectue sur cette solution les réactions suivantes :

1° Ajouter à 1 cm<sup>3</sup> de solution 2,5 cm<sup>3</sup> d'essence de térébenthine. Le brai de houille donne une solution brun clair et un résidu brun ; les asphaltés naturels donnent une solution foncée sans résidu ;

2° Ajouter à 1 cm<sup>3</sup> de solution 10 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. Le brai de houille donne un précipité brun, l'asphalte naturel fournit un dépôt noir, visqueux, tandis que celui que, donne le brai de pétrole est noir et floconneux. Si l'on filtre et sèche à 90-95°, le précipité donné par le brai de houille est pulvérulent, mat et brun clair ; celui du brai de pétrole est noir, mat et terreux, et s'effrite facilement entre les doigts.

Un autre essai consiste à chauffer longuement le brai avec une liqueur de potasse alcoolique. On filtre encore chaud. En présence de brai de suint, il se fait, dès le refroidissement, un abondant précipité. Si tel n'est pas le cas, on étendra d'eau et acidifiera ; le brai stéarique donne, dans ces conditions, un abondant précipité (on a souvent un faible précipité aussi avec le brai de houille).

Si dans l'un ni l'autre cas on n'a eu de précipité, une coloration intense de la liqueur alcaline indiquera la présence de brai de goudron, une coloration faible, augmentant avec le temps, fera reconnaître un asphalte naturel, enfin, une coloration extrêmement faible sera fournie par le brai de pétrole.

En présence de brai de goudron de bois, si l'on distille dans une petite cornue 10 à 15 gr. de matière, on obtiendra toujours, à côté des produits huileux que donnent tous les bitumes, au moins quelques gouttes de liquide aqueux acide.

NATURE de L'ASPHALTE	COULEUR	POINT de RAMOLLISSEMENT	CENDRES %
Trinidad.	Brun noir.	Vers 85°.	40 à 50.
Gilsonit.	Noir foncé, brillant.	Vers 100°.	Minime.
Grahamit.	Noir ; semblable à la houille.	Infusible.	Minime.
Asphalte d'Italie.	Gris brun à noir brun.	Tombe en poudre à chaud.	75 à 90.
Californic (La Patera).	Brun noir.	> 100°	env. 50.
Mexican-Eagle.	Noir brillant.	50 à 60°.	Minime.

La différenciation des diverses sortes d'asphaltes naturels n'est pas facile, c'est en grande partie une question d'expérience. Les points de repère les plus importants seront fournis par la teneur en cendres et le point de fusion (point de ramollissement d'après KRAMER-SARNOW).

Les conclusions seront naturellement prudentes et ne s'appliqueront que lorsque les essais précédents auront montré sans ambiguïté l'absence de produits artificiels (brais).

### Résines de coumarone.

Il est surtout important de déterminer la couleur. La comparaison avec des solutions de bichromate de potasse de titres déterminés, recommandée pour les graisses et les huiles par les règlements de guerre, n'est guère applicable, en raison de la teinte trop rougeâtre des solutions types.

L'échelle colorimétrique de KNAUTH et WAIDINGER (construite par KEYL à Dresde) et formée de 18 solutions colorées bien graduées, donne de bons résultats. Pour faire un essai, on dissout la résine autant que possible dans le double de son poids de benzine pure incolore, et on place cette solution dans un des tubes de l'appareil. Après avoir trouvé la solution type la plus voisine par excès, on étendra de dissolvant jusqu'à égalité de coloration.

Pour la « dureté », le mieux sera de s'en rapporter au point de ramollissement, déterminé selon KRAMER-SARNOW.

Pour doser l'acide sulfurique libre et combiné, que l'on peut rencontrer dans les produits mal lavés, WOLFF recommande les essais suivants :

Dosage de l'acide sulfurique libre : 10 ou 20 gr. de résine sont dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de benzine ou de xylol neutres, et l'on agite à plusieurs reprises cette solution avec de l'eau chaude (il suffit généralement de trois traitements par 20 cm<sup>3</sup> d'eau). Les eaux de lavage sont réunies et filtrées. On porte le liquide à 80°, y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Il faut éviter d'élever la température jusqu'à l'ébullition, car il pourrait y avoir hydrolyse de composés sulfonés, et l'on conclu-

rait à tort à la présence d'acide sulfurique libre. Le sulfate de baryte est recueilli, etc., par les moyens habituels.

Dans le liquide filtré, on peut doser l'*acide sulfurique combiné soluble*. Pour cela, on alcalinise au carbonate de soude, évapore et chauffe le résidu jusqu'à fusion après l'avoir additionné d'un peu de nitrate de potasse. Dans le produit de la fusion, repris par l'eau, on dose l'acide sulfurique. Pour savoir si l'acide sulfurique trouvé existait réellement à l'état libre ( $\text{SO}_4\text{H}^2$  ou acides sulfoconjugués), on titrera l'extrait aqueux avec de la soude  $\frac{N}{10}$ . On doit trouver ainsi la même quantité de  $\text{SO}_3$  que précédemment.

Pour déterminer la quantité totale d'acide sulfurique libre et combiné (même à l'état insoluble dans l'eau) le plus simple sera de saponifier 15 gr. de matière avec une liqueur de potasse alcoolique binormale. Une fois la saponification effectuée (une demi-heure), on évapore, acidule à l'acide chlorhydrique et complète à 200 cm<sup>3</sup> avec de l'eau, sans se préoccuper de la résine. On ajoute alors encore 10 cm<sup>3</sup> d'eau pour tenir compte du volume de cette résine, on filtre sur un filtre sec, et, dans 100 cm<sup>3</sup> de la liqueur, on dose l'acide sulfurique.

D'après MARCUSSON (*Chem. Zeitung* 1919, p. 110) il n'y a pas que l'acide sulfurique libre et soluble à l'eau qui soit nuisible, mais aussi l'acide sulfurique insoluble, fixé selon lui à l'état d'acides sulfoalcoylés ; ceux-ci pouvant, par hydrolyse, produire de l'acide sulfurique libre. Dans les échantillons examinés par WOLFF, il est probable que l'acide libre s'est formé de cette façon.

Toutefois, comme beaucoup de résines de coumarone contiennent un peu d'acide sulfurique combiné, on doit en admettre un peu, quoi qu'en donnant toujours la préférence aux produits qui en contiendront le moins.

### Résines phénoliques (Formolite) et autres résines artificielles.

Une analyse chimique est, ici, généralement superflue. On devra toutefois exécuter un certain nombre d'essais pratiques, tels que les essais de solubilité dans les divers dissolvants employés dans la pra-

tique, dans l'huile de lin, l'essai de cuisson avec l'huile de lin pour les produits (Kopalersatz) destinés à remplacer le copal dans les vernis gras. On fera aussi des essais de mélange avec les couleurs, en faisant attention que beaucoup de ces résines ont tendance à épaissir ou à prendre un aspect caséeux avec les couleurs. Enfin, on ne négligera pas les essais de peinture. Pour ces derniers, l'observation devra pouvoir se prolonger pendant un temps suffisant.

Nous ne pouvons recommander les indications données de divers côtés, tendant à soumettre les pièces d'essai peintes à des températures de 70 à 100°, en vue d'accélérer les modifications que l'on désire observer (durcissement, fragilité, écaillage, modifications de teintes, etc., etc...). En effet, ces modifications peuvent être tout autres à ces températures qu'à la température ordinaire. En tout cas, les conclusions d'essais faits dans ces conditions ne devront être formulées qu'avec une grande prudence. Outre les modifications de la peinture, il faudra observer pendant assez longtemps celles des résines elles-mêmes. Il n'est pas rare, en effet, que les propriétés des résines artificielles changent très sensiblement avec le temps.

#### Appendice.

L'examen de la *paraffine*, peu employée dans l'industrie des vernis, peut se limiter à la détermination de la couleur et du point de fusion ou du point de solidification.

La cire d'abeilles, qui figure aussi parmi les matières premières rarement employées, peut être soumise aux essais suivants :

1° L'I. A. est de 19 à 21, et va jusqu'à 25 pour les cires blanchies. L'I. S. est de 91 à 95, peut aller jusqu'à 100 pour les cires blanchies ;

2° L'indice de rapport  $\frac{\text{I. S.} - \text{I. A.}}{\text{I. A.}}$  va de 3,5 à 3,8, rarement 4 (il est de 3 à 4 pour la cire blanche).

Il est bon de compléter ces déterminations par l'essai de FEHLING, pour rechercher les acides stéarique ou palmitique. On chauffe pendant quelques minutes 1 gr. de matière avec 10 cm<sup>3</sup> d'alcool à 80 %, puis on refroidit à 20° et filtre. On additionne d'eau le filtrat. La cire pure donne, dans ces conditions, au plus une opalescence par addition d'eau. En présence d'*acide stéarique ou palmitique* au contraire, on observe un trouble notable, et dès que leur proportion dépasse 1 %, il y a séparation de flocons. On pourra rechercher les *additions de paraffine* par l'essai de WEINWURM : on saponifie 5 gr. de cire, au réfrigérant à reflux, avec 25 cm<sup>3</sup> de liqueur de potasse alcoolique  $\frac{N}{2}$ . On chasse ensuite l'alcool au bain-marie, et ajoute 20 cm<sup>3</sup> de glycérine pure. Après disso-

lution complète au bain-marie, on étend de 100 cm<sup>3</sup> d'eau. La cire pure donne ainsi une masse limpide, transparente, tandis qu'en présence de paraffine on obtient une masse trouble ou un précipité. Quelques sortes de cires étrangères peuvent donner un trouble dans ces conditions. Pour le dosage de la paraffine dans la cire d'abeilles, voir BUCHNER, *Zeitschrift für öffentl. Chemie*, 1913, p. 447.

Pour plus de détails, ainsi que pour les autres cires, voir *L'Analyse des graisses et huiles*, de MARCUSSON (vol. XIV de la présente collection, p. 89 et 90).

Pour les nitrocelluloses et les acétates de cellulose, on fera un essai de solubilité. D'autres essais seront en général inutiles ; s'il y a lieu, on les conduira selon le cas particulier envisagé.

### III - Huiles et Vernis gras

#### Huile de lin.

Pour l'analyse d'une huile de lin, on effectuera les essais de pureté par détermination des constantes et les essais d'utilisation.

##### A. — Essais de pureté.

1° Pour un essai rapide, il suffit souvent de déterminer la densité (valeur normale :  $d_{20/4} = 0,927$  à  $0,931$ ), l'indice de réfraction ( $n_D^{20} = 1,4785$  à  $1,4815$ ), ainsi que l'I. S. et l'I. A. L'I. A. d'une huile fraîche dépasse rarement 3 à 4 ; pour une huile ancienne, il peut aller jusqu'à 6. Une valeur supérieure à 8 est très suspecte. La valeur de l'I. S. est normalement de 188 à 192. Il ne descend pas au-dessous de 187 pour une huile pure ;

2° Dans une analyse plus complète, on aura d'abord à déterminer l'indice d'hexabromures qui, d'après la longue expérience de l'Auteur, permet une conclusion plus sûre que l'indice d'iode (1).

On peut exécuter cet essai de la façon suivante :

##### a) Mise en liberté des acides gras.

On place dans une capsule 10 gr. environ d'huile avec 5 cm<sup>3</sup> de lessive de potasse à 50 % et environ 30 cm<sup>3</sup> d'alcool, et on évapore presque à sec au bain-marie, en agitant fréquemment. On reprend alors par l'eau chaude et verse dans un entonnoir à décantation. Après refroidissement, on acidule à l'acide chlorhydrique, et agite avec de l'éther, qui dissout les acides gras. Cet éther est lavé avec une

(1) Si l'on détermine l'indice d'hexabromures, l'indice d'iode peut être considéré comme superflu. Autrement, on le déterminera comme il est dit page 14. L'indice d'iode est normalement compris entre les limites 180-200 (Wils) ou 170-190 (Hönl).

Dans le cas de l'huile de lin, on peut, d'après WOLFF (Chem. Zeitung 1923, p. 142), calculer approximativement l'indice de Hönl (H) connaissant l'indice de Wils (W), au moyen de la formule : 
$$H = W - \frac{W - 140}{5}$$

solution concentrée de chlorure de sodium, puis séché au moyen de sulfate de soude anhydre. La solution éthérée est évaporée dans un petit ballon rond, et le résidu est séché complètement, en maintenant le ballon une demi-heure dans un bain-marie, à environ 80°, tout en y faisant le vide et en remuant de temps en temps.

#### b) Bromuration.

On dissout 2 gr. des acides ainsi préparés dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther, ajoute une goutte (pas davantage) d'acide acétique cristallisable et refroidit à - 10° dans un mélange de glace et de sel. Dans l'espace d'une demi-heure, on ajoute à cette solution, goutte par goutte, 1 cm<sup>3</sup> de brome. Après deux heures de séjour dans le mélange réfrigérant, on filtre sur un creuset de Gooch garni d'une petite couche d'amianté (il est commode de surmonter celle-ci d'une petite plaque filtrante). On commencera par décanter le liquide ; ensuite, au moyen de 2 cm<sup>3</sup> d'éther refroidi, on fait passer le précipité sur le filtre, et le lave encore deux ou trois fois avec 2 cm<sup>3</sup> d'éther refroidi. On pèse alors le creuset de Gooch et le ballon à bromuration.

Le rendement en hexabromures atteint, pour les huiles normales, au moins 49 %. Le nombre trouvé est généralement voisin de 55.

Les bromures sont placés dans un petit ballon avec 5 cm<sup>3</sup> de benzine par décigramme de bromures, et on chauffe au réfrigérant à reflux. Si la dissolution est complète, la présence d'huile de poisson est à peu près sûrement exclue. S'il reste un peu d'insoluble, on le recueillera par aspiration sur une petite plaque filtrante. (Le mieux est d'entourer l'entonnoir d'un petit serpentín de tube de plomb, où l'on fera passer de l'eau chaude ; on évite ainsi qu'il ne cristallise une trop grande quantité d'hexabromures.) La recherche de l'huile de poisson peut être considérée comme concluante quand les bromures insolubles (*octobromures d'huile de poisson*) chauffés avec précaution, ne fondent pas à 178° et se décomposent en noirissant vers 190°.

#### B. — Essais d'utilisation.

Pour chaque essai d'huile de lin, il faudra faire un *essai de séchage* que l'on joindra aux quelques essais d'utilisation proposés récemment par EIBNER.

1<sup>o</sup> *Essai de séchage simple*: Sur une plaque de verre de 9 × 12 cm., on étale aussi régulièrement que possible, avec le doigt, 3 gouttes d'huile de lin, et on abandonne au séchage en plaçant la plaque bien horizontalement, et en l'abritant de la poussière.

Pour un état hygrométrique de l'air inférieur à 75 % et une température diurne de 20°, avec minimum de 15°, la dessiccation des huiles de lin normales jusqu'à cessation d'adhérence, dure de 3 à 4 jours. Si l'air est plus humide et la température plus basse, la dessiccation peut durer jusqu'à 6 jours pour la formation d'une pellicule adhérent encore au doigt. Les courbes de EIBNER, que nous reproduisons (fig. 8 à 11), montrent quelques influences de l'état atmosphérique et aussi de l'âge de l'huile, dont on doit également tenir compte.'

H. WOLFF. — Vernis et couleurs.

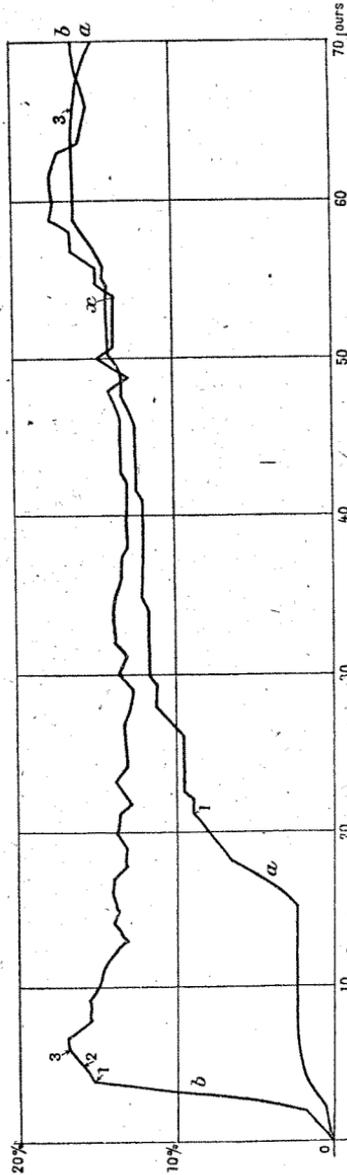


FIG. 8.

a, Huile de lin, jeune, précipitée dans l'obscurité. — b, séchée à la lumière du jour diffusée.  
1, Adhérence. — 2, Viscosité. — 3, Dessiccation jusqu'à cessation d'adhérence jaunie.

Il faut noter qu'une huile jeune, non soumise à l'action de la lumière, sèche très lentement. Si donc on se trouve en présence d'une huile à séchage lent, on ne devra pas la rejeter *a priori*, mais on en placera dans un flacon absolument bien bouché et rempli, que l'on exposera 2 ou 3 jours à la lumière. On recommencera ensuite l'essai de dessiccation.

2° *Etude quantitative de la dessiccation* : On opère comme précédemment, sauf que l'on pèse la plaque de verre avant et après étalement de l'huile. On la pèse ensuite deux fois par jour pendant les deux premiers jours, ensuite trois à quatre fois par jour, jusqu'à commen-

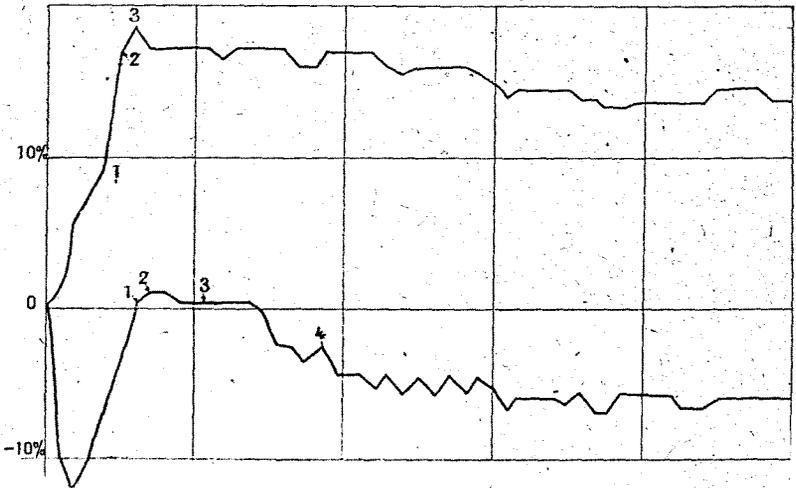


FIG. 9.

a, huile de lin de la Plata précipitée à chaud. — b, la même extraite avec du tétrachlorure de carbone.

1, adhérence. — 2, dessiccation avec adhérence. — 3, dessiccation jusqu'à cessation d'adhérence. — 4, ramollissement.

cement de diminution du poids. Enfin, pour une étude complète, on continuera encore les pesées une fois par jour, pendant deux à quatre semaines. On notera la température et l'humidité si l'on veut que l'essai ait une signification, car la marche de la dessiccation dépend, dans une très grande mesure, de ces deux facteurs. Nous ne pouvons, ici encore, que renvoyer aux courbes de EIBNER.

Pour examiner l'état de la couche, on pourra, sur un essai fait spécialement, opérer en touchant avec le doigt. On peut aussi, comme

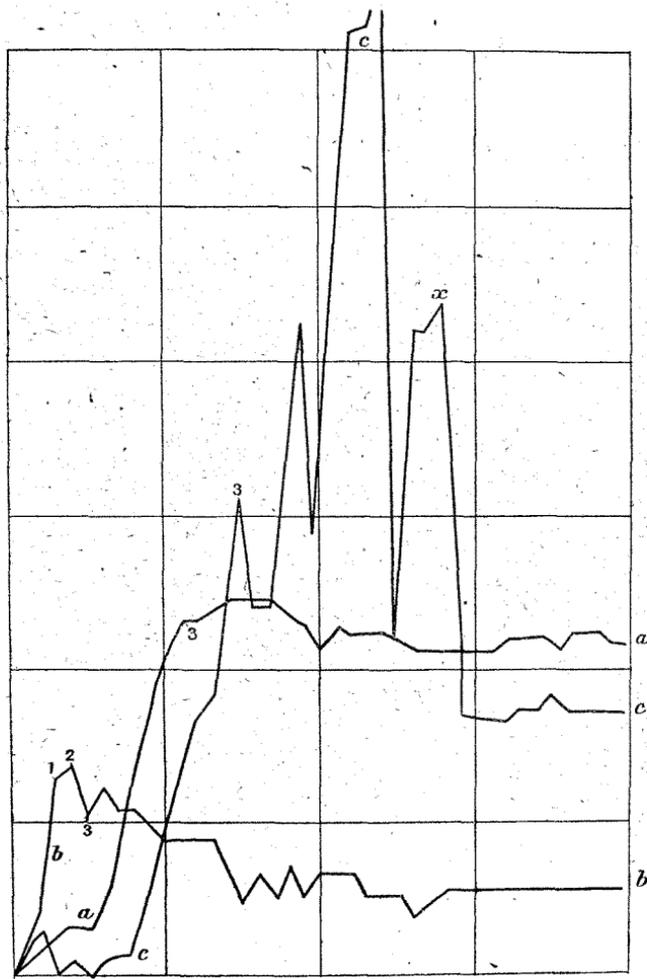


FIG. 10.

*a*, huile de lin dans l'air à humidité normale. — *b*, la même au sec. — *c*, dans l'air saturé de vapeur d'eau.

1-3, Comme pour les autres courbes. — *x*, prise de la source à l'entrée d'air.

l'a proposé BANDLOW, poser de temps en temps une petite bande de papier sur la couche et observer si elle se détache facilement, si elle adhère fortement, ou si des parties de la couche adhèrent au papier (voir aussi le chapitre des essais pratiques).

Pour le phénomène de *ramollissement*, il faudra observer la couche de temps à autre pendant au moins quatre semaines. Lorsque cette réapparition de viscosité se produit, il faut tenir compte de ce que des conditions atmosphériques anormales peuvent provoquer ce phéno-

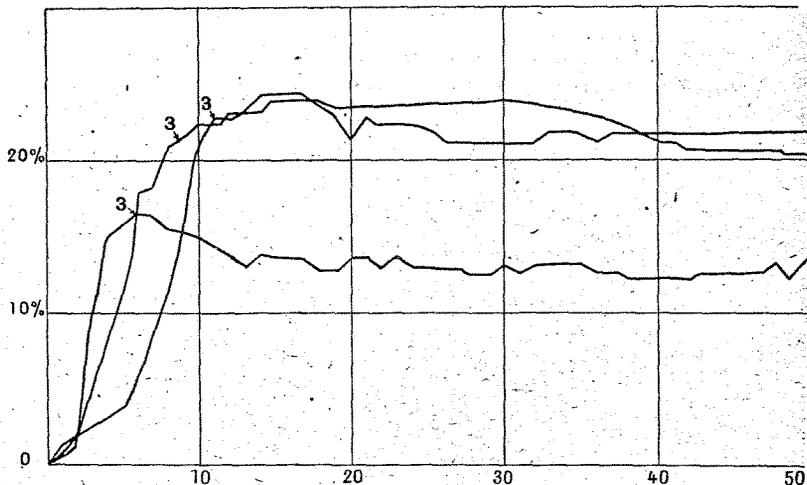


FIG. 11.

a, Huile de lin jeune Erdinger précipitée à froid. — b, la même vieille de cinq semaines. — c, huile de lin Muhldoerfer précipitée à froid.

mène, même sur des huiles et des vernis de très bonne qualité. On devra, dans ce cas, recommencer l'essai dans d'autres conditions, c'est-à-dire sous un meilleur état atmosphérique, afin de pouvoir conclure avec certitude.

Il est à noter qu'une forte perte de poids, après avoir atteint le maximum, indique que la pellicule aura tendance à se déchirer.

3<sup>o</sup> *Essai de chauffage*: On remplit aux trois quarts un tube à essais de l'huile examinée et chauffe dix à quinze minutes à 300°. Les huiles brutes doivent ainsi abandonner leur dépôt en gros flocons, pas trop

foncés. L'huile doit s'être éclaircie. Les huiles pour vernis ne doivent donner aucun dépôt.

4<sup>o</sup> *Point de fusion de la pellicule séchée, d'après EIBNER* : Avec l'huile de lin pure, la pellicule (essai au tube capillaire) ne fond pas ; vers 160°, elle se colore du jaunâtre au brun et se carbonise vers 240 à 260°, en durcissant. Dans le cas d'une addition de 5 % seulement de colophane, on observe ce phénomène vers 115°, et vers 130°, il y a décomposition avec mousse. La pellicule d'huile de pavot fond vers 120-140°, avec mousse.

On peut enfin exécuter encore l'essai suivant, également indiqué par EIBNER.

#### **Essai technique de peinture, pour huile quelconque, d'après Eibner.**

1<sup>o</sup> Essai du point de fusion de la pellicule, comme précédemment ;

2<sup>o</sup> L'huile examinée est broyée, pas trop gras, avec du minium, puis on peint sur verre et laisse sécher jusqu'à cessation d'adhérence au doigt. On râcle alors une partie de la couche sèche, et les petits copeaux de peinture sont traités par l'éther. Si l'huile employée était de l'huile de lin ou une huile siccatrice voisine, l'éther n'enlève rien et ne se colore pas en rouge. Les copeaux restent intacts. Avec l'huile de pavot et les huiles siccatives analogues (peu employées industriellement en peinture), les copeaux se dissolvent après une courte agitation, l'éther paraît coloré en rouge par le minium en suspension, et ce dernier se rassemble bientôt en un dépôt pulvérulent ;

3<sup>o</sup> On broie l'huile, pas trop gras, avec du minium ; on peint sur support non absorbant et laisse sécher jusqu'à cessation d'adhérence au doigt. On recouvre alors cette première couche d'une seconde, composée de la même huile, avec de la laque de garance, du blanc de zinc, de la terre de Siègne, de la terre verte ou du noir d'ivoire. Avec les huiles utilisables industriellement (huile de lin et huile de bois), aucune des couleurs ne se déchire pendant le séchage ; avec les huiles de faible valeur au contraire (genre huile de pavot), toutes les couleurs se déchirent plus ou moins.

## Huile de bois.

### Essai de pureté.

Déterminations de la densité et de l'indice de réfraction, ainsi que de l'I. A. et de l'I. S., complétées par l'essai de chauffage et l'essai d'ILLHINEY.

1° *Densité* (à 20°) : comprise entre 0,936 et 0,944. Les valeurs inférieures à 0,936 sont toujours très suspectes; les valeurs supérieures à 0,944 ne se rencontrent pas dans les huiles âgées ou conservées à chaud ;

2° *Indice de réfraction* (à 20°) : environ 1,518 à 1,525 ; les huiles de bois du Japon peuvent descendre à 1,503 ou 1,505. Pour les huiles de bois de Chine, les valeurs inférieures à 1,518 sont très suspectes ;

3° *Indice d'acidité*: A peine supérieur à 4; suspect au-dessus de 6;

4° *Indice de saponification*: 190 à 197. On rencontre, mais rarement, des valeurs descendant jusqu'à 188 ; au-dessous, l'huile est très suspecte ;

5° *Essai de chauffage*: On prend des tubes à essais de 2 cm. de diamètre et 10 cm. de long, et les remplit aux trois quarts, le premier avec l'huile essayée, le second avec une huile pure authentique, et le troisième avec cette même huile pure additionnée de 10 % d'une huile étrangère. Les trois tubes sont plongés dans un bain d'huile ou un bain d'air, chauffé à 310°. Au bout de douze minutes, on examine la solidité de l'huile par broyage au mortier. Dans ces conditions, l'huile de bois pure peut se broyer. L'absence des tubes de comparaison pourrait conduire à des conclusions erronées ;

6° *Essai de MAC ILLHINEY* : Cet essai, très utile, s'effectue de la façon suivante :

5 gr. d'huile sont chauffés avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable jusqu'à dissolution limpide. On ajoute dans le mélange encore chaud 50 cm<sup>3</sup> d'une solution chaude, à 1,5 % d'iode dans l'acide acétique. Au bout d'une demi-heure, on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole, agite le tout dans un entonnoir à décantation, et recommence encore deux fois cet épuisement.

Les éthers de pétrole réunis sont lavés à l'eau jusqu'à absence d'acidité, puis traités par une solution d'hyposulfite de soude en quantité suffisante pour enlever l'iode libre. Enfin, on lave de nouveau à l'eau, puis on évapore l'éther de pétrole.

L'huile de bois pure donne un résidu de 5 à 10 %. Les résidus plus abondants sont suspects. On n'en observe jamais sur des huiles pures qui soient supérieures à 15 %. L'importance du résidu peut permettre une estimation de la quantité d'huile étrangère.

D'après WOLFF, la quantité d'huile étrangère variera, suivant l'indice d'iode de celle-ci, de  $\frac{100 R - 700}{190}$  à  $\frac{100 R - 700}{250}$ , si R représente le résidu trouvé, exprimé % de l'huile.

Il faut noter que, dans l'essai des hexabromures, l'huile de bois ne donne pas de bromures insolubles ; donc, si l'on en constate la présence, on devra conclure à une falsification.

Pour un essai rapide, la densité, l'indice de réfraction, et peut-être l'essai de chauffage, suffiront.

## Vernis gras.

### A. — Analyse chimique.

1° *Détermination de la densité* : Pour les vernis purs, elle est de 0,928 à 0,935 à 20°, mais en tout cas, ne descend pas au-dessous de 0,927. Une densité supérieure à 0,935 peut parfois se rencontrer dans des vernis purs, quand ils ont subi de fortes températures dans leur fabrication, comme c'est le cas, par exemple pour les vernis contenant des oxydes métalliques ;

2° *L'indice de réfraction* à 20° est compris, d'après WOLFF, entre 1,480 et 1,485. Un indice supérieur à 1,486 tendra à indiquer une trop forte teneur en résine, et rendra en tout cas nécessaire le dosage de la résine, ou de la teneur en siccatif (voir plus loin). Toutefois, on ne peut, en se basant seulement sur l'indice de réfraction trop élevé, conclure à une teneur en résine exagérée, car un chauffage prolongé ainsi d'ailleurs que le soufflage, peuvent élever l'indice de réfraction au-dessus des limites indiquées ;

3° *Indice d'acidité*: Pour les vernis purs, une valeur allant environ jusqu'à 10 est normale ; devient suspecte au-dessus de 12 (trop de résine). On ne rencontre jamais de vernis commerciaux purs ayant un indice supérieur à 15 ;

4° *Indice de saponification* : Comme pour l'huile de lin, les valeurs allant jusqu'à 186 peuvent néanmoins être considérées comme normales ;

5° *Indice d'iode* : Cet indice présente ici moins d'importance que pour les huiles de lin pures, car il diminue rapidement par le chauffage. Dans les siccatifs aux résinates obtenus sans soufflage, les valeurs trouvées sont généralement supérieures à 160 et même à 170, mais dans les produits qui ont été longtemps ou fortement chauffés, on trouve des indices descendant fortement au-dessous de 160. *Un indice d'iode élevé constituera donc une présomption en faveur de la pureté du vernis, mais un faible indice n'aura pas la signification contraire ;*

6° *Détermination de la teneur en siccatifs* : Pour la teneur en résine, on saponifie 5 gr. de matière (1) et isole l'ensemble des constituants acides (acides résineux + acides gras) (v. page 47). On dose ensuite les acides résineux d'après la méthode WOLFF-SCHOLZE. (V. page 58.)

La quantité admissible de résine résulte de la définition de la Chambre de Commerce de Berlin pour les vernis aux résinates, qui sont constitués par de l'huile de lin pure, dont la siccativité est augmentée par addition de 5 % au plus de résinates. Il faut déterminer la quantité des métaux (2) ou bases présents et les rapporter à la résine.

Dans la plupart des vernis, il suffit de déterminer la teneur en cendres et de calculer la teneur en métaux en multipliant la cendre par 0,9. Ce résultat n'est évidemment qu'approché ; toutefois, pour une teneur en cendres voisine de 1 %, l'erreur commise est, *au maximum*, de 0,2 %.

Dans l'appréciation des résultats, on devra admettre une limite d'erreur de  $\pm 1$  %.

(1) On peut aussi partir d'une quantité quelconque du mélange d'acides, en doser la teneur en acides résineux et alors (pour les essais industriels) calculer avec une exactitude suffisante la teneur du vernis en acides résineux, en se basant sur l'I. S. Si la quantité d'acides résineux trouvée dans le mélange acide est R, et l'indice de saponification S, la teneur du vernis lui-même en acides résineux sera :  $\frac{100 \text{ H}}{100 - 0,227 \text{ S}} \%$

(2) Ce n'est naturellement pas la quantité du métal lui-même qu'il faut prendre, mais cette quantité diminuée d'un atome d'hydrogène. Toutefois, pratiquement, cette rectification ne joue aucun rôle, car les corrections qu'elle entraîne sont inférieures aux limites d'erreur possible.

## B. — 'Essai pratique.

L'essai se fait comme pour l'huile de lin. Dans l'étude quantitative de la dessiccation, il faudra, au début, peser toutes les heures. Un vernis commercial, d'après les règles du *Vereins Deutscher Lackfabrikanten*, doit être complètement sec en quarante-huit heures au plus. Les courbes ont la même allure que celles de l'huile de lin, et il n'y a rien à ajouter à ce sujet. Une descente rapide de la courbe, après avoir atteint le maximum, montre, comme cela résulte des études de EIBNER (1), une tendance à un craquelage rapide. Cette chute ne doit toutefois pas toujours être attribuée aux propriétés du vernis mais peut aussi être produite par les conditions extérieures durant le séchage. On devra donc toujours répéter cet essai dans des conditions variées de température, d'humidité, etc...

Les troubles qui peuvent se produire dans les vernis ne seront pris en considération que s'ils ont quelque importance et se déposent difficilement. De faibles troubles sont fréquents, par suite de la formation de sels de plomb d'acides gras saturés ou oxydés. On est souvent tenté de s'exagérer leur importance car, par suite de leur nature colloïdale, leur volume réel est très petit (voir aussi WOLFF et DORN, *Chem. Zeitung* 1922, p. 1086.)

Un essai utile, indiqué également par EIBNER, est celui qui consiste à étaler le vernis sur une surface recouverte d'une peinture au minium. L'ensemble, après séchage, est raclé, puis on le recouvre d'éther. Avec les vernis purs, le minium est suffisamment protégé par la couche de vernis, contre l'action de l'éther, pour que celui-ci reste incolore, ou au plus faiblement coloré par un peu de minium en suspension. Les mauvais vernis, au contraire, seront colorés en rouge. Il faut toutefois remarquer que l'absence de coloration ne permet pas de conclure directement à la pureté du vernis. D'autre part, une coloration créera une présomption d'impureté qui devra donner lieu à un examen chimique précis.

---

(1) EIBNER : *Ueber fette Oele*, Édit. Hiller, Munich, 1922.

**Séparation des acides résineux (colophane) et des acides gras.**  
d'après WOLFF-SCHOLZE (modification de la méthode TWICHELL).

*Méthode volumétrique rapide (peu précise) :*

2 à 5 gr. du mélange d'acides préparés comme il a été dit page 47 sont dissous dans 10 à 20 cm<sup>3</sup> (suivant la quantité) d'alcool méthylique, puis on ajoute 5 à 10 cm<sup>3</sup> d'un mélange de 1 partie d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'alcool méthylique. Le mélange est chauffé sur une petite flamme, au réfrigérant ascendant, pendant deux minutes exactement (*pas davantage*).

Ensuite, le liquide est additionné de cinq à dix fois son volume de solution de chlorure de sodium de 7 à 10 %. On extrait alors à l'éther les éthers d'acides gras et les acides résineux libres. Le liquide aqueux, séparé, est encore épuisé une ou deux fois à l'éther. On réunit les solutions étherées et les lave deux fois (davantage s'il le faut, pour arriver à la neutralité), avec une solution à 10 % de chlorure de sodium. La solution étherée est alors additionnée de son volume d'alcool puis titrée à la potasse alcoolique  $\frac{N}{2}$  en présence de phénolphthaléine, jusqu'à coloration rouge.

*Calcul :* Si G représente la quantité de mélange d'acides pesée, et a le nombre de cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique  $\frac{N}{2}$  employé, la teneur en acides résineux sera  $a \times \frac{17,76}{G} \div 1,5$  %, rapportée au mélange dont on est parti.

On peut estimer la teneur en colophane en multipliant par 1,7 la quantité d'acides résineux trouvée.

*Méthode pondérale (plus précise) :*

2 à 5 gr. du mélange sont d'abord traités comme précédemment. Après titrage, on ajoute encore 1 à 2 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique  $\frac{N}{2}$ , puis 50 à 75 cm<sup>3</sup> d'eau. Après séparation de l'éther, celui-ci est encore plusieurs fois lavé à l'eau. L'ensemble des liquides aqueux (contenant maintenant les acides résineux et de petites quantités d'acides gras

non étherifiés, est alors placé dans une capsule et concentré à un faible volume au bain-marie. On l'introduit ensuite dans un entonnoir à décantation, et acidule à l'acide chlorhydrique. Après addition d'un volume à peu près égal de solution concentrée de chlorure de sodium, on agite deux à trois fois avec de l'éther. Cet éther, séparé, est séché sur du sulfate de soude anhydre. On le place ensuite dans un petit ballon, lave plusieurs fois le sulfate de soude avec de l'éther que l'on réunit au contenu du ballon, puis on distille. Le résidu d'évaporation, une fois refroidi, est dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique absolu (ou, s'il le faut, d'alcool éthylique), puis on ajoute 5 cm<sup>3</sup> du mélange ci-dessus d'acide sulfurique et d'alcool, et laisse en repos de une heure et demie à deux heures, à la température ordinaire. Au bout de ce temps, on ajoute au liquide 7 à 10 fois son volume de solution à 10 % de chlorure de sodium, et on épuise deux ou trois fois à l'éther. Ces liqueurs étherées, neutralisées à la potasse alcoolique, sont lavées à l'eau. La couche étherée est ainsi lavée quelques fois à l'eau, avec addition de quelques gouttes de potasse. L'ensemble des liquides aqueux, qui ne renferme plus que les acides résineux à l'état de savons, est évaporé pour chasser l'alcool, puis acidifié par HCl, et épuisé à l'éther, à plusieurs reprises, après addition de chlorure de sodium. Les éthers réunis sont lavés deux fois avec la solution de chlorure de sodium, puis séchés sur du sulfate de soude anhydre. La solution est enfin évaporée, et on pèse le résidu.

### Huiles cuites.

Leur *analyse chimique* est plus difficile que celle des huiles dont elles proviennent. Les indices caractéristiques des huiles changent par le chauffage et l'épaississement, d'une façon si profonde, et si variable suivant la conduite de la cuisson, qu'il n'est pour autant dire jamais possible d'acquérir la certitude de la pureté d'une huile oxydée.

Pour les *huiles de lin cuites* pures, la densité à 20°, pour les huiles moyennement épaisses, est de 0,935 à 0,945, et l'indice de réfraction à 20° est de 1,485 à 1,490. L'I. A. monte jusque vers 20, et l'I. I. descend jusqu'à 110 ; le rendement en hexabromures est sensiblement nul. Les huiles plus épaisses ont une densité de 0,945 à 0,970 et un indice de réfraction allant jusqu'à environ 1,495. L'indice d'iode peut s'abaisser

jusque vers 75. Le rendement en hexabromures est toujours nul.

Pour la recherche des matières insaponifiables, on peut se baser sur l'I. S., qui ne diffère pas beaucoup de celui d'une huile ordinaire. Les limites sont de 187 à 195. On peut aussi déterminer l'insaponifiable par les méthodes de SPITZ et HÖNIG ou de DAVIDSOHN (v. page 16).

*Huiles cuites d'huile de lin et d'huile de bois* : Un essai qui, bien que non décisif, est toujours utile, en raison de sa simplicité, est la détermination de l'indice de réfraction des acides gras de l'huile. Pour un indice de réfraction égal à  $n$  à 40°, on peut admettre que la quantité d'huile de bois présente ne s'écarte pas beaucoup de celle que donne la formule  $\frac{n - 1,4714}{0,162} \times 1.000 \%$ .

L'essai de MAC ILLHNEY (v. p. 54) correspond à une étude plus complète. Il faut toutefois remarquer que l'huile de bois polymérisée donne plus de soluble que l'huile brute. On ne devra jamais négliger cet essai comme étant l'un des plus importants pour déterminer si une huile cuite contient de l'huile de bois, et combien elle en contient (approximativement, car un dosage exact est impossible).

On peut effectuer avec sécurité la recherche de l'huile de bois par la mise en liberté de l'acide éléostéarique, mais cette méthode demande de l'habileté et ne réussit pas toujours avec les huiles épaisses. Comme ces procédés sont employés aussi dans l'analyse des vernis, nous allons les décrire ici.

*Isolement des acides gras d'huile de bois par les sels de potasse*  
d'après WARÉ et SCHEMANN (Journ. Ind. Eng. Chem., 1914, p. 806).

On saponifie 3 gr. d'huile par 100 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique (absolue)  $\frac{N}{4}$ .

Refroidir à 0°. Filtrer au bout de dix minutes sur entonnoir refroidi et laver à l'alcool refroidi à 0°. Sécher le précipité à 70-80° dans le vide. D'après les auteurs du procédé, l' $\alpha$ -éléostéarate de potasse est insoluble dans ces conditions. D'après WOLFF, il est plus sûr de décomposer le sel obtenu par HCl, et, après avoir extrait à l'éther les acides gras, de les identifier comme acide  $\alpha$ -éléostéarique par le P. F. (45 à 48°) et l'indice d'iode (environ 190).

*Isolement direct de l'acide  $\alpha$ -éléostéarique du mélange d'acides gras,*  
d'après SCHUMANN (Journ. Ind. Eng. Chem., 1906).

Saponifier 5 gr. d'huile, isoler les acides gras, les dissoudre dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu, refroidir à 0°, et ajouter goutte à goutte et en agitant, 14 à 14,5 cm<sup>3</sup> d'eau. On réchauffe alors la solution à 5°, puis la laisse reposer une nuit

à 9°. L'acide  $\alpha$ -élostéarique cristallise ainsi, et on pourra l'identifier comme ci-dessus.

Ces méthodes ne conduisent pas toujours au but. Dans ce cas, on peut, d'après WOLFF, isoler les acides gras solubles au moyen de leurs sels de plomb insolubles dans l'éther (1), et déterminer leur indice d'iode. En présence d'huile de bois, cet indice est habituellement très supérieur à 30, tandis qu'en absence de cette huile il sera toujours inférieur à 30, en supposant un travail correctement exécuté.

Il est parfois aussi plus facile, ayant les acides solides, d'en isoler l'acide  $\alpha$ -élostéarique, que lorsqu'on part des acides totaux. On pourra le faire cristalliser plusieurs fois dans l'alcool à 80% jusqu'à constance du P. F. On obtient parfois aussi une partie de l'acide  $\beta$ -élostéarique, qui fond à 70-71°. (Voir aussi analyse des vernis.)

### Essai pratique des huiles cuites.

Il faut ici déterminer la viscosité, et surtout l'action des colorants, car, souvent, les huiles cuites ont tendance à s'épaissir. Il n'est pas besoin d'invoquer, comme on le faisait ordinairement jadis, la formation de savons en présence de colorants basiques, car même les huiles cuites très peu acides ont tendance à l'épaississement. D'après l'Auteur, il s'agit essentiellement d'un phénomène colloïdal qui, d'ailleurs, se produit avec plus de facilité en présence de bases. L'oxyde de zinc conviendra donc très bien pour ces essais d'épaississement, mais on devra aussi faire des essais de broyage d'huiles cuites avec d'autres couleurs colloïdales, comme l'ocre par exemple.

Dans l'essai de dessiccation, il faudra se rappeler qu'il ne s'agit pas tant ici d'obtenir un séchage rapide, que d'avoir un bel aspect et un bon brillant de la couche.

---

(1) Pour obtenir les sels de plomb insolubles, on saponifie 10 à 20 gr. d'huile par la quantité juste nécessaire de potasse alcoolique. On étend d'eau et précipite par une solution d'acétate de plomb. Les savons de plomb sont filtrés et agités encore humides avec de l'éther. L'insoluble est filtré et bien lavé à l'éther. On met alors ces sels en suspension dans l'éther et les décompose par l'acide sulfurique étendu. On a les acides solides, que l'on dissout dans l'éther; on lave bien à l'eau la solution, puis on l'évapore, et on sèche enfin dans le vide les acides gras.

## IV - Analyse et Essai des Siccatifs

### A. — Analyse.

#### 1° Dosage des constituants inorganiques.

Le mieux est d'incinérer une quantité suffisante (environ 10 gr.) de matière. On chauffe avec soin le siccatif pesé dans un grand creuset jusqu'à ce qu'il s'enflamme ; on le laisse alors brûler sans chauffer. S'il s'éteint, on chauffe de nouveau, etc..., jusqu'à ce que tout soit brûlé. On porte alors la cendre au rouge, avec une petite flamme, jusqu'à combustion complète du charbon, et on dissout la cendre dans l'acide chlorhydrique étendu. On précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré puis, après filtration, on dissout le sulfure de plomb dans l'acide nitrique étendu, et le dose (v. page 82).

Dans la liqueur séparée du sulfure, on dose le fer, l'alumine et le manganèse (v. page 85) et enfin le cobalt dans le filtrat provenant de la séparation de l'hydrate de peroxyde de manganèse. Enfin, après avoir séparé le cobalt, on dosera, s'il y a lieu, le calcium.

#### 2° Les constituants organiques d'un siccatif.

On fait d'abord agir à froid de l'éther, acide par HCl, puis on chauffe au bain-marie, en complétant l'éther qui s'évapore ; ensuite, on épuise à l'éther, et l'on pèse l'extrait éthéré. Rien que par son aspect extérieur, on peut reconnaître s'il s'agit d'un siccatif à la résine ou à l'huile. Pour les produits dits « Extraits de siccatif » (solutions concentrées de siccatif dans l'huile de lin), on peut calculer approximativement la quantité d'huile présente, en multipliant par 0,47 l'indice d'éthers (différence de l'I. S. et de l'I. A.) (pour la caractéristique de la résine, voir page 22). Autrement, on peut saponifier l'extrait éthéré, doser l'insaponifiable, s'il y en a, par la méthode SPITZ-HÖNIC, puis séparer de la solution de savon l'ensemble des acides (par acidification et

épuisement à l'éther) et séparer les acides résineux des acides gras par la méthode WOLFF-SCHOLZE (p. 58). On peut aussi extraire les acides gras de la partie traitée à l'éther, et vérifier par le point de fusion, l'indice d'iode, les hexabromures, etc., s'il s'agit d'acides gras de l'huile de lin ou d'autres acides.

Si le siccatif examiné contient des dissolvants, on les entrainera à la vapeur d'eau et les examinera comme on le verra à l'Analyse des vernis.

Il faut d'abord déterminer à quelle température un siccatif est soluble. Dans ce but, on commencera à une température d'environ 100°. On chauffe à cette température une quantité pesée d'huile de lin pure, et y introduit par petites portions le siccatif finement pulvérisé, et pesé, en n'ajoutant une nouvelle portion que quand la précédente est entièrement dissoute. On cesse les additions quand le siccatif ne se dissout plus, et pesant ce qui reste de la quantité de siccatif primitivement pesée, on en déduit par différence celle qui a été dissoute dans l'huile. Il est inutile que cette quantité dépasse 5 %. Pour les «Extraits», etc., etc., on peut aller beaucoup plus haut. Quand le siccatif ne se dissout plus à 100°, on élève la température à 150°, et quand on a atteint la saturation à 150°, on monte à 200°. Quand on désire avoir des données de température plus précises, après avoir ainsi déterminé les limites dans lesquelles le siccatif se dissout ou ne se dissout pas, on fera de nouveaux essais dans les intervalles primitifs. On peut aussi, pour les siccatis facilement solubles, compléter l'essai pour des températures inférieures à 100°. On jugera, suivant les cas particuliers, des essais qui seront utiles ou nécessaires.

Quand on a ainsi obtenu une solution à 5 % de siccatif dans l'huile de lin, on utilisera directement pour les essais une partie du vernis ainsi préparé. Une autre partie sera étendue d'huile de lin dans la proportion de 4 parties de solution pour 1 d'huile ; une autre dans le rapport 3 et 2, etc... Ces dilutions sont essayées en même temps que la solution primitive, au point de vue séchage et aspect de la couche, comme on l'a fait pour l'huile de lin (voir p. 49). D'autres parties des vernis ainsi préparés, à des teneurs variables en siccatif, seront encore, si l'on veut une étude complète, chauffés pendant des temps et à des températures variés ; on les essaiera ensuite, afin de rechercher les conditions de température et de temps de séchage les plus favorables

à l'emploi du siccatif considéré. Comme vérification, on peut opérer en même temps avec un siccatif donnant de bons résultats en fabrication, ou avec du « siccatif normal » (1).

L'essai des vernis ne doit pas être fait aussitôt leur préparation, mais au bout de huit jours au moins. Il est même bon de pouvoir attendre davantage. Pendant ce temps, les vernis devront être conservés bien bouchés. En même temps que la dessiccation, il faut observer la couleur, l'odeur, les troubles qui peuvent se former. Ceux-ci, d'après WOLFF et DORN ne sont pas attribuables au siccatif, mais à l'huile. Ils mentionnent que, suivant l'état colloïdal de l'huile, toutes choses égales d'ailleurs, ces troubles peuvent se produire ou ne pas se produire, même avec des siccatis d'extrême pureté. Les matières membraneuses, ou une partie de celles-ci, jouent ici un rôle, car elles agissent, dans certaines conditions, comme colloïdes protecteurs, empêchant la formation des troubles. Comme dépôts nuisibles, il faut signaler les sels de plomb des acides gras saturés et des oxyacides (voir *Farben Zeitung* 1924, p. 27 et 39).

---

(1) Préparation d'un siccatif normal : on prend de l'acide abiétique pur que l'on neutralise exactement, en solution alcoolique, au moyen de potasse alcoolique, on ajoute de l'eau et chasse l'alcool par évaporation. On étend ensuite fortement d'eau, et on précipite avec une solution étendue de sulfate de manganèse, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le siccatif précipité est recueilli à la trompe, lavé à l'eau, puis séché au bain-marie. L'acide abiétique s'obtient en traitant de la résine claire par l'alcool à 60 % et en faisant cristalliser plusieurs fois l'insoluble dans l'alcool méthylique. Le vernis se prépare en dissolvant 3 % de siccatif dans l'huile de lin à 150°, et laissant une demi-heure à cette température. Ne pas employer d'huile décantée. Remuer aussi peu que possible pendant la dissolution du siccatif.

## V - Les Principaux Dissolvants

### Éther.

Dans l'essai de l'éther, il faut d'abord déterminer sa densité, car c'est elle qui caractérise les différentes sortes commerciales. La qualité la plus importante a une densité de 0,722 à 0,725 ; les qualités moins pures auront  $d = 0,728$  à 0,733. Il est utile aussi d'agiter 20 cm<sup>3</sup> d'éther avec 20 cm<sup>3</sup> d'eau ; après séparation des liquides, la couche supérieure devra avoir un volume au moins égal à 16,5 cm<sup>3</sup>. On peut enfin faire un essai de distillation (voir caractéristiques de l'éther pur, table 4).

### Alcool.

Dans l'examen des alcools destinés à l'industrie des vernis, c'est surtout la teneur en alcool qui importe ; on prendra donc la densité et la table 7 donne la teneur en alcool correspondante.

On peut vouloir déterminer quel a été le dénaturant employé. Voici quelques-uns des dénaturants les plus usités :

a) *Alcool méthylique* : On prendra 20 à 30 cm<sup>3</sup> d'alcool, dont on distillera 1 à 2 cm<sup>3</sup>. Sur le distillat, on recherche l'alcool méthylique.

b) *Esprit de bois* : Comme les constituants principaux de celui-ci sont l'alcool méthylique et l'acétone, on essaiera le distillat comme en a) pour rechercher l'alcool méthylique, et comme il est dit page 67 pour l'acétone. Si l'un et l'autre sont présents, il est très vraisemblable qu'il y a de l'esprit de bois.

c) *Pyridine* : 20 à 30 cm<sup>3</sup> d'alcool, ou le résidu de distillation de a) ou de b), additionnés de 1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique étendu et d'un peu d'eau, sont évaporés au bain-marie jusqu'à 2 ou 3 cm<sup>3</sup>, puis on alcalinise à la soude. En présence de pyridine, on percevra son odeur caractéristique.

d) *Ether* : 100 cm<sup>3</sup> d'alcool sont amenés, par addition d'eau, à la densité de 0,96, puis on distille 20 cm<sup>3</sup> de liquide avec une bonne réfrigération. Le distillat est agité avec 80 cm<sup>3</sup> d'une solution concentrée de chlorure de sodium, ce qui sépare l'éther. On l'identifiera plus exactement par son odeur et son point d'ébullition.

e) *Benzine* : La benzine se recherche comme l'éther. Comme moyen d'identification rapide, outre l'odeur, on a l'indice de réfraction. (Table 4.)

f) *Essence de térébenthine* : Se recherche aussi comme l'éther. Identification par l'indice de réfraction et l'indice de brome (voir p. 2).

La lecture du volume du liquide après agitation avec de l'eau, donne, dans les cas *d*, *e*, *f*, la quantité de dénaturant à environ 0,5 % près.

### Huile de fusel (Alcool amylique).

On distingue, le plus souvent, dans le commerce, deux sortes : l'une, dite *purifiée*, commence à bouillir entre 90 et 100° et finit entre 140 et 145° ; une autre, souvent dite *purifiée deux fois*, bout entre 128 et 132° ; il existe enfin une qualité « techniquement pure », bouillant entre 130 et 132°.

Outre l'essai de distillation (au ballon d'ENGLER), l'examen se borne à l'agitation avec une solution de chlorure de calcium, ce qui entraîne l'eau et l'alcool.

On agite 50 cm<sup>3</sup> de liquide avec 100 cm<sup>3</sup> de solution saturée de chlorure de calcium. Le volume de la couche supérieure, lu après séparation, donne la teneur en « alcools supérieurs ».

Il est bon de *rechercher les additions d'essence de pétrole*, ce qui se fait, d'après WOLFF, par agitation avec de l'acide sulfurique.

Dans une éprouvette graduée contenant 15 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique ( $d = 1,78$  à 1,80) on introduit, en refroidissant bien, 10 cm<sup>3</sup> de matière. Après avoir mélangé doucement (ne pas secouer), on lit le volume des hydrocarbures qui ont pu se séparer, et que l'on pourra identifier par leur indice de réfraction comme pétrole ou comme carbures benzéniques. L'huile de fusel pure ne donne lieu à aucune séparation. On ne tiendra pas compte des troubles qui pourraient se produire au bout d'un certain temps (1).

(1) Ils sont produits par la réaction de l'huile de fusel sur l'acide. Ces troubles et ces dépôts n'apparaissent qu'au bout de quelque temps (généralement environ trois heures) spontanément, et sont faciles à distinguer des dépôts de produits d'addition qui, eux, se forment immédiatement. (Pour détails, voir WOLFF et ROSUMOFF, *Farben-Zeitung*, 1913, p. 2641.)

### Acétate d'amyle.

On distingue généralement la qualité « commerciale » et la qualité « pure ». La première commence à bouillir vers 120° ou même 100°, et finit à 150°. La seconde distille entre 146 et 150°.

Outre cet essai de distillation, on recherchera, comme dans l'huile de fusel, l'addition de pétrole, etc... par traitement sulfurique (voir ci-dessus).

On recherchera aussi si la teneur en eau n'est pas excessive. On mélange pour cela la matière avec huit à dix fois son volume de xylol, que l'on a préalablement saturé d'eau par agitation. Ce xylol saturé d'eau doit se mélanger à l'acétate d'amyle pur sans trouble, ou au plus, avec un trouble assez faible pour ne pas altérer sensiblement la transparence. En aucun cas, il ne doit se produire de trouble avec l'essence de pétrole, ce qui, pour la fabrication du vernis zapon, par exemple, rendrait le produit inutilisable.

Quand il se sépare une couche inférieure, la lecture de son volume permet d'évaluer la teneur en eau.

*L'alcool butylique industriel*, récemment mis en application, bout à peu près de 105 à 115° et présente une densité de 0,813. *L'alcool propylique* (iso-) (Pétrohol, Persprit) bout vers 82° ( $D_{20}^{20/4}$  (760) = 0,789). La réfraction plus élevée ( $n_{20}^D = 1,381$ ) et la facilité de séparation par une solution concentrée de chlorure de sodium, permettent de le distinguer aisément de l'alcool éthylique, avec lequel il présente par ailleurs de grandes analogies, *jusque dans les applications*.

### Acétone.

L'acétone dite « techniquement pure » est rarement employée dans l'industrie, où l'on se contente généralement de l'acétone industrielle. Il n'est guère facile de fixer pour celle-ci des limites conventionnelles des caractéristiques. On se borne généralement, d'après WOLFF, aux données suivantes :

	PURE	ORDINAIRE
Distillation. . . . .	Environ 95 % jusqu'à 60°	Env. 80-85 % jusqu' — 85-95 % —
Densité à 15°. . . . .	0,797 à 0,800	Jusqu'à 0,805
Résidu d'évaporation de 25 cm <sup>3</sup> . . . . .	Nul	Insignifiant
Mélange de vol. égaux d'eau et d'acétone. . . . .	Limpide	Limpide, ou trouble i gnifiant, pas de sé ration en deux coucl
Réaction du mélange. . . . .	Neutre	Au plus faiblement ac
Teneur en acétone (iodométrique). . . . .	95 % et plus	Généralement 92 à 95

Pour les analyses courantes de fabrication, on peut se dispenser de doser l'acétone (1). Nous indiquerons néanmoins ce dosage, qui est nécessaire pour l'analyse des vernis.

On mesure, on pèse une quantité connue de matière (dans un petit tube à pesées bouchant bien) et l'introduit (immédiatement après avoir enlevé le bouchon) dans un ballon jaugé d'un litre, aux trois quarts rempli d'eau. On affleure au trait de jauge et agite avec soin. On met dans un erlenmeyer 10 cm<sup>3</sup> de cette solution étendue, puis 20 cm<sup>3</sup> de soude normale et 100 cm<sup>3</sup> de liqueur

d'iode  $\frac{N}{10}$ , que l'on ajoute en une à deux minutes. Après trois minutes de repos, on acidule très faiblement à l'acide sulfurique, et titre au moyen d'hyposulfite  $\frac{N}{10}$  l'iode restant.

Chaque cm<sup>3</sup> d'iode consommé correspond à 0,976 mmgr. d'acétone, soit 0,00122 cm<sup>3</sup> à 20°.

### Huiles d'acétone.

Les huiles d'acétone sont des sous-produits de la rectification de l'acétone. Elles sont formées en grande partie de cétones. Elles se

(1) La recherche qualitative de l'acétone peut se faire par la séparation d'iodoforme en mélangeant la matière avec une solution d'iode, en ajoutant un peu de soude. On peut aussi exécuter l'essai suivant :

Un petit grain de nitroprussiate de soude est dissous dans l'eau, et on ajoute quelques gouttes (ou pour les grandes dilutions quelques cm<sup>3</sup>) du liquide essayé. On alcalinise ensuite avec quelques gouttes de soude, et acidule aussitôt avec de l'acide acétique. La présence d'acétone se reconnaît à une coloration violette très sensible.

distinguent de l'acétone en ce qu'elles renferment une quantité notable de produits insolubles dans l'eau.

La partie soluble donne une réaction positive au nitroprussiate.

En général, on distingue l'huile légère et l'huile lourde d'acétone, appelées aussi blanche et jaune, ou huile I et II.

L'huile légère d'acétone bout à peu près entre 60 ou 70° et 120° ; l'huile lourde, entre 120 et 200 ou même 250°.

L'huile légère d'acétone est formée pour une grande partie de :

#### Méthyléthylcétone.

Celle-ci se vend aussi à l'état pur (obtenue synthétiquement ou par fractionnement). Sa densité est d'environ 0,81, et, d'après les auteurs, son point d'ébullition doit être de 81°. Toutefois, l'Auteur de cet ouvrage a trouvé, pour les produits industriels, des points d'ébullition de 70 à 75°.

#### Esprit de bois (Méthylène).

L'acide pyroligneux brut obtenu dans la distillation du bois est fractionné, jusqu'à ce que le distillat ait une  $d =$  environ 0,9. Le produit ainsi obtenu est le méthylène brut, formé d'un mélange d'alcool méthylique, d'acétone, d'acétate de méthyle et autres éthers, et de cétones supérieures. Il est de couleur jaune verdâtre. On le redistille généralement sur un peu de chaux, pour obtenir le *méthylène pur*, qui présente, en gros, la même composition.

La couleur du méthylène pur est jaune pâle, mais devient rapidement plus foncée à la lumière. La densité est de 0,81 à 0,82.

Le méthylène a une composition si variable que ses conditions d'emploi peuvent varier aussi beaucoup. On ne devra donc l'acheter que sur échantillon, sur lequel on vérifiera l'adaptation au but poursuivi. On pourra alors, par détermination des caractéristiques (densité, distillation), ainsi que de la teneur en éthers et en acétone, caractériser le produit afin de pouvoir reconnaître par l'analyse chimique si, pour un autre lot, on se trouve en présence d'un produit analogue (1).

(1) Les méthylènes de dénaturation sont soumis à des règles précises, sans importance pour les autres usages, et dont nous ne parlerons pas ici. Pour détails, voir WOLFF, *Die Lösungsmittel der Fette, Oele, Harze und Wachse*. Librairie scientifique, Stuttgart.

Pour doser la teneur en éthers, on opère comme il est dit page 12 (1<sup>er</sup> cm<sup>3</sup> de potasse normale consommée correspond à 0,074 gr., soit 0,078 cm<sup>3</sup> à 20°).

Le dosage de l'acétone est décrit page 68.

#### *Succédanés d'acétone (Azetonersatz).*

On désigne ainsi aussi bien le méthylène purifié que les produits enrichis en acétone par fractionnement (1).

Ces produits sont surtout formés d'acétone et d'acétate de méthyle, et ont des densités et des limites d'ébullition sans constance. Il n'est pas possible de poser des limites conventionnelles précises. L'analyse s'effectue comme pour le méthylène.

#### **Éther acétique (Acétate d'éthyle).**

On distingue d'ordinaire trois sortes commerciales, de densités différentes :

1° Purifié . . . . .	D = environ 0,870 à 0,880.
2° Deux fois purifié . . . . .	— 0,890.
3° Techniquement pur . . . . .	— 0,902 à 0,904.

On peut aussi les caractériser par leur courbe de distillation (au ballon ENGLER). Il est important aussi de déterminer la teneur éventuelle en acide libre (10 cm<sup>3</sup> sont titrés à la potasse  $\frac{N}{10}$  après addition de phénolphtaléine. 1 cm<sup>3</sup> potasse = 6 mmgr. acide acétique.

L'eau et l'alcool se déterminent en agitant le produit avec un volume égal de solution saturée de chlorure de calcium et en mesurant la diminution de volume (par exemple 25 cm<sup>3</sup> de chaque, dans une éprouvette graduée en 1/10 de cm<sup>3</sup>).

Dans la fabrication des vernis (surtout du vernis zapon) l'eau, très nuisible, peut se reconnaître par mélange avec du xylol saturé d'eau. Le mélange du produit avec plusieurs volumes d'huile de paraffine est encore plus sensible. (Le pétrole peut se rechercher comme dans l'alcool amylique.)

(1) L'enrichissement en acétone ne se fait sans grandes difficultés que jusqu'à une certaine limite, c'est pourquoi l'acétone industrielle se fait synthétiquement, et non à partir du méthylène. Les produits de distillation riches en acétone, sont aussi appelés têtes d'acétone.

Les autres éthers s'essaieront suivant les mêmes principes. Toutefois, il ne s'est pas encore créé de marques commerciales. On trouvera les caractéristiques de quelques produits à la table 4.

### Essences de pétrole.

Ces substances, appelées en allemand Benzin, comprennent toutes sortes de produits de la distillation des pétroles et des lignites. On obtient aussi maintenant par « cracking » des huiles lourdes, des asphaltes et des brais, des dissolvants analogues à l'essence. Les essences sont formées de mélanges multiples d'hydrocarbures normaux saturés, allant à peu près de l'hexane à l'indécane, d'hydrocarbures saturés à chaînes latérales, d'hydrocarbures cycliques saturés et non saturés, tels que cyclohexane, benzène et leurs homologues, etc...

Le pouvoir dissolvant de l'essence augmente d'une façon générale avec la teneur en carbures cycliques d'une part et en carbures non saturés d'autre part. La sensibilité aux réactifs varie dans le même ordre (par exemple solubilité dans l'acide sulfurique).

La classification commerciale se fait toujours d'après la densité, bien que celle-ci ne soit pas en relation très étroite avec les limites de distillation, beaucoup plus importantes. Les essences à point d'ébullition élevé (jusque 150°) peuvent, si leur point d'inflammation est supérieur à 21°, être appelées essences à vernis, ou recevoir des noms de complète fantaisie, tels que huile cristal, etc... Le produit appelé Sangajol n'est autre qu'une essence à point d'inflammation élevé, très riche en composés cycliques.

#### Analyse d'une essence.

Les déterminations les plus importantes seront celles de la densité, des limites de distillation que l'on fera d'après le procédé de distillation d'ENGLER (voir page 9) et, pour les essences à vernis, celle du point d'inflammation.

Cette dernière s'effectue avec l'appareil ABEL-PENSKY. Pour la description et le maniement, voir WOLFF, *Die Lösungsmittel der Fette, Oele, Harze und Wachse*. Librairie scientifique, Stuttgart.

Il est facile de distinguer les hydrocarbures de l'essence de ceux du benzol par la détermination de l'indice de réfraction et de la dispersion

moyenne (1). (Voir les tables au chapitre « Analyse des vernis A. 1 ».)

On peut aussi, par l'essai à la dracorubine, se faire une idée de la teneur en hydrocarbures benzéniques. On peut faire un dosage plus exact par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique fumants sur l'essence (voir détails page 76). Il faut néanmoins toujours se rappeler que toutes les essences renferment plus ou moins de substances attaquables par ces acides (2).

Le degré de raffinage peut aussi se déterminer comme il est dit pour les benzols. Les pétroles légers correspondent à peu près aux conditions imposées au benzol pur ; les essences à vernis donnent souvent des couleurs rouges assez foncées, mais doivent laisser l'acide sulfurique transparent, même s'il est brun. *Il n'existe pas de caractérisations précises.* Ce procédé peut néanmoins donner des indications utiles dans la comparaison d'une livraison avec l'échantillon.

*Conditions imposées à l'essence :* On ne peut pas donner de conditions applicables à tous les cas. Pour la fabrication des vernis volatils et vernis zapon, il faut des produits moyens, et on choisira de préférence les essences ne bouillant pas beaucoup au-dessus de 120 ou 130°. Elles doivent être limpides et incolores, et s'évaporer rapidement et sans résidu.

Pour les essences à vernis on exigera un point d'inflammation aussi élevé que possible (au moins 21° ABEL TEST), le début d'ébullition est généralement situé de 130 à 145°, et la fin, de 180 à 190°. L'opinion que les essences dont la distillation se termine au-dessus de 200° sont inutilisables, comme on peut le lire çà et là, est tout arbitraire ; il faut avant tout considérer quels sont ces constituants élevés, et quelle est leur influence sur l'évaporation (3). Donc, en présence d'une teneur notable en produits passant au-dessus de 200°, il faudra étudier l'évaporation de l'essence, seule et incorporée à des résines et à des vernis, afin de se rendre compte de la possibilité de son utilisation (4).

(1) Dans le réfractomètre de ABBE cette détermination se fait par lecture numérique directe; dans le butyroréfractomètre, on ne pourra que se faire une idée de l'ordre de grandeur de la dispersion, par la largeur de la bande de séparation irisée.

(2) MARCUSSE, pour des essences bouillant entre 100 et 180°, a trouvé 8 à 10 % pour deux produits russes et un américain, 17 % pour une essence de Galicie, 22 et 40 % pour deux essences de Sumatra.

(3) La considération de la seule température d'ébullition ne suffit pas à indiquer la rapidité d'évaporation. Ainsi, les hydrocarbures benzéniques s'évaporent en partie beaucoup plus vite que des essences de pétrole ou des hydrocarbures paraffiniques ayant la même température d'ébullition.

(4) La durée d'évaporation peut se calculer, pour le dissolvant même, comme il est dit page 88. Pour les solutions de résine, il faut avant tout voir si la solution étalée colle au doigt pendant longtemps. On peut faire un essai d'évaporation dans une capsule plate, que l'on pèsera

La valeur de la densité est d'importance secondaire, bien que l'on préfère les essences lourdes. On exige parfois que la densité ne soit pas inférieure à 0,785. L'odeur a aussi son importance ; elle doit être faible.

### Types de benzols.

On comprend, dans l'industrie, sous le nom de benzols, non seulement la benzine C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>, mais toute une série de produits de distillation formés de divers homologues, avec ou sans benzine proprement dite. Les types indiqués dans le tableau ci-dessous sont les plus importants pour l'industrie des vernis et des couleurs.

DÉSIGNATION	DISTILLATION	COULEUR	DÉGRÉ RAFFINAGE (V. P. 72)	D 15°
Nêtes de benzol . . . . .	Au moins 60 % jusqu'à 79°	»	»	»
benzol brut à 90 % . . . . .	— 90-93 % — 100°	»	»	0,86-0,88
— 90 % purifié . . . . .	— 90-93 % — 100°	limpide incolore	1,5	env. 0,88
— pour couleurs . . . . .	— 90-93 % — 100°	—	0,5	— 0,88
— 50 % purifié . . . . .	— 50-55 % — 100°	—	1,5	— 0,88
	— 90 % — 120°	»	»	»
Toluol brut . . . . .	— 90 % — 120°	»	»	»
— purifié . . . . .	Comm. au-dessus de 100°. 90 % à 120°	limpide incolore	0,5	env. 0,87
Xylol brut . . . . .	90 % passent entre 120 et 150°	incolore	»	»
— purifié . . . . .	90 % — — 120 et 150°	à jaunâtre incolore	3,0	env. 0,86
Benzol brut pour dissolution . . . . .	Comm. au-dessus de 120°. 90 % à 180°	à jaune incolore	»	»
Benzol brut pour dissolution I . . . . .	— — 120°. 90 % à 160°	»	»	»
Benzol purifié pour dissolution I . . . . .	— — 120. 90 % à 160°	»	3,0	0,87
Benzol brut pour dissolution II . . . . .	— — 135°. 90 % à 180°	»	»	»
Benzol purifié pour dissolution II . . . . .	— — 135°. 90 % à 180°	»	»	0,89 et plus
Benzol lourd . . . . .	— — 160°. 90 % à 200°	»	»	»

tous les quarts d'heure. La solution pesée ne doit pas former de pellicule superficielle. L'évaporation se fait en un endroit dépourvu de tirage. Toutefois, ces essais sont assez peu nécessaires, quand on a une fois pour toutes essayé le dissolvant seul par la méthode des gouttes, et que l'on a examiné ensuite la solution résineuse au point de vue de la durée de l'adhérence aux doigts après séchage.

La distillation se fera au moyen des appareils prescrits par la Teervereinigung (Union des Goudrons) (1) (voir page 8)./

*Détermination du degré de raffinage:* On agite vigoureusement pendant cinq minutes dans une éprouvette de 15 cm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup> de benzol, etc... et 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 66°B. On compare ensuite la coloration de l'acide sulfurique avec celles de solutions de bichromate de potasse dont on place dans des éprouvettes pareilles à la précédente, 5 cm<sup>3</sup> surmontés de benzine pure. Les solutions types contiendront respectivement 0,5 gr., 1,5 gr. et 3 gr. de bichromate de potasse dans 1.000 cm<sup>3</sup>. Ce sont ces chiffres qui sont portés au tableau précédent.

Il est utile aussi de déterminer la teneur en phénols, ou mieux, en produits solubles dans les alcalis. Pour cela, on place dans une éprouvette 100 cm<sup>3</sup> de lessive de soude (D = 1,1) et 100 cm<sup>3</sup> du benzol examiné. Après avoir bien agité, on laisse déposer (en tournant l'éprouvette pour activer la séparation et on lit l'augmentation de volume de la couche aqueuse. Avec les benzols purifiés, cette augmentation ne doit pas dépasser quelques dixièmes %. Avec les benzols lourds, cette teneur monte jusqu'à 8 %. Des valeurs plus élevées ne sauraient être admises pour les produits destinés à la fabrication des vernis.

On peut effectuer rapidement la recherche d'une proportion exagérée de phénols dans les benzols de dissolution, en agitant 1 cm<sup>3</sup> de benzol avec une solution étendue de perchlorure de fer. En présence de phénol, cette solution se colorera en vert foncé ou en bleu, pouvant aller presque jusqu'au noir. Les benzols bien purifiés ne changent pas la couleur de la solution de perchlorure de fer.

### Essence de térébenthine.

#### Essais de pureté.

1° *Détermination de la densité* (valeur normale 0,860 à 0,870 à 20°) ;

2° *Indice de réfraction* : environ 1,469 à 1,472 à 20° ;

3° *Distillation* (d'après ENGLÈR) : Le début normal est de 153 à 155°. Les essences très anciennes commencent souvent à bouillir plus

(1) D'après les observations de l'Auteur, les distillations effectuées au ballon d'ENGLÈR donnent des résultats très concordants avec ceux que fournit l'appareil officiel. C'est néanmoins celui-ci qu'il faudra employer pour les déterminations d'expertise.

bas avec formation de mousse (décomposition des peroxydes). Toutefois, la température atteint rapidement la valeur normale. Il distille environ 70 % de l'huile jusqu'à 160°, mais jamais beaucoup moins ; à 165°, il en est passé 85 % ou davantage. Les essences, dont moins de 90 % distillent à 170°, doivent être examinées avec un soin tout particulier ;

#### 4° Détermination de l'indice de brome :

On dissout 0,5 cm<sup>3</sup> d'essence de térébenthine dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool et ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 25 %. Cette solution est alors titrée avec une liqueur de bromate (13,926 gr. de bromate de potasse sec et environ 50 gr. de bromure pour 1.000 cm<sup>3</sup>), jusqu'à ce que la solution d'essence de térébenthine reste au moins une minute colorée en jaune pâle. On peut reconnaître avec plus de précision le terme du titrage par des touches avec une solution ou un papier d'iodure de zinc amidonné. Pour les essences anciennes, résinifiées, on commencera par les distiller. Le distillat présente l'indice de brome normal.

L'indice de brome est égal à  $8 \times a$ , si  $a$  représente le nombre de cm<sup>3</sup> de liqueur de bromate utilisés, ou, d'après la seconde définition,  $= \frac{8 \times a}{d}$ , si  $d$  représente la densité.

Les indices de brome normaux de l'essence de térébenthine sont sensiblement compris entre 210 et 230 (% en poids). Les valeurs inférieures à 200 sont suspectes, au-dessous de 190, le produit est au moins anormal, sinon additionné de pétrole, benzol, etc...

#### 5° Réactions de l'huile de pin (1) :

a) Essai au bleu de Prusse, de WOLFF : A un mélange de 4 cm<sup>3</sup> d'une solution de ferricyanure de potassium (0,5 gr. dans 250 cm<sup>3</sup>) et 4 cm<sup>3</sup> de solution de perchlorure de fer. (0,1 gr. dans 250 cm<sup>3</sup>), on ajoute 4 à 5 gouttes de matière et agite fortement. Avec les huiles de pin ou les produits en renfermant beaucoup, il se produit aussitôt une coloration bleue ou une précipitation. Dans le cas d'une faible addition, la coloration apparaîtra au plus tard au bout de trois à cinq minutes. On ne tiendra pas compte des réactions plus tardives. On fera en même temps des essais comparatifs avec une essence de térébenthine pure et avec la même additionnée de 10 % d'huile de pin.

b) Essai de PIEST : On agite 5 cm<sup>3</sup> de matière avec 5 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Puis, en refroidissant sous l'eau courante, on ajoute 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement du liquide, qui s'échauffe toujours un peu, on ajoute encore 5 gouttes

(1) L'essai de WOLFF est également positif pour les essences de térébenthine de bois et produits analogues ; la réaction de PIEST ne l'est pas toujours.

d'acide, et agite soigneusement. L'essence de térébenthine reste à peu près incolore ; la présence d'huile de pin produit une coloration brune allant presque jusqu'au noir pour les teneurs élevées ;

6° *Recherche qualitative de l'essence de pétrole, de la benzine, etc... et estimation quantitative :*

Procédé de HERZFELD modifié par KRIEGER : On agite, dans un ballon à distillation, 20 cm<sup>3</sup> d'essence de térébenthine avec 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique de densité 1,76 (jamais inférieure). On ajoute ensuite 200 cm<sup>3</sup> d'eau et on distille, jusqu'à ce que le volume recueilli soit de 100 cm<sup>3</sup>. Avec les essences pures, il se sépare environ 4 cm<sup>3</sup> de liquide insoluble dans l'eau. Cette essence est séparée, et traitée par 15 à 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique fumant. Ensuite, on étend d'eau de plusieurs fois le volume. Avec les essences pures, il ne se sépare pas de quantités d'essence appréciables. S'il se produit une séparation, on distille de nouveau, et on détermine le volume des hydrocarbures qui passent. La différence entre ce volume et celui observé après la première distillation correspond à peu près à la teneur en benzine et ses homologues. Il faut tenir compte de ce qu'avec les essences de térébenthine pures, il en passe de 5 à 10 % à la première distillation, mais qu'il n'en passe plus à la seconde, de sorte qu'une différence de 5 à 10 % ne signifie pas qu'il y a présence de benzine (voir aussi page 71).

On n'obtient pas toujours ainsi de résultats exacts, mais les valeurs trouvées sont toujours si voisines des valeurs réelles que l'on peut s'en contenter s'il ne s'agit que de déterminations approchées. L'indice de brome fournit d'ailleurs un contrôle. Pour un indice de brome égal à  $x$ , la teneur en produits étrangers sera environ de  $\frac{x}{2}$  %.

*Pour être certain qu'il s'agit d'essence de pétrole, on déterminera l'indice de réfraction du dernier produit distillé ; cet indice est toujours inférieur à celui de l'essence de térébenthine quand il s'agit réellement d'essence de pétrole ;*

7° *Dosage exact du pétrole et de la benzine, d'après MARCUSSON et WINTERFELD :*

On place 30 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique fumant de  $D = 1,52$ , dans un petit ballon de 100 cm<sup>3</sup>, dont le col est divisé en dixièmes de cm<sup>3</sup> (1). On le place alors dans

(1) MARCUSSON a construit pour ce dosage un petit ballon spécial, portant un petit entonnoir à compte-gouttes rodé, qui sert à mesurer les 10 cm<sup>3</sup> d'essence.

On peut aussi se servir d'un ballon jaugé ordinaire. On marquera sur le col, au moyen de

une solution à 15 % de chlorure de sodium refroidie à  $-15^{\circ}$  par un mélange de glace et de sel. On pose alors sur le ballon un entonnoir à compte-gouttes, contenant 10 cm<sup>3</sup> de l'essence essayée. On la fait tomber goutte à goutte dans l'acide (réaction violente). Suivant la teneur en pétrole, l'introduction des 10 cm<sup>3</sup> demandera de une demi-heure à une heure (plus elle sera élevée, plus on pourra aller rapidement).

Une fois toute l'essence de térébenthine introduite, on laisse encore un quart d'heure dans le mélange réfrigérant, puis on remplit le ballon d'acide nitrique concentré (mais non fumant), refroidi à  $-10^{\circ}$ , jusqu'à ce que la couche supérieure, qui s'est séparée, se trouve amenée dans la partie graduée du col. On pourra en lire le volume une fois cette région revenue à la température normale. Le corps du ballon restera pendant ce temps dans le mélange réfrigérant, afin d'éviter les réactions secondaires. On place ensuite la totalité du liquide dans un entonnoir à décantation, sépare la couche inférieure nitrique et la verse dans 150 cm<sup>3</sup> d'eau. Le liquide, qui s'est ainsi déjà notablement échauffé, est placé un quart d'heure sur un bain-marie bouillant, afin de dissoudre aussi complètement que possible les résines formées par l'essence de térébenthine. (Se placer sous la hotte, car il y a un fort dégagement de vapeurs rutilantes). Après refroidissement, on agite avec environ 100 cm<sup>3</sup> d'éther, on évacue la couche aqueuse et lave l'éther à plusieurs reprises avec de l'eau, puis avec une solution contenant 50 gr. de potasse et 50 cm<sup>3</sup> d'alcool dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau, et enfin, de nouveau, avec de l'eau. La solution étherée est alors séchée avec quelques fragments de chlorure de calcium, puis on décante, distille et pèse le résidu. Il ne faut pas, après évaporation de l'éther, maintenir trop longtemps sur le bain-marie, car les composés nitrés qui restent sont un peu volatils. Pour le calcul en volume, qui est nécessaire, car tout le reste de l'analyse est exprimé en volumes, on divise par 1,15 le poids des composés nitrés (densité moyenne des constituants principaux du mélange, nitrobenzène, nitrotoluènes, nitroxyènes et *n*-cymènes).

8° *Voici d'autres méthodes, également utilisables bien que plus coûteuses :*

*Méthode au brome, de SALVATERRA (Chem. Zeitung, 1921, 17).* Dans un ballon de CLAISEN de 1/2 litre, on place 12 gr. de bromate de sodium et 10 cm<sup>3</sup> d'eau, puis on ajoute 20 cm<sup>3</sup> de l'essence de térébenthine examinée. Ensuite, en agitant et en refroidissant constamment, on ajoute, par centimètre cube, de l'acide bromhydrique ( $D = 1,38$  à  $1,49$ ), jusqu'à ce que la couleur du brome persiste pendant cinq minutes. Il est bon de ne pas opérer à la lumière du jour. Dès que l'absorption du brome se ralentit, on laisse la température remonter jusque vers  $30^{\circ}$  (chaleur de la main). On laisse ensuite reposer encore un quart d'heure à  $20-25^{\circ}$ , puis on neutralise l'excès d'acidité et fixe le brome par addition de carbonate de soude solide et d'acide arsénieux finement pulvérisé, jusqu'à ce que le liquide soit à peu près incolore.

Ceci fait, pour éviter l'entraînement de composés bromés, on remplit le tube latéral du ballon de CLAISEN avec de la laine de verre et des billes de verre, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau. Dès que la distillation a com-

bandes de papier ou d'encre à verre, etc... la place occupée par la couche de pétrole. On en mesurera ensuite le volume en vidant le ballon et en le remplissant d'eau jusqu'au trait inférieur. On continuera, au moyen d'une burette graduée, à ajouter de l'eau jusqu'au trait supérieur.

mencé, on lit dans la burette, etc... servant à recueillir le distillat, l'augmentation de volume de la couche huileuse pour chaque 5 cm<sup>3</sup> d'eau reçus. On s'arrête quand cette augmentation, pour trois lectures consécutives, n'est plus supérieure à 0,1 cm<sup>3</sup>. Il suffit généralement, pour cela, de distiller un volume total de 60 cm<sup>3</sup>.

En présence d'huile de pin, lorsque l'addition d'acide bromhydrique aura amené une coloration persistant dix minutes, on en ajoutera encore 2 cm<sup>3</sup>, car, autrement, il pourrait arriver que la bromuration ne soit pas complète. La tétraline ne passe à la distillation que dans la proportion de 70 % environ, car une partie passe à l'état de dibromure, qui se décompose lors de la distillation à la vapeur d'eau, avec mise en liberté d'acide bromhydrique, de naphthaline et de dihydronaphtaline.

Nous décrivons encore le procédé de TAUSS, dans sa forme perfectionnée par SALVATERRA (*loc. cit.*)

Dans un ballon de deux litres, on place 300 cm<sup>3</sup> d'eau et 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 80 %, ou la quantité correspondante d'acide plus étendu. On ajoute alors exactement 20 cm<sup>3</sup> de l'essence examinée et, peu à peu et en agitant constamment, 51 gr. d'oxyde mercurique bien pulvérisé. Après addition de 10 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, on chauffe deux à trois heures au réfrigérant ascendant, avec une petite flamme, ou dans un bain-marie bouillant. On distille ensuite dans un courant de vapeur d'eau. Dans le distillat, on lit le volume du pétrole, etc., etc...

D'après SALVATERRA, les huiles de pin donnent en moyenne, avec cette méthode, 10 % de produits distillables, qui, au contraire, ne passent pas après bromuration. La différence entre les quantités de produits volatils donnés par ces deux méthodes, multipliée par 10, donnera une estimation de la quantité d'huile de pin présente (1).

La méthode à l'oxyde de mercure a l'inconvénient de consommer une quantité relativement grande de cet oxyde coûteux.

Il est parfois utile de déterminer aussi le résidu d'évaporation, car les essences de térébenthine trop résinifiées donnent des peintures qui restent longtemps collantes.

Ce résidu d'évaporation se détermine, d'après HERZFELD, en plaçant dans un bain de sable chauffé à 150-155°, une capsule (de préférence de nickel ou de platine) enterrée dans le sable presque jusqu'au bord. Une fois que cette capsule a pris la température du sable, on y verse, avec une pipette, 5 cm<sup>3</sup> de l'essence de térébenthine essayée. Après évaporation, on laisse encore cinq à dix minutes au bain de sable, puis on enlève la capsule, et pèse après refroidissement.

(1) Une estimation grossière de la teneur en huile de pin, reconnue qualitativement peut, d'après WOLFF (*Farben Zeitung*, 17<sup>e</sup> année, n° 32) être obtenue de la façon suivante (surtout en l'absence d'autres matières étrangères) :  
4 cm<sup>3</sup> d'essence et 4 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique sont placés dans une éprouvette divisée en 1/10<sup>e</sup> de cm<sup>3</sup> et mélangés en retournant cinq fois. Avec les essences de térébenthine pures, la hauteur de la couche inférieure était alors de 4,6 à 4,8 cm<sup>3</sup>. Avec les huiles de pin, cette couche occupe au moins 7,2 cm<sup>3</sup> ; à l'exception de 1 échantillon sur 22 examinés, qui donnait 6,2 cm<sup>3</sup>. Si la couche inférieure occupe 5,8 cm<sup>3</sup>, on peut estimer à 25 % au moins la teneur en huile de pin, et à 50 % au moins si elle occupe 7 cm<sup>3</sup>.

L'Auteur de cet ouvrage opère depuis quelque temps dans un ballon à fond rond taré (ou mieux dans une capsule de verre que l'on place dans l'étuve à vide de GERBER). Il y place 10 cm<sup>3</sup> d'essence, et les évapore dans le vide à 140°.

REMARQUE : L'évaporation au bain-marie conduit à des résultats inexacts, car, l'opération durant trop longtemps, il y a oxydation avec formation de matières résineuses. Les erreurs peuvent être *très considérables*.

Une bonne essence de térébenthine fraîche, ne doit pas laisser plus de 0,5 % de résidu, mais, d'après l'Auteur, on trouve même dans des essences d'importation récente, des résidus atteignant parfois 1,5 %. Une valeur plus élevée sera suspecte, mais il ne faudra pas néanmoins se montrer trop sévère si les autres propriétés sont normales.

Les essences de térébenthine de bois présentent, suivant leur mode d'obtention et de rectification, des propriétés tellement différentes, qu'il est bien difficile de fixer des valeurs limites (voir table 4). Plus ces propriétés se rapprocheront de celles de l'essence de térébenthine, plus la conclusion sera favorable. Les procédés d'examen sont les mêmes que précédemment. Les essences dites *Sulfaterterpentinöle* se reconnaissent à la coloration plus rouge qu'elles donnent dans l'essai à la *dracorubine* (voir table 5).

Depuis peu, on trouve fréquemment dans le commerce, sous la désignation d'« essence de térébenthine allemande », des essences de carbonisation provenant de bois riches en résines. Certaines de ces essences ressemblent à l'huile de pin, certaines bouillent déjà de 170 à 180° et 200°. D'autres enfin, ressemblent à des essences de carbonisation traitées à l'acide sulfurique et donnent une proportion de matière inattaquée voisine de 80 % avec  $n_D^{20} = 1,478$  à 1,480.

### Huile de pin.

1° *Densité* : environ 0,860 à 0,870 ( $D_{4}^{20}$ ) ;

2° *Indice de réfraction* : environ 1,474 à 1,478 ( $n_D^{20}$ ) ;

3° *Distillation* (d'après ENGLER). Les limites d'ébullition varient dans d'assez larges limites, suivant le degré de raffinage. Les produits normaux bien rectifiés commencent à bouillir vers 160-170° ; il en passe de 90 à 100 % jusqu'à 180° ou à une température peu supérieure ;

4° *Indice de brome*. Se détermine comme pour l'essence de térébenthine. Il atteint environ 160 à 190 ;

5° La recherche des pétroles d'après HERZFELD-KRIEGER ne peut être regardée comme décisive que si l'on a identifié sûrement par l'indice de réfraction les parties non attaquées par l'acide fumant. Les procédés de MARCUSSON et de SALVATERRA (voir essence de térébenthine) donnent de meilleurs résultats pour une détermination quantitative ;

6° On devra rechercher la *présence d'acides libres*. Un I. A. supérieur à 4 apparaît déjà comme un peu suspect. Le résidu d'évaporation ne doit pas, autant que possible, dépasser 0,5 % (se détermine comme pour l'essence de térébenthine ; monter la température jusqu'à 150° dans le procédé au vide).

### Décaline, Tétraline et autres dissolvants.

L'application de ces produits étant jusqu'ici restreinte, il suffira de se reporter à la table 4, qui donne les caractéristiques normales. L'essai d'ébullition, l'indice de réfraction, la dispersion et la densité suffiront dans bien des cas à l'identification. L'essai à la dracorubine (table 5) donnera une indication complémentaire, surtout lorsqu'on peut l'exécuter comparativement avec des produits reconnus purs.

### Hydrocarbures chlorés.

Cette classe de dissolvants trouve peu d'emplois dans l'industrie des vernis. Leur identification est facile, car on les classera comme produits chlorés au moyen de l'essai de BEILSTEIN. Une boucle de fil de cuivre bien passée à la flamme et ne la colorant plus est trempée dans le liquide, puis chauffée de nouveau au rouge. S'il s'agit d'un produit chloré, la flamme est colorée en vert.

Les quelques produits, comme le tétrachloruré de carbone, qui est le plus employé, sont faciles à reconnaître et à essayer par le point d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction, car l'industrie les livre à peu près purs. On en trouvera les caractéristiques à la table 4.

Il est important aussi de rechercher la teneur en acides libres. On agite environ 20 cm<sup>3</sup> du produit avec une égale quantité d'eau dis-

tillée dans un entonnoir à décantation, et on essaie l'eau au papier de tournesol ou de rouge Congo. Pour un dosage, on renouvellera le traitement à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus acide, puis on titre l'acidité de l'ensemble des eaux à la soude  $\frac{N}{10}$ .

$$1 \text{ cm}^3 \frac{N}{10} = 0,00375 \text{ gr. de HCl.}$$

Même de très petites quantités d'acide peuvent être fort nuisibles.

## VI - Méthodes de dosages inorganiques

### A - MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE

#### 1° Dosage du plomb.

La solution contenant le plomb (1), si elle présente une acidité minérale, est saturée par un léger excès d'ammoniaque puis ramenée à une acidité nette, mais pas trop forte, au moyen d'acide acétique.

On ajoute alors une solution de bichromate de potasse jusqu'à ce que le liquide qui surmonte le précipité soit nettement jaune. Après plusieurs heures de repos (une nuit de préférence), on filtre sur un creuset de Gooch taré et lave avec une solution d'acide acétique à environ 2 %. On pèse le  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  après dessiccation à poids constant.

$$1 \text{ gr. } \text{CrO}_4\text{Pb} = 0,6411 \text{ de Pb} = 0,6906 \text{ de PbO.}$$

Si l'on est pressé par le temps, on pourra doser le chrome dans le précipité de chromate de plomb lavé mais non séché. On le dissout, sans chauffer, dans l'acide chlorhydrique, et titre le chrome iodométriquement d'après l'une des méthodes indiquées ci-après :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ hyposulfite } \frac{\text{N}}{10} = 6,902 \text{ mmgr. de Pb} = 7,44 \text{ mmgr. de PbO.}$$

Si l'on dispose d'un matériel d'électrolyse, on peut, si le plomb n'est pas trop abondant (pas plus de 0,15-gr.) le déposer électrolytiquement sur une anode dépolie, à l'état de  $\text{PbO}_2$ . Intensité 1,5 amp. Température 50 à 60°. Ajouter de l'acide nitrique libre (environ 20 % en volume d'acide concentré). Si le liquide contient des particules détachées de  $\text{PbO}_2$ , on les filtrera et les calcinera prudemment en  $\text{PbO}$ . Sécher l'anode à 150°.

(1) La solution ne doit pas contenir de Ba ni de Sr. Dans le cas contraire, on opérera ainsi : La séparation du plomb dans les solutions renfermant des constituants gênants, ou dans lesquelles on doit doser d'autres éléments, se fait par l'hydrogène sulfuré en solution chlorhydrique (pas plus de 4,5 % HCl). Le précipité de sulfure est lavé à l'eau chargée de  $\text{H}_2\text{S}$  puis dissous à chaud dans l'acide nitrique ( $D = 1,20$ ). S'il reste un résidu (S ou  $\text{SnO}_2$ ), on le lave avec une solution chaude d'acétate d'ammoniaque (à environ 30 %), pour dissoudre le peu de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  qui a pu rester dans le précipité. Le plomb est alors dosé comme ci-dessus (le dosage en  $\text{SO}_4\text{Pb}$  ne doit pas être recommandé, les précédents sont préférables.)

2<sup>o</sup> Dosage du chrome.

Dans le cas où le chrome se trouve en solution acide (1) (chasser l'acide nitrique s'il y en a, par évaporation avec HCl), on l'oxyde d'abord à l'état de  $\text{CrO}^3$  en rendant la solution alcaline, ajoutant de l'eau oxygénée, et chauffant à l'ébullition jusqu'à ce que tout le  $\text{Cr}^2\text{O}^3$  soit dissous. Pour décomposer l'excès d' $\text{H}^2\text{O}^2$  on chauffe encore un quart d'heure après avoir ajouté un peu d'ammoniaque. On laisse alors refroidir, et titre l'acide chromique par l'une des méthodes suivantes :

a) On verse la solution dans 20  $\text{cm}^3$  de solution à 10 % d'iodeure de potassium acidulée par HCl (environ 10  $\text{cm}^3$  d'acide à 20 %). Dans le cas où le mélange ne serait pas encore acide, on ajoute encore l'acide nécessaire. Après quelque repos (dix minutes), on titre l'iode mis en liberté au moyen d'hyposulfite décinormal (2).

$$1 \text{ cm}^3 \text{ hyposulfite } \frac{N}{10} = 3,333 \text{ mmgr. } \text{CrO}^3 = 1,733 \text{ mmgr. Cr.}$$

b) On rend la solution faiblement acide par l'acide sulfurique étendu, et titre avec une solution de sulfate ferreux (3), jusqu'à ce qu'une touche au ferricyanure de potassium donne une coloration bleue. Le titre de la solution de sulfate ferreux est déterminé par titrage avec une solution connue de bichromate (4).

Si l'on a employé  $a \text{ cm}^3$  de solution ferreuse pour le titrage de l'essai, et  $b \text{ cm}^3$  pour le témoin fait sur  $c \text{ cm}^3$  de liqueur de bichromate  $\frac{N}{10}$ , on aura :

$$\text{CrO}^3 = \frac{3,333 \times a \times c}{b} \text{ mmgr.}$$

(1) On emploiera pour chaque titrage environ 0,05 gr. de Cr, soit 0,100 gr.  $\text{CrO}^3$ .

(2) Le titre de la liqueur d'hyposulfite doit être contrôlé chaque fois (voir indice d'iode, page 44).

(3) Dissoudre 30 gr. de  $\text{SO}^4\text{Fe}$ , 7  $\text{H}^2\text{O}$  ou 40 gr. de sel de Moun, ajouter 10  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique et compléter à 1.000  $\text{cm}^3$ .

(4) La liqueur de bichromate de potasse  $\frac{N}{10}$  contient 4,908 gr. de  $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}^2$  dans 1.000  $\text{cm}^3$ .

On peut aussi, pour ce titrage, ajouter directement une quantité connue de sel ferreux qui constitue un excès certain (la solution devient vert foncé), puis titrer cet excès de sel ferreux au moyen d'une liqueur de permanganate. Le virage au gris violacé est sensible en opérant sur un fond blanc (grande capsule de porcelaine). N. du T.

## Couleurs aux chromates.

Pour ces couleurs, comme pour celles qui contiennent des chromates (vert de chrome, vert de zinc, etc...) on en prendra de 2 à 5 gr. suivant la teneur en chrome, et les chauffera avec une lessive de soude ou de potasse à environ 10 % et, pour être sûr de réoxyder le peu d'acide chromique qui aura pu être réduit, on fait bouillir avec de l'eau oxygénée, filtre et continue comme ci-dessus. Pour les très faibles quantités de chrome, on les titrera iodométriquement comme en

a), mais en remplaçant la liqueur d'hyposulfite  $\frac{N}{10}$  par une liqueur  $\frac{N}{50}$  ou  $\frac{N}{100}$ .

## 3° Fer.

Le fer, en solution chlorhydrique (environ 0,5 gr. de Fe, s'il y a de l'acide nitrique, le chasser par évaporation sulfurique) est réduit par le zinc pur. Le mieux est de provoquer le dégagement d'H en chauffant un peu, puis de laisser la réduction se continuer pendant la nuit. Lorsqu'on est pressé, on peut chauffer continuellement, et en agitant, sur un bain-marie en faible ébullition, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide ne donne plus de coloration rose par touche au sulfocyanure de potassium. Ceci fait, on laisse refroidir, et, après addition d'environ 15 cm<sup>3</sup> de solution de sulfate de manganèse (1), on titre rapidement au moyen de permanganate  $\frac{N}{10}$  (2).

1 cm<sup>3</sup> permanganate  $\frac{N}{10}$  = 5,58 mmgr. de Fe = 7,98 mmgr. de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

## 4° Dosage de la chaux.

Pour les couleurs, on prendra, suivant la teneur en Ca présumée, 1 à 3 gr. de matière et les dissoudra dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique (à environ 10 %). Si, à part l'alumine et le fer, le produit ne contient pas de composés de métaux lourds (comme c'est le cas pour le gypse, la craie, l'ocre, etc.), on précipite directement l'alumine, le fer et la

(1) La solution manganeeuse contient par litre 40 gr. de SO<sup>2</sup>Mn, 380 gr. de phosphate disodique et 260 gr. d'acide sulfurique concentré.

(2) Pour fixer le titre de la liqueur de permanganate, on emploie l'oxalate de soude de SÖRENSEN (acidulé par l'acide sulfurique étendu).

0,1675 gr. (COO)<sup>2</sup>Na<sup>2</sup> = 25 cm<sup>3</sup> de liqueur  $\frac{N}{10}$ .

silice (1) par un léger excès d'ammoniaque à l'ébullition. On amène ensuite à un volume connu (après avoir ou non séparé le précipité suivant que l'on veut ou ne veut pas le soumettre à des dosages), puis on prend une partie aliquote (pour 1 gr. amener à 200 cm<sup>3</sup> et en prendre 25).

On précipite alors par l'oxalate d'ammoniaque, chauffe pour rassembler le précipité, puis refroidit et filtre. Après lavage à l'ammoniaque à environ 3 %, on place le précipité avec le filtre dans un erlenmeyer de 500 cm<sup>3</sup>, ajoute 25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 20 % et chauffe en remuant jusqu'à 35-40°. On ajoute ensuite 200 cm<sup>3</sup> d'eau chaude et titre au permanganate  $\frac{N}{10}$ .

$$1 \text{ cm}^3 \text{ MnO}_4\text{K} \frac{N}{10} = 0,0028 \text{ gr. CaO.}$$

En présence de métaux lourds, il faut opérer comme à la page 93, ou bien, on séparera d'abord tous les métaux par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque et filtration, puis on acidifie à l'acide chlorhydrique étendu, chauffe et sépare par filtration le soufre et les sulfures possibles (Sb, Sn, As). Enfin, dans la liqueur débarrassée d'hydrogène sulfuré et rendue ammoniacale, on précipitera l'oxalate de chaux comme ci-dessus (2).

### 5° Dosage du manganèse.

Pour les oxydes, les sels inorganiques et composés analogues du manganèse, on emploiera pour l'analyse 0,1 à 0,15 gr. au plus de substance. Pour les cendres de vernis, de siccatifs, etc... on emploiera les cendres provenant au moins de 5 à 10 gr. de matière.

La prise d'essai est dissoute dans l'acide chlorhydrique. En présence de plomb, on éliminera ce métal par l'hydrogène sulfuré, puis, après filtration du sulfure, on chassera de la solution l'hydrogène sulfuré par ébullition et, s'il y a du fer (ce qui est presque toujours le

(1) Bien que la précipitation ne soit pas entièrement complète, les traces de silice restant en solution ne gênent pas le dosage de Ca. Pour les dosages très exacts, généralement superflus dans les essais industriels qui nous occupent ici, il faut, avant la précipitation, évaporer à sec, reprendre par un peu d'eau, évaporer encore, puis reprendre par HCl très étendu et filtrer.

(2) La calcination à l'état de chaux, comme la transformation du résidu de calcination de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  ne sont à recommander que si, pour la première de ces opérations, on dispose d'une bonne soufflerie.

cas) on l'oxydéra au moyen d'un peu d'eau de brome. Après avoir chassé l'excès de brome, on étend d'eau jusqu'à environ 400 cm<sup>3</sup> et ajoute par petites portions de l'oxyde de zinc précipité (1), jusqu'à ce que la solution qui surmonte le précipité soit tout à fait incolore. S'il n'y a que très peu de fer, on ajoutera, avant l'oxyde de zinc, assez de perchlorure de fer pour que la solution contienne environ 0,05 gr. de ce métal. La fin de l'addition de l'oxyde de zinc se reconnaît alors facilement au rassemblement du précipité d'hydroxyde de fer. On filtre alors, et lave avec soin le précipité (2).

Le liquide est porté à l'ébullition, et titré à cette température par le permanganate  $\frac{N}{10}$  jusqu'à faible coloration rose. Pendant le titrage, on favorisera par agitation le rassemblement du précipité.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ de MnO}^4\text{K} \frac{N}{10} = 0,001648 \text{ gr. de Mn.}$$

La détermination du titre de la liqueur se fera expérimentalement, en effectuant la même opération sur une solution renfermant une quantité connue de manganèse, par exemple, sur le produit de la réduction à chaud d'un certain volume de permanganate  $\frac{N}{10}$  par l'acide chlorhydrique.

*Dosage pondéral.* Dans la solution débarrassée des métaux du groupe de l'hydrogène sulfuré, on chasse l'hydrogène sulfuré, on oxyde par le brome, chasse par ébullition l'excès de ce dernier et on neutralise presque complètement (addition de carbonate de soude ou de lessive de soude jusqu'à faible précipité persistant, puis addition d'acide chlorhydrique et de quelques gouttes d'acide oxalique  $\frac{N}{10}$  jusqu'à redissolution). Cette solution faiblement acide est portée à l'ébullition, on y ajoute de l'acétate d'ammoniaque et chauffe encore environ deux minutes (pas davantage, car, autrement, le précipité des acétates basiques de fer et d'alumine devient gélatineux et difficile à filtrer). On filtre, et lave à l'eau chaude (3). Le liquide est ensuite additionné

(1) L'oxyde de zinc doit être exempt de matières oxydables. (Produits spéciaux de KAHLBAUM ou de MERCK.)

(2) Pour les analyses de précision il est meilleur de laver sommairement le précipité, de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, et de recommencer la précipitation comme précédemment. Les liquides de filtration sont réunis.

(3) Si la quantité de fer est considérable, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et recommence la précipitation. Les filtrats contenant le manganèse sont réunis.

de brome ou d'eau oxygénée, et porté à l'ébullition. L'hydrate de peroxyde de manganèse qui se sépare est filtré, puis on sèche et incinère le filtre et le précipité. Pour de petites quantités de manganèse, on peut peser directement à l'état de  $Mn^2O^4$  (1 gr. = 0,7203 gr. de Mn). Pour des quantités plus considérables, on dissout, après incinération, dans l'acide chlorhydrique, ajoute de l'acide sulfurique concentré et évapore jusqu'à cessation de fumées blanches. On place alors le creuset dans un second, plus grand, dont il est séparé par une feuille d'amiante, et on chauffe de façon que le creuset extérieur soit maintenu au rouge faible. On pèse sous forme de  $SO^4Mn$ .

(1 gr.  $SO^4Mn$  = 0,3838 gr. de Mn.)

Dosage colorimétrique du manganèse, voir analyse des vernis à l'huile, chapitre XII.

#### 6° Cobalt.

Dans la solution chlorhydrique, on précipitera d'abord par  $H^2S$  les métaux susceptibles de précipiter ainsi. Après filtration, le liquide est rendu ammoniacal et additionné de sulfhydrate d'ammoniaque. On filtre, lave les sulfures à l'eau chargé d'hydrogène sulfuré, et fait digérer avec de l'acide chlorhydrique à 8 %, ce qui dissout tous les sulfures, sauf ceux de nickel et de cobalt.

Dans le cas où l'on désire doser le nickel (fréquemment présent), le sulfure de nickel, qui peut avoir traversé le filtre à l'état colloïdal, sera amené sous une forme filtrable par ébullition avec quelques fibres de papier à filtrer.

On dissout alors les sulfures de Co et de Ni dans l'acide chlorhydrique bromé, et l'on continue par l'une des méthodes suivantes :

a) Si l'on veut doser aussi le nickel, on sature avec de la soude ou de la potasse, ajoute de l'eau de brome et chauffe à l'ébullition. Les oxydes hydratés qui précipitent sont filtrés, incinérés avec le filtre dans un creuset de Rose, puis réduits à l'état métallique par un courant d'hydrogène. On pèse l'ensemble des deux métaux.

Ceux-ci sont alors redissous, on rend la solution ammoniacale, puis ajoute une solution alcoolique de diméthylglyoxime. L'oxime de nickel est filtrée sur un creuset de Gooch taré, que l'on sèche à 110°.

(1 gr. oxime = 0,2032 gr. Ni.)

On retranche le nickel ainsi trouvé de la somme nickel et cobalt précédemment pesée. La différence donne le cobalt.

b) Lorsqu'on désire doser uniquement le cobalt, on peut employer avec avantage la méthode de CARNOT ci-après (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1915, 641). La solution de cobalt (et nickel s'il y en a) est débarrassée, s'il y a lieu, d'acide nitrique par évaporation chlorhydrique. On ajoute ensuite du chlorhydrate d'ammoniaque, un excès d'ammoniaque et de l'eau oxygénée. Après avoir doucement chauffé, on neutralise à l'acide acétique, et ajoute une solution de molybdate d'ammoniaque. Le cobaltimolybdate d'ammoniaque qui se sépare est filtré sur filtre taré (ou sur creuset de Gooch), lavé à l'eau et séché à 110°.

1 gr. de  $\text{Co}^2\text{O}^3$ , 6  $\text{MoO}^3$ , 10  $\text{AzH}^3$  = 0,0983 gr. de Co.

#### *Dosage colorimétrique du cobalt.*

La solution chlorhydrique de cobalt (s'il y a lieu, chasser l'acide nitrique par évaporation chlorhydrique), est évaporée presque à sec, et reprise par peu d'HCl étendu. Cette solution, ou une partie aliquote si la quantité de cobalt est considérable, est additionnée de 5 cm<sup>3</sup> d'une solution de 20 gr. d'acide citrique + 10 cm<sup>3</sup> d'eau + 20 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque (D = 0,88) et de 5 cm<sup>3</sup> d'une solution de nitroso- $\beta$ -naphтол (voir ci-dessous). La coloration est comparée au colorimètre avec une solution de cobalt chimiquement pur, préparée de la même manière.

Pour ce dosage, on s'efforcera d'opérer sur une quantité de cobalt voisine de 0,1 mmgr.

Le cuivre est gênant, de même qu'une forte quantité de nickel, on séparera le premier par  $\text{H}^2\text{S}$  et le second par la diméthylglyoxime et on détruira l'excès de ce réactif en chauffant avec de l'acide nitrique.

*Solution de nitroso- $\beta$ -naphтол* : On dissout 0,1 gr. d' $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphтол dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau, ajoute 1 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 10 %, fait bouillir, filtre et étend à 200 cm<sup>3</sup>.

#### 7° Dosage du zinc.

La méthode de beaucoup la plus commode, et dont l'exactitude est très suffisante, avec un peu d'habitude, pour les buts poursuivis ici, est le titrage au ferrocyanure de potassium.

*Solution de ferrocyanure* : Se fait à 40 gr. par litre (1 cm<sup>3</sup> correspond à peu près à 0,01 gr. de zinc).

*Indicateur* : Acétate d'urane (à 0,5 %) ou molybdate d'ammoniaque (à 1 %).

*Mode opératoire*. La solution doit être exempte d'autres métaux. On fera donc, s'il y a lieu, la séparation par l'hydrogène sulfuré. Après avoir chassé H<sup>2</sup>S par ébullition, on oxyde le fer par l'eau de brome, dont on chasse avec soin l'excès. On précipite alors le fer et l'alumine par l'ammoniaque, filtre, et rend d'abord le liquide exactement neutre. Ensuite, on ajoute 2 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique (D = 1,125) et on étend d'eau jusqu'à 500 ou 600 cm<sup>3</sup>. On porte alors à l'ébullition, et on titre bouillant avec la solution de ferrocyanure, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide donne à la touche une coloration brune avec l'indicateur. Avec un peu d'habitude, on remarque, un peu avant ce point, un virage de la coloration très faiblement bleuâtre du liquide vers le jaune. On peut prendre directement ce virage comme point final, mais on devra alors naturellement effectuer de la même façon la détermination du titre de la liqueur. En ajoutant 0,2 mmgr. de fer, on peut rendre le virage plus visible, sans influencer le résultat, à condition toutefois d'opérer toujours de la même façon.

On déterminera le titre de la liqueur de ferrocyanure au moyen d'une solution de zinc chimiquement pur (KAHLBAUM ou MERCK).

---

## B - ANALYSE DES COULEURS

---

### Blanc de plomb.

*Essai qualitatif* : On chauffera la matière avec de l'acide nitrique et avec de la lessive de potasse à environ 40 %. Le premier essai a pour but de rechercher le sulfate de baryte, et le second, de reconnaître la présence de plâtre ou de craie. (Le blanc de plomb est soluble dans les deux cas.) On chauffera la matière avec de l'eau, filtrera, et

cherchera le plomb dans la solution (provenant d'acétate de plomb non transformé).

Un bon blanc de plomb ne doit pas donner dans ces conditions la réaction du plomb. On cherchera aussi dans le liquide filtré la présence de  $\text{SO}^3$  et de Ca.

*Essai quantitatif:* On considère ici la teneur en  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . On chauffe 1 gr. de matière avec  $10 \text{ cm}^3$  d'acide nitrique ( $D = 1,2$ ), puis on ajoute environ  $100 \text{ cm}^3$  d'eau et filtre. On lave à l'eau chaude puis avec une solution chaude d'acétate d'ammoniaque (1) à environ 30 %, puis enfin de nouveau à l'eau chaude. On sèche et calcine. La teneur en  $\text{SO}^4\text{Ba}$  est, dans les produits dénommés Beisorte I, de 20 % ; II de 40 % et III, de 60 %.

#### *Minium de plomb.*

L'essai *qualitatif* se fait par dissolution dans l'acide nitrique étendu, avec addition d'une petite quantité d'acide oxalique (essayer encore une fois le résidu à l'eau chaude contenant un peu d' $\text{AzO}^3\text{H}$  pour éviter confusion avec oxalate de Pb.) On essaiera le résidu par les procédés connus pour y rechercher les silicates d'alumine ou le sulfate de baryte (coloration de la flamme ; s'il y a lieu, fusion avec  $\text{CO}^3\text{K}^2 + \text{CO}^3\text{Na}^2$ ).

En traitant la matière par l'alcool ou l'éther, la coloration du dissolvant décèlera les matières colorantes de la houille.

A 2 gr. de minium, on ajoute à froid environ  $100 \text{ cm}^3$  d'acide nitrique à 5 % et, en même temps, exactement  $50 \text{ cm}^3$  de solution  $\frac{\text{N}}{4}$  d'acide oxalique. On chauffe jusqu'à décomposition complète (au plus un quart d'heure), puis on laisse revenir à  $70^\circ$  et titre avec une liqueur de permanganate  $\frac{\text{N}}{4}$  ou  $\frac{\text{N}}{10}$ . Si la pesée de matière était de 2 gr. exactement, le nombre de  $\text{cm}^3$  de permanganate  $\frac{\text{N}}{4}$  employés, multiplié par 1,195, donne directement la teneur pour cent en  $\text{PbO}^2$

(1) Ceci a pour but de dissoudre le sulfate de plomb pouvant provenir soit d'une réaction sur le plâtre, soit d'une addition de sulfate basique de plomb. En dosant le plomb dans le filtrat d'acétate d'ammoniaque recueilli séparément, on peut déterminer la quantité de  $\text{SO}^3$ .

1 gr.  $\text{SO}^4\text{Pb} = 0,264 \text{ gr. de } \text{SO}^3$ .

On essaie l'oxyde de plomb comme la céruse. Il peut toutefois y avoir lieu de rechercher Cu Fe, etc... Le dosage se fait comme pour l'oxyde de zinc.

En présence de colorants de la houille, on ne pourra déterminer comme ci-dessus la teneur en peroxyde que s'il est possible d'extraire complètement la matière colorante par l'alcool, etc..., ce qui est rarement possible. Si l'on veut déterminer la teneur en minium de tels mélanges, le mieux est de dissoudre tout le plomb en traitant la matière par l'acide nitrique additionné d'acide oxalique (le moins possible), et de le doser dans la solution. De la teneur en plomb, on peut, en la multipliant par 1,1, déduire la teneur approximative en minium, en supposant qu'il n'y a pas d'autres composés du plomb dans le mélange. Le peu de sulfate de plomb qui pourra se former en présence de plâtre (après le traitement nitrique-oxalique), est dissous dans une solution d'acétate d'ammoniaque. On pourra soit ajouter cette solution à la portion principale, soit y doser le plomb séparément. En présence de chaux, on précipitera le plomb par  $H^2S$ , et on pourra le doser ensuite soit à l'état de  $SO^4Pb$ , soit par titrage, soit par électrolyse; en l'absence de chaux, on peut précipiter directement le  $SO^4Pb$ .

Pour déterminer le degré de finesse, les administrations d'État avaient déjà prescrit l'essai de lévigation, avec l'appareil de SCHÖNE. Avec une vitesse de 2 mm. à la seconde (26 à 28 mm. de pression), le résidu ne doit pas dépasser 20 % (de 15 à 20 %).

### Chromate de plomb.

*Qualitativement*: On recherche les produits d'addition insolubles en chauffant un peu de matière avec de l'acide chlorhydrique étendu. Si la cristallisation trop rapide du chlorure de plomb gêne pour constater la présence d'un résidu insoluble, on traitera par une solution d'acétate d'ammoniaque, qui dissout facilement le chlorure de plomb.

La solution est rendue ammoniacale, puis acétique; on précipite le plomb par le dichromate de potasse, et après filtration, on recherchera directement dans la liqueur l'acide sulfurique et la chaux (plâtre ou craie, que l'on aura déjà pu observer lors de la dissolution).

*Quantitativement*: C'est ici avant tout le dosage du chrome qui importe (voir page 83); on peut aussi déterminer la teneur en plomb en traitant, comme ci-dessus, par l'acide chlorhydrique, filtrant pour

séparer l'insoluble, rendant *fortement* alcalin par  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  et oxydant à l'eau de brome. On précipite ainsi le plomb à l'état de peroxyde, et la chaux, s'il y en a, à l'état de carbonate.

Sur le précipité, on dissoudra d'abord  $\text{CO}^3\text{Ca}$  par l'acide acétique, et dosera Ca comme à la page 84. Le peroxyde de plomb se dosera à l'aide d'acide oxalique  $\frac{N}{5}$  comme dans le minium. Naturellement, s'il y a lieu, on dosera les matières insolubles dans l'acide chlorhydrique *chaud*.

### Craie.

Une analyse chimique est ici rarement nécessaire. On pourra doser les matières insolubles dans l'acide chlorhydrique (évaporation de la solution, reprise par HCl étendu) ainsi que le fer et l'alumine ensemble par précipitation à l'ammoniaque ; après pesée du mélange d'oxydes on y déterminera le fer, s'il y a lieu, comme à la page 84.

Les déterminations les plus importantes sont celles de l'humidité, par dessiccation à  $100-120^\circ$  (teneur admissible environ  $\frac{4}{100}$  %) et surtout celle du poids de la poudre (voir page 2) que l'on pourra comparer avec des sortes connues et classées. Plus le poids en poudre sera faible, plus la valeur du produit sera élevée, à égalité des autres propriétés.

### Rouge d'Angleterre, ocre, etc...

Les dosages les plus importants sont celui du fer, puis celui de la chaux. On met digérer 1 gr. de matière avec  $10 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique ( $D = 1,9$ ) jusqu'à ce que le résidu soit tout à fait blanc, ou, en tout cas, ne soit plus rougeâtre. On évapore à sec et reprend par HCl étendu et chaud ; on lave le résidu à l'eau chaude et le calcine (gangue). Le filtrat est amené à  $200 \text{ cm}^3$ . Sur  $50 \text{ cm}^3$  on fera le dosage du fer comme il est dit page 84. Sur  $50$  autres  $\text{cm}^3$  on précipitera le fer et l'alumine par l'ammoniaque, dissoudra le précipité dans HCl, et reprécipitera. Dans les liqueurs réunies, on dosera Ca comme il est dit page 84.

Pour le rouge d'Angleterre, on l'épuisera en outre à l'eau chaude, et on regardera au papier de tournesol si cette eau contient de l'acide

sulfurique, dont la présence autrement qu'à l'état de traces est très nuisible. On devra *titrer* l'acidité ainsi constatée, car le sulfate de chaux qui pourrait être présent est sans inconvénients.

### Analyse du lithopone.

2,5 gr. de lithopone, exactement pesés, sont chauffés dans un petit bécher avec de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. On filtre alors et lave à l'eau chaude. Le sulfate de baryte restant sur le filtre est séché, calciné et pesé. Le filtrat est amené à 250 cm<sup>3</sup> et, sur 50 cm<sup>3</sup>, on titre le zinc total par le ferrocyanure de potassium (voir page 88).

On pèse d'autre part 5 gr. de lithopone, que l'on place dans une fiole jaugée de 250 cm<sup>3</sup> où l'on ajoute 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 5 %. On chauffe jusqu'à l'ébullition, puis laisse refroidir. Après avoir amené à 250 cm<sup>3</sup>, on en prélève 50, et on y titre comme ci-dessus le zinc combiné à l'état d'oxyde et de sel basique.

*Calcul* : En opérant sur les quantités indiquées, soient  $a$  cm<sup>3</sup>, le volume de ferrocyanure employé pour le premier titrage (zinc total),  $b$  cm<sup>3</sup>, le volume de ferrocyanure employé pour le deuxième titrage (oxyde de zinc et sels basiques). Supposons en outre que, pour déterminer le titre du ferrocyanure, on ait pris  $z$  gr. de zinc que l'on ait amené à 500 cm<sup>3</sup>, et que 25 cm<sup>3</sup> de cette solution aient consommé  $f$  cm<sup>3</sup>

de ferrocyanure, si l'on pose  $\frac{z}{f} = T$ , la teneur en sulfure de zinc sera égale à  $74,5 T (2a - b)$  %, et celle en oxyde de zinc (y compris le ZnO des sels basiques), sera  $= 62,25 T b$  %.

La teneur en ZnS est de 30 % pour la qualité « Cachet rouge », de 26 % pour le Cachet blanc, de 22 % pour le Cachet bleu et de 16 % pour le Cachet jaune, avec une tolérance de  $\pm 1$  %. La teneur en ZnO est d'environ 1 à 1,5 %, 2 % est déjà élevé ; 2,5 % est exagéré, et plus de 3 % devient inadmissible.

Pour la détermination directe de la teneur en sulfure de zinc par titrage iodométrique de l'hydrogène sulfuré mis en liberté par un acide, voir WOLFF, *Farben Zeitung* 1910, XV<sup>e</sup> ann., n<sup>o</sup> 50. Si l'on ne désire pas doser le sulfate de baryte, on fera l'affleurement de la solution

contenant  $\text{SO}^4\text{Ba}$ , puis filtrera sur un filtre sec. Le volume du  $\text{SO}^4\text{Ba}$  est si faible qu'il ne fausse pas sensiblement le résultat.

Si la somme oxyde de zinc + sulfure de zinc + sulfate de baryte n'est pas voisine de 100 %, on recherchera par les méthodes usuelles la nature des produits d'addition (non admissibles).

La recherche du sulfate de baryte naturel dans les basses qualités de lithopone obtenues par mélange d'une bonne qualité avec de la barytine, peut se faire au microscope, à condition de disposer d'échantillons de comparaison. L'observation se fera en lumière naturelle et en lumière polarisée.

### Blanc de zinc et oxyde de zinc.

Le produit dénommé « Blanc de zinc » doit contenir 99 % et plus de  $\text{ZnO}$  ; le plomb n'y doit exister qu'à l'état de traces. L'oxyde de zinc (résidu de la fabrication du blanc de zinc) contient au contraire des quantités de plomb sensibles (de 5 à 10 % calculé en  $\text{PbO}$ ).

Dans les oxydes de zinc exempts de plomb et de fer, on dosera le zinc comme à la page 88. En présence de plomb, etc... la prise d'essai (2 gr.) amenée en solution faiblement chlorhydrique, est précipitée par l'hydrogène sulfuré. (La précipitation se fait comme il est dit page 82 en note. Sur une partie du filtrat, on peut doser colorimétriquement le cuivre après addition d'un excès d'ammoniaque  $\text{SnO}^2$  s'obtiendra en calcinant le résidu de l'attaque nitrique de la matière).

La liqueur obtenue par filtration du précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré, est débarrassée de  $\text{H}^2\text{S}$  par ébullition, puis oxydée à l'eau de brome, dont on chasse l'excès par ébullition. On précipite le fer et l'alumine par l'ammoniaque, et, dans la liqueur filtrée, on titre Zn comme il est dit page 88. On utilise pour cela seulement une partie (1/5) du liquide. Sur les autres cinquièmes, on dosera Mn et Ca comme il est dit pages 84 et 85, et il restera encore assez de liqueur pour les contrôles éventuels.

### Chromate de zinc.

*Essai qualitatif* par dissolution dans l'acide acétique (dans lequel le chromate de zinc est soluble, à l'inverse du chromate de plomb).

On recherchera la chaux et l'acide sulfurique directement dans la solution acétique.

*Dosage du chrome, voir page 83.*

Si l'on désire doser le zinc, on dissoudra dans l'acide chlorhydrique après addition d'un peu d'alcool ou d'acide formique, afin de réduire le chromate, on alcalinise à la soude et fait bouillir jusqu'à précipitation complète du chrome. On filtre, puis on redissout le précipité d'hydrate chromique que l'on reprécipite. Dans les liqueurs de filtration réunies, on titrera le zinc comme il est dit page 88, après neutralisation et addition de 2 cm<sup>3</sup>. d'acide chlorhydrique ( $D = 1,125$ ).

## VII - Analyse des Vernis

### A - ANALYSE DU DISSOLVANT DES VERNIS

#### I. — Analyse du dissolvant des vernis à l'huile.

On a surtout à considérer pour ces vernis, l'essence de pétrole, la benzine, l'essence de térébenthine, l'huile de pin, et, depuis peu, la tétraline et la décaline (1).

Si l'on dispose d'une quantité suffisante de matière, on déterminera d'abord la densité, l'indice de réfraction et, si possible, la dispersion, et on effectuera un fractionnement.

S'il y a une proportion élevée de produits passant au-dessus de 200°, on les recueillera séparément, et on prendra leur densité et leur indice de réfraction, afin de voir s'il s'agit de tétraline. Les valeurs élevées de sa densité et de son indice de réfraction rendent facile l'identification de ce produit (voir table 4).

La présence de l'essence de térébenthine, de l'huile de pin et des dissolvants terpéniques analogues se reconnaîtra à l'existence d'un pouvoir rotatoire. On peut aussi utiliser l'indication fournie par la rapide décoloration de l'eau de brome. On pourra en même temps déterminer l'indice de brome (voir page 75). Si ces essais préliminaires rendent probable la présence d'essence de térébenthine, on continuera l'examen comme s'il s'agissait d'une essence de térébenthine (voir pages 74 et suivantes).

(1) La séparation du dissolvant doit se faire exclusivement par distillation à la vapeur d'eau. Une distillation directe peut provoquer facilement une décomposition partielle des constituants du vernis, et conduire ainsi à des erreurs notables sur la nature du dissolvant. On emploiera avec avantage le récipient représenté par la figure 12 b. A travers le bouchon d'un bocal, on fait passer un tube gradué qui doit être assez volumineux pour contenir tout le dissolvant distillé, et un second tube, coudé à angle droit, dont la partie horizontale se trouve quelques centimètres au-dessus de l'extrémité supérieure du tube gradué. Dans cet appareil, fonctionnant à la façon d'un récipient florentin, on peut recueillir le dissolvant, en l'entraînant par une quantité d'eau quelconque, sans danger de débordement, et on peut mesurer directement en cm<sup>3</sup> le volume de ce dissolvant. Au moyen d'un petit tube représenté figure 12 a, que l'on place sur le tube gradué, on peut recueillir presque sans perte le dissolvant, en soufflant par le tube d'écoulement.

Si la présence d'essence de térébenthine est improbable, on traitera d'abord par l'acide sulfurique concentré (p. 75). On pourra d'ailleurs, dans cette opération, reconnaître aussi une quantité notable d'essence de térébenthine, etc... à la coloration et à l'échauffement qui se produisent. On sépare alors la partie inattaquée et la traite par l'acide sulfurique fumant. On déterminera enfin l'indice de réfraction du résidu ayant résisté à cette nouvelle attaque.

Comme les pétroles peuvent contenir des quantités notables d'hydrocarbures benzéniques et autres combinaisons cycliques attaquables par l'acide sulfurique fumant, on ne pourra conclure à la présence de pétrole et de benzol que si la quantité de ces produits sulfonables dépasse 40 à 50 %. Sinon, il est possible qu'il s'agisse simplement

d'une essence de pétrole riche en composés cycliques (par exemple Sangajol). On pourra être sûr qu'il s'agit bien d'une addition de benzol si l'essai à l'isatine, exécuté comme suit, donne un résultat positif (1).

Dans une petite capsule mouillée d'acide sulfurique pur concentré, on place quelques fragments d'isatine que l'on recouvre de quelques  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique concentré, puis, on verse au-dessus le dissolvant examiné. Le benzol industriel, par suite de sa teneur en thiophène, donne la formation d'un anneau bleu autour de l'isatine (indophénine).

Pour opérer sur de petites quantités ne permettant pas les essais précédents, on peut, d'après WOLFF et DORN (*Farben Zeitung* 1922), arriver au but de la façon suivante, bien que, naturellement, la sûreté d'une telle méthode soit moins grande. On détermine d'abord la réfraction et la dispersion ; les tables ci-après donneront le classement des

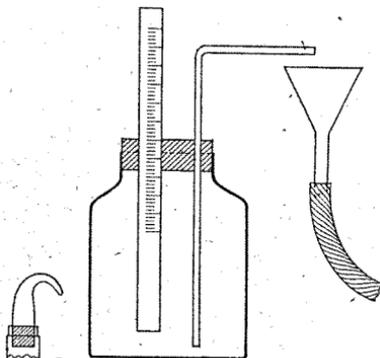


FIG. 12 a.

FIG. 12 b.

(1) Cet essai n'est possible qu'en l'absence d'essence de térébenthine, etc., et si le produit examiné ne colore pas trop fortement l'acide sulfurique. L'essai s'effectuera sur le distillat primitif.

compositions possibles. Sur une goutte, que l'on fait tomber sur du papier à filtrer, on mesure la *durée d'évaporation*, jusqu'à disparition de la tache, en regardant par transparence. On fera la même détermination sur une goutte de xylol pur, et on exprimera la durée de l'évaporation du produit essayé en fonction de celle-ci. (Se servir du même tube effilé dans les deux cas). On chauffe enfin une goutte du dissolvant, en la remuant, puis, après refroidissement (remuer tout le temps), on ajoute quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium faiblement acidifiée. Une séparation immédiate d'iode indique la présence d'essence de térébenthine. On peut aussi dissoudre une goutte de dissolvant dans 1 cm<sup>3</sup> d'alcool et ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, puis on agite avec 0,3 à 0,4 cm<sup>3</sup> de solution de bromate de potassium  $\frac{N}{10}$ . Il y a décoloration rapide en présence d'essence de térébenthine et d'huile de pin. S'il y a lieu, on peut encore, avec quelques gouttes, effectuer la réaction au bleu de Prusse de WOLFF pour rechercher l'huile de pin (Sulfatertentinöl, etc...). La présence ou l'absence d'essence de térébenthine permettent une sélection parmi les cas que la réfraction et la dispersion indiquaient comme possibles, et enfin, en se basant sur la durée d'évaporation (relative), on pourra choisir parmi les compositions qui restent encore possibles. (Il faut noter que la durée relative d'évaporation dépend surtout du constituant le plus lentement volatil). Un exemple fera mieux comprendre le maniement de ce procédé.

Le dissolvant d'un vernis à l'huile a donné : dispersion = 0,0144 et réfraction = 1,497. Cela nous conduit au tableau I ci-après, groupe II C. On ne peut avoir que : mélanges avec de l'essence de térébenthine et des hydrocarbures benzéniques (y compris la tétraline), qui sont exclus par le résultat négatif de la réaction au peroxyde, ou les mélanges suivants d'essence de pétrole, avec :

	Durée d'évaporation calculée comme moyenne de celles des constituants, d'après le tableau II	
	Minimum	Maximum
Benzine 80-100 % . . . . .	1,2	3
Xylol 85-100 % . . . . .	2	3
Solvant (% comme xylol) . . . . .	3	5
Benzol lourd 60-75 % . . . . .	4,5	8
Tétraline 50-60 % . . . . .	16	30

La durée d'évaporation observée était égale à 7,2. Il ne reste possible que le mélange de benzol lourd avec l'essence à vernis dans un rapport allant de 60 : 40 à 75 : 25. Il s'agissait, en fait, d'un mélange à 75 : 25. En se basant sur la réfraction moyenne des constituants (table 4) on trouverait le rapport 70 : 30, c'est-à-dire un écart de 5 % seulement.

TABLEAU I.

## I. — Dispersion inférieure à 0,011.

A. —  $n_D < 1,453$ .B. —  $n_D > 1,453$ .

On peut avoir des mélanges d'essence à vernis avec :

Benzol . . . . .	Moins de 30 %	»
Xylol, Solvant . . . . .	— 30 %	»
Benzol lourd . . . . .	— 20 %	20 à 30 %
Tétraline . . . . .	— 20 %	20 à 30 %
Essence de térébenthine . . . . .	Jusqu'à 50 %	Plus de 50 %

II. — Dispersion supérieure à 0,011,  $n_E < 1,500$ .A. —  $n_D < 1,475$ .B. —  $n_D = 1,475$  à 1,485.C. —  $n_D = 1,485$  à 1,500.

Essence de pétrole +

Benzine . . . 30 à 60 %

60 à 80 %

80 à 100 %

Xylol, Sol-

vant . . . 30 à 65 %

65 à 85 %

85 à 100 %

Benzol

lourd . . . 20 à 45 %

45 à 60 %

60 à 75 %

Tétraline . . . 20 à 35 %

35 à 50 %

50 à 60 %

Essence de térébenthine +

 $n_D = 1,475$  et

Dispersion = 0,011.

Essence de térébenthine.

Benzol . . . &lt; 45 %

45 à 100 %

Xylol . . . &lt; 55 %

55 à 100 %

Benzol lourd &lt; 25 %

25 à 55 %

Tétraline . . &lt; 15 %

15 à 45 %

III. — Dispersion supérieure à 0,011,  $n_D > 1,500$ .A. —  $n_D =$  de 1,500 à 1,524.B. —  $n_D > 1,524$ .1<sup>o</sup> Essence de térébenthine +.1<sup>o</sup> Essence de térébenthine +;

Benzol lourd . . . . . 55 à 100 %

Tétraline . . . . . 70 à 100 %

Tétraline . . . . . 45 à 70 %

2<sup>o</sup> Essence de pétrole +.2<sup>o</sup> Essence de pétrole +;

Benzol lourd . . . . . 55 à 100 %

Tétraline . . . . . 80 à 100 %

Tétraline . . . . . 45 à 80 %

3<sup>o</sup> Mélange d'homologues benzéniques inférieurs et supérieurs ensemble ou avec la tétraline.3<sup>o</sup> Comme en III, A, 3.

Dans les sous-groupes A et B, on pourra distinguer les mélanges contenant ou ne contenant pas d'essence de térébenthine par la réaction au peroxyde ou par l'essai au brome.

TABLEAU II.

Durées relatives d'évaporation.

Benzine . . . . .	0,2	Éther de pétrole . . . . .	environ 0,1 à 0,6
Xylol . . . . .	1,0	Essence lourde . . . . .	— 0,4 à 1,5
Solvant naphtha . . . . .	3 à 5	Pétrole . . . . .	— 1,5 à 3
Benzol lourd . . . . .	7 à 8	Tétraline . . . . .	plus de 30
Essence de térébenthine . . . . .	2 à 2,5		

## II. — Analyse du dissolvant d'un vernis volatil.

Le meilleur procédé consiste à distiller une quantité suffisante de vernis dans un ballon à fractionnement, en séparant, dès cette opération, les fractions nettement différentes. Cette distillation se fera au bain d'huile, car, par chauffage direct, il se produirait des décompositions faussant les résultats. On ne devra pas dépasser la température de 160°. S'il reste encore du dissolvant, on le chassera par un courant de vapeur d'eau, et l'examinera séparément.

Lors de la distillation, on peut, des températures d'ébullition, tirer souvent des renseignements utiles sur la possibilité de présence des différents constituants d'un mélange de dissolvants, surtout si l'on ajoute à ces observations celles de la densité et de l'indice de réfraction.

On peut d'ailleurs suivre à peu près le schéma suivant :

I. — Mesure du volume, puis agitation avec une solution de chlorure de sodium à 10 %. Lecture du volume de la partie insoluble. Le liquide aqueux est redistillé, et le distillat traité de nouveau au chlorure de sodium, ce qui, souvent, sépare encore des quantités notables de liquides insolubles. Ces insolubles sont réunis et traités comme en III.

II. — La dernière solution aqueuse obtenue en I est de nouveau distillée jusqu'à ce que la température monte à 100°. On détermine le volume du distillat. Sur une partie, on recherchera et dosera l'acé-

tone (voir page 67) et sur une autre l'alcool méthylique (voir Appendice). Le dosage de l'alcool méthylique peut se faire d'après le procédé de MEYERFELD (*Chem. Zeitung* 1913, p. 649. Voir aussi WOLFF, *Die Lösungsmittel der Fette, Oele usw.* 1922, p. 63, Stuttgart). Ce qui reste, en déduisant de la diminution de volume par traitement salé les quantités trouvées d'acétone et d'alcool méthylique et la quantité d'insoluble trouvée au second traitement salé, peut être considéré comme alcool éthylique. La densité de la partie soluble dans l'eau fournira un contrôle, en admettant les densités de l'acétone et de l'alcool méthylique comme sensiblement égales à celles de l'alcool éthylique.

III. — Recherche des composés chlorés d'après CARIUS (coloration verte d'une flamme par combustion du dissolvant sur un fil de cuivre) (1).

IV. — Recherche du sulfure de carbone. On chauffe une petite quantité du dissolvant avec de la potasse alcoolique, étend d'eau, acidule à l'acide acétique et ajoute un peu de solution de sulfate de cuivre. En présence de  $CS_2$ , il se fera un précipité jauné de xanthogénate de cuivre.

V. — Examen de la partie non attaquée par  $SO_4H_2$ , en l'absence de composés chlorés et de sulfure de carbone. Le dissolvant insoluble dans l'eau est traité en remuant dans un petit entonnoir à décantation par l'acide sulfurique de densité 1,8 (mélange de 90 volumes d'acide de  $D = 1,84$  avec 10 volumes d'eau). Il faut refroidir avec soin et éviter d'agiter trop fortement.

La présence d'essence de térébenthine, huile de pin, etc., se reconnaît déjà à une forte coloration et à un dégagement de chaleur considérable. Il est vrai que les benzols, et surtout les benzols lourds, produisent les mêmes phénomènes, mais il n'est pas difficile, avec un peu d'habitude, de distinguer s'ils sont provoqués par ces substances ou par des carbures terpéniques. Ceux-ci se reconnaîtront du reste par leur action sur la lumière polarisée, car on n'emploie pas actuellement d'autres dissolvants ayant une activité optique, sauf l'huile de fusel et l'acétate d'amyle.

(1) En présence de composés chlorés, il est difficile d'indiquer la marche à suivre. Une distillation fractionnée exacte et l'examen des diverses fractions suivant les principes indiqués précédemment, donneront pour chaque cas la voie à adopter.

Aussitôt que les parties insolubles dans l'acide sulfurique se sont séparées (ce que l'on peut accélérer par centrifugation, si l'on dispose des moyens nécessaires), on fait passer, en refroidissant soigneusement, l'acide dans un petit ballon contenant de l'eau, et on distille. Les alcools supérieurs et les éthers distillent, ainsi que l'éther ordinaire s'il n'a pas été préalablement séparé.

Dans le distillat, on sépare par le chlorure de sodium les parties du dissolvant entraînées et dissoutes, et on sépare de la couche aqueuse au moyen d'un entonnoir à décantation (mesurer le volume).

VI. — *Examen des alcools et éthers insolubles* : Si l'on a suffisamment de matière, on la divise ; sur une partie, on déterminera l'indice de saponification et l'indice d'acétyle (voir p. 11 et 12) ; sur le reste, on fera un fractionnement grossier, ce qui permettra, par l'odeur de la première goutte qui distille, indépendamment de la température de passage, de reconnaître la présence d'éther acétique. Si l'on n'a que peu de matière, on se contentera des indices.

Si l'indice de saponification = S, et si la différence entre les indices de saponification avant et après acétylation = D, la teneur (calculée en produits purs) sera :

$$\begin{aligned} \text{Pour l'alcool amylique.} & \dots = 0,158 D. \\ - \text{ l'acétate d'amyle.} & \dots = 310 - 0,49 (V - D). \\ - \text{ " " d'éthyle.} & \dots = 0,49 V - 0,648 D - 210. \end{aligned}$$

C'est naturellement tout à fait fictif si l'on n'est pas certain de ne pas avoir d'autres alcools et éthers, mais on utilise déjà de ces procédés, par exemple, quand on considère comme de l'acide oléique les acides libres d'une huile. Si l'on a suffisamment de matière, on pourra exécuter un fractionnement et faire les essais éventuels d'odeur et de réfraction sur une goutte afin de voir s'il y a d'autres éthers, par exemple l'acétate d'hexaline.

Le liquide saponifié peut servir à la *recherche de l'acide formique*, afin de savoir si l'on a affaire à des formiates. On concentre, acidifie faiblement, et chauffe avec une solution de chlorure mercurique au bain-marie et au réfrigérant ascendant. La séparation de chlorure mercurieux indique la présence d'acide formique. En recueillant le dépôt sur un creuset de Gooch, le séchant à 100° et le pesant, on peut obtenir des résultats quantitatifs.

$$1 \text{ gr. Hg}^2\text{Cl}^2 = 0,0975 \text{ gr. de NCOOH} = 0,1572 \text{ gr. de HCOOC}^2\text{H}^5.$$

Dans le cas des vernis, les parties de dissolvant insolubles dans l'acide sulfurique sont surtout formées d'essence de pétrole, et de restes de benzol, d'essence de térébenthine, d'huile de pin, etc... La présence de pétrole se reconnaît déjà par la réfraction et la densité. La séparation peut être faite par l'acide sulfurique fumant ou, comme l'a proposé MARCUSSON, par l'acide nitrique fumant (voir p. 76).

Comme les essences de pétrole servant à la fabrication des vernis renferment souvent naturellement des hydrocarbures cycliques, une teneur de 20 et même 30 % ne sera pas suffisante pour que l'on soit certain qu'il y a eu addition de benzol.

Si l'on a suffisamment d'insoluble dans  $\text{SO}_4\text{H}^2$  pour pouvoir exécuter un fractionnement, il sera bon de le faire, et on pourra ainsi voir si l'addition de benzol, de xylol, etc... est très vraisemblable. On pourra se baser sur la température de début d'ébullition qui, dans les essences pour vernis n'est guère inférieure à 130-140°. On pourra ainsi apprécier, dans une certaine mesure, à quelle classe de benzols on peut avoir affaire.

La quantité d'essence de térébenthine se cherchera sur un échantillon spécial de la partie insoluble dans l'eau, par détermination de l'indice de brome.

Si, à la suite des essais préliminaires, notamment de densité et de réfraction, on a des raisons de penser que l'on n'est en présence que d'essence, de benzol et de térébenthine ou d'huile de pin (1), le mieux sera d'employer la méthode de MARCUSSON, c'est-à-dire le traitement par l'acide nitrique fumant à  $-10^\circ$  ; on mesure la quantité d'essence de pétrole qui se sépare, puis on étend d'eau, sépare la solution acide, on extrait à l'éther et enlève par la soude les produits de réaction acides, puis on pèse les dérivés nitrés restant dans l'éther après évaporation et séchage prudent (page 76).

---

(1) Voir aussi analyse des dissolvants des vernis à l'huile, p. 96.

## B - ANALYSE DU VERNIS

### I. — Cas des vernis à l'alcool.

Pour l'analyse des vernis à l'alcool, il est difficile de donner une méthode systématique. On n'arrivera au but qu'en effectuant une série de déterminations comparatives dont on cherchera à tirer une conclusion. En première ligne viennent les essais de solubilité, mais on ne devra pas oublier que les conditions de solubilité d'un mélange de résines sont parfois toutes différentes de celles des composants pris isolément. Si, par exemple, on a un mélange de résines entièrement soluble dans l'essence de pétrole, on ne peut pas en conclure directement que le mélange ne contient que des résines solubles dans ce dissolvant. Ceci posé, nous allons donner un tableau des conditions de solubilité assez exact ; c'est une extension de la table d'ERBAN et SCHMIDT, due à l'Auteur.

#### a) 1° Solubles ou presque entièrement solubles dans l'alcool.

##### a) Solubles dans la benzine :

Insoluble dans le sulfure de carbone : benjoin.

Solubles dans le sulfure de carbone : colophane (I. S. = 140 à 180). Térébenthine de Venise (I. S. = 110 à 135), ordinaire, certains élémis.

##### b) Peu ou pas solubles dans la benzine :

Solubles dans l'éther : sandaraque, quelques copals manille.

Peu solubles dans l'éther : gomme-laque (sol. dans AzH<sup>3</sup> étendue), quelques copals manille, acaroiide (peu ou pas sol. dans AzH<sup>3</sup> étendue).

#### 2° Partiellement solubles dans l'alcool.

##### a) Solubles dans la benzine :

Solubles ou presque entièrement solubles dans l'éther.

1. Peu soluble dans l'éther de pétrole : mastic.
  2. Solubles en partie ou totalement dans l'éther de pétrole : certains élémis.
- Partiellement solubles dans l'éther : dammar, asphalte.

b) Partiellement solubles dans la benzine :

Solution rouge intense. Sangdragon à peine employés.

— jaune intense. Gomme-gutte

Copals (I. S. < 110) : Kauri, Sierra-Leone, Angola, Zanzibar.

Copals (I. S. > 110) : Manille, Congo, Sierra-Leone, Angola, Bornéo.

c) Presque insolubles dans l'alcool : succin, copals durs.

b) On peut aussi procéder à un essai systématique de la solubilité d'après le schéma suivant, convenant bien aux vernis à l'alcool. La résine, dissoute dans très peu d'alcool, est additionnée de beaucoup d'acide acétique.

*Solution :*

*Précipitation :*

Précipiter par l'eau les résines dissoutes, laver jusqu'à réaction neutre de l'eau. Traiter à la benzine.

Copal et sandaraque. Présence de copal reconnue par le point de précipitation (voir ci-dessous). Pour la sandaraque, réaction de SANDERS (v. p. 110) sur le vernis primitif.

*Soluble :*  
Colophane et peu d'autres résines, entre autres sandaraque et copal.

*Insoluble :*  
Gomme-laque et acaroiide, se séparent en chauffant avec ammoniacale très étendue. Acaroiide est presque insoluble.

N. B. — La gomme-laque en solution acétique peut parfois ne pas précipiter par l'eau.

En présence de copal, chauffer avec de l'ammoniaque très étendue :

<i>Soluble :</i>	<i>Partie insoluble :</i>
Gomme-laque, si pas blanchie, coloration rouge-violette caractéristique de la solution. Si blanchie, précipiter la résine par $\text{SO}^4\text{H}^2$ étendu, laver jusqu'à plus acide et chercher Cl par combustion sur fil de cuivre (coloration verte). La gomme-laque blanchie contient toujours Cl.	Enlever l'ammoniaque par l'eau, sécher avec soin, extraire à l'éther de pétrole.
	<i>Soluble :</i>
	Colophane, identifier suivant e) 3, v. plus loin.
	<i>Insoluble :</i>
	Dissoudre dans peu d'alcool, ajouter acide acétique, la sandaraque précipite s'il n'y a pas beaucoup de colophane. Acaroiide reste dissoute, coloration ; réaction : v. e) 3.

Un autre essai préliminaire qui repose sur la détermination des diverses solubilités des résines dans l'alcool aqueux, donne le « point de précipitation ». Nous désignons sous ce nom le nombre de dixièmes de  $\text{cm}^3$  d'eau qui, ajoutés à une solution alcoolique déterminée de résine, y provoquent un trouble durable.

c) *Détermination du « point de précipitation »* : 3 gr. du mélange de résines sont dissous dans 12  $\text{cm}^3$  d'alcool à 96 %, puis on filtre la solution. On place 9  $\text{cm}^3$  du filtrat dans une éprouvette de 20 à 25  $\text{cm}^3$  divisée en 1/10 de  $\text{cm}^3$  et on ajoute de l'eau goutte à goutte, en agitant fortement chaque fois. Le point de précipitation est atteint quand il se produit un trouble net, et pas simplement un louche diffus.

On utilise, en 1/10 de  $\text{cm}^3$ , jusqu'au point de précipitation :

Copals Manille mous . . . . .	2-4
— — durs. . . . .	1-3
Colophane. . . . .	15-20
Gomme-laque . . . . .	25-30
Acaroiide rouge. . . . .	55-67
— jaune. . . . .	40-48

Les mélanges présentent un point de précipitation voisin du plus faible de ceux des constituants. En l'absence de résines artificielles, on peut tirer les conclusions suivantes :

Si le point de précipitation est inférieur à 15, la présence de copal est probable ; au-dessous de 5, elle est certaine ; au-dessus de 15, l'absence de copal est très probable.

Un point de précipitation compris entre 15 et 25 indique la présence de colophane (ou aussi de sandaraque) ; au-dessus de 25, en l'absence d'acaroïde, il ne pourra y avoir que très peu de colophane ; en présence d'acaroïde il pourra y avoir jusqu'à environ 50 % de colophane.

Un point de précipitation supérieur à 30 indiquera la présence d'acaroïde ; au-dessus de 45, il indiquera la présence à peu près exclusive de ces résines.

d) La détermination de la solubilité dans l'ammoniaque étendue constitue encore un essai utile : si la dissolution est complète, il s'agit uniquement ou en très grosse majorité de gomme-laque. Avec les gommés-laques non blanchies, on observe de plus un virage de la couleur vers le rouge violacé.

Enfin, on déterminera les indices d'acidité et de saponification, et l'indice d'éthers, qui est la différence des deux précédents.

Si l'I. E. est supérieur à 100, on doit avoir présence d'acaroïde, de gomme-laque, de benjoin, ou de plusieurs de ces résines. Si l'I. E. est compris entre 50 et 100, la gomme-laque ne peut pas prédominer, mais on peut avoir acaroïde, benjoin ou copal Manille. Avec un I. E. inférieur à 50, on aura surtout : dammar, élémi, colophane, térébenthine, mastic et sandaraque, mais on peut avoir aussi des quantités importantes de copal Manille.

La sandaraque, le copal et la colophane ne pourront, dans ce cas, être présents qu'en quantité modérée, si, en même temps, on a un I. A. inférieur à 100.

Un essai de dissolution dans l'éther de pétrole décidera enfin de la possibilité de présence de la gomme-laque et de l'acaroïde ; ces deux résines ne peuvent coexister dans le cas où la dissolution est complète ou presque complète ; mais seulement si la dissolution n'est que partielle.

Tous ces essais permettent déjà souvent de se former une idée suffisamment nette des résines qui peuvent être présentes, et de celles dont la présence est à peu près sûrement exclue.

e) L'identification plus précise d'une résine pourra se faire par mise en liberté et caractérisation de ses constituants principaux, opérations que nous allons décrire.

1° *Acaroïde*. — a) Réaction colorée. En ajoutant à une solution alcoolique d'acaroïde une solution de perchlorure de fer, il se produit une coloration vert-noirâtre.

b) Mise en liberté de l'acide paracoumarique. On saponifie environ 20 gr. de résine par ébullition d'un quart d'heure avec de la potasse alcoolique (100 cm<sup>3</sup> d'alcool et 6 cm<sup>3</sup> de lessive de potasse à 50 %). On distille ensuite la plus grande partie de l'alcool, on dissout les savons dans l'eau, acidifie avec l'acide chlorhydrique en léger excès, et filtre chaud. Les matières qui se séparent par refroidissement sont redissoutes dans l'eau chaude, on fait bouillir avec du charbon de sang et filtre. Les petits cristaux qui se séparent sont séchés, et, après recristallisation, on prend leur point de fusion et leur indice d'acidité (en solution alcoolique). P. F. = 206°. I. A. = 400. (Si le titrage est fait lentement, on peut trouver une valeur trop forte par suite de fixation d'alcali par le groupe OH).

2° *La gomme-laque* sera identifiée avec le plus de sûreté par la mise en liberté d'acide aleuritique.

D'après HARRIES et NAGEL, on verse sur la gomme-laque de la lessive de potasse. Après plusieurs heures de repos, il se sépare en petites croûtes cristallines le sel de potasse de l'acide aleuritique. Ces cristaux sont essorés, décomposés par un acide, et on fait cristalliser dans l'éther acétique l'acide aleuritique qui se sépare.

P. F. = 100 à 102°. I. A. = 184.

Si, comme cela arrive parfois avec les mélanges, l'aleuritite de potasse ne se sépare pas, WOLFF indique de saponifier la gomme-laque avec la quantité juste nécessaire de potasse alcoolique (un quart d'heure d'ébullition), on chasse ensuite l'alcool, et ajoute assez d'eau pour arriver à avoir dix fois la quantité de gomme-laque employée. Ensuite, la solution portée à l'ébullition, est rendue faiblement acide, puis on filtre chaud et laisse refroidir. S'il ne se dépose pas de cristaux d'acide aleuritique, on agite la solution avec de l'éther. L'acide se dépose alors à la limite de séparation de la couche aqueuse et de la couche étherée. Après recristallisation, on identifiera au moyen du

P. F. et de l'I. A. ainsi que par la forme glandulaire caractéristique que présentent les cristaux sous le microscope (comparer avec un type sûr).

3° *La colophane* se reconnaîtra à l'aide de la réaction de STORCH-MORAWSKI (voir page 22), en opérant sur l'extrait obtenu en traitant à l'éther de pétrole le mélange des résines. Toutefois, cette réaction, à elle seule, n'est pas absolument décisive. Une autre réaction, tout à fait spécifique, est la solidification en gelée d'une solution étendue dans l'éther de pétrole, par addition d'une ou de quelques gouttes d'ammoniaque, phénomène qui se produit même en solution très étendue. Enfin, la solution de colophane dans l'éther de pétrole, agitée avec une solution à 3 % d'acétate de cuivre, se colore en beau vert émeraude par la formation d'un sel de cuivre soluble dans l'éther de pétrole.

4° *Le benjoin* se recherchera en saponifiant le mélange de résines (opérer comme pour la gomme-laque). On sublimera ensuite les acides séparés par acidification puis on en prendra le P. F. (121°) et l'I. A. (460) (1).

La préparation du « Benzorésinol » d'après ZINKE et LIEB (voir *Monatshefte für Chemie* 1918, p. 95 et *Zentralblatt* 1918, II, 376) permet, en présence d'une quantité suffisante de benjoin, de l'identifier avec sûreté (voir aussi SEELIGMANN-ZIEKE, 3<sup>e</sup> édit., p. 746).

5° *Le copal Manille* peut se reconnaître à sa précipitation, en solution alcoolique concentrée, par l'acide acétique cristallisable ; toutefois, la sandaraque aussi donne lieu à une précipitation. Les méthodes données plus loin permettront de reconnaître cette dernière. La présence de copal sera vraisemblable dans le cas où le point de précipitation (voir page 106) est faible. En présence de sandaraque, le copal Manille peut se reconnaître en lavant à l'eau le produit précipité par l'acide acétique, pour le débarrasser de cet acide. On le dissout alors dans l'éther et lave encore à l'eau cette solution, puis, on évapore l'éther et sèche le résidu par chauffage dans le vide. On détermine enfin l'I. A., l'I. S. et l'I. E., si ce dernier est supérieur à 50, la présence du copal Manille est déjà très vraisemblable.

(1) En cas de présence simultanée de gomme-laque et de benjoin, il sera facile de séparer par sublimation l'acide benzoïque de l'acide aleuritique. Par agitation de l'eau mère avec de l'éther (voir plus haut) on obtient toujours encore un peu d'acide aleuritique, qui est exempt d'acide benzoïque. On peut aussi effectuer la séparation avec un peu d'éther, car l'acide aleuritique est à peu près insoluble dans ce dissolvant.

La recherche donnera des résultats tout à fait certains, si l'on dissout dans l'éther, comme précédemment, les matières précipitées par l'acide acétique, et traite cette solution par la méthode de Tschirch, en épuisant d'abord par une solution de carbonate d'ammoniaque tant que celle-ci enlève quelque chose. On traite ensuite par une solution de carbonate de soude, puis on précipite par l'acide chlorhydrique les acides que cette solution avait dissous. Ces acides, redissous dans l'éther, sont séchés dans le vide après évaporation du dissolvant. Les I. A. des acides ainsi extraits du copal Manille sont compris entre 360 et 390 ; ceux des acides de la sandaraque sont entre 150 et 180. On peut même estimer quantitativement la teneur en copal Manille dans ce mélange d'acides, car, pour un I. A. égal à  $a$ , la tenue en acides de copal Manille sera =  $(a - 170) 0,5$ , approximativement.

6° *La sandaraque* se reconnaît très facilement par la réaction de SANDERS (*Farben Zeitung* 1916, p. 188). Le mélange de résines est traité par l'éther, et la solution filtrée est débarrassée d'éther avec précaution, au bain-marie. On ajoute ensuite suffisamment d'acide sulfurique éthéré (contenant 100 gr. d'éther pour 133 gr. d'acide sulfurique concentré) pour que la solution devienne rouge brune et limpide. On ajoute encore à la solution la moitié de son volume d'eau, sans refroidir. En présence de sandaraque, il se développe une odeur particulière (comparer avec une sandaraque authentique).

7° *L'élémi* se caractérise par mise en liberté de l'amyryne. On dissout le mélange de résines dans l'éther, ou bien on l'épuise par l'éther. La solution éthérée est lavée avec une lessive de potasse à 2 % jusqu'à ce qu'elle ne donne plus de précipité de résine par acidification. On évapore alors l'éther, et on laisse le résidu digérer plusieurs jours à froid avec de l'alcool. Le résidu insoluble est recristallisé dans un mélange d'éther et d'alcool. L'amyryne, qui, avec un peu d'habitude du procédé, donne une belle cristallisation, a un P. F. de 170° et présente un fort pouvoir rotatoire droit (en solution benzénique  $[\alpha]_D = 50$  à 90°, suivant les proportions d' $\alpha$ - et  $\beta$ -amyryne).

8° *Résines phénoliques*. On saponifie la matière par une ébullition d'un quart d'heure avec un égal volume de potasse alcoolique normale. On chasse ensuite l'alcool par la vapeur d'eau, acidulé faiblement à l'acide sulfurique étendu, et distille à la vapeur d'eau. Si le distillat

ne présente pas l'odeur de phénol, on alcalinisera, concentrera et acidifiera. En présence de résines phénoliques, on perçoit toujours, dans ces conditions, l'odeur de phénol. On peut aussi, sur le distillat non concentré, ou sur une fraction de celui-ci, essayer des réactions colorées : avec le perchlorure de fer, coloration allant du bleu violacé au vert. Si à la solution faiblement ammoniacale, on ajoute de l'eau de brome, on a une coloration bleue, tirant au rouge par les acides.

On peut encore, en chauffant la solution avec de l'eau de brome, obtenir des bromophénols insolubles dans l'eau et, s'il y a lieu, déduire de leur examen la nature du phénol (teneur en brome, point de fusion).

## II. — Analyse d'un vernis à l'huile.

### a) *Remarque préliminaire.*

(Voir aussi table page 125.)

Avant d'entrer dans la description de l'analyse complète, nous devons d'abord indiquer les corps que l'on pourra rencontrer. Il y a d'abord l'huile, matière saponifiable, neutre pour la plus grande partie, contenant de petites quantités d'insaponifiable et d'acides gras libres (1). Viennent ensuite les résines, et surtout les copals, qui (après fusion) sont formés en partie d'acides résineux libres, avec une quantité peu élevée mais appréciable de matières insaponifiables. La colophane se rencontrera ici presque toujours à l'état durci ou d'éthers résineux; elle comprendra donc une partie saponifiable (quoique difficilement), des sels (de chaux, de zinc, etc...), avec toujours une quantité notable d'acides libres; les matières insaponifiables sont rarement défaut; elles peuvent, dans la fabrication des vernis, prendre une importance considérable. On peut encore rencontrer le dammar, qui se distingue par sa forte teneur en insaponifiable, et se compose, pour le reste, en majeure partie, d'acides libres. Enfin, on peut se trouver en présence de résines artificielles qui, au point de vue analytique, sont encore peu connues, mais que l'on peut, pour la plupart, considérer comme caractérisées par la présence de phénols combinés, ou de matières dont il est facile de mettre en liberté des

(1) Aux températures mises en jeu dans la fabrication des vernis, il se produit, dans l'huile de lin surtout, des dédoublements conduisant à la formation d'acides libres (rarement plus de 10 %).

phénols. Nous pouvons, pour l'instant, ne pas tenir compte des siccatisifs, car leurs constituants organiques sont les mêmes que ceux existant par ailleurs dans les vernis, et leurs constituants inorganiques sont faciles à doser.

Notre tâche consistera donc, comme le montre cette énumération, à décomposer le vernis en acides libres, acides en combinaisons organiques et inorganiques, et substances insaponifiables, et à effectuer, sur ces différentes parties, des études plus complètes. Nous pourrions donc avoir, en récapitulant :

1° Matières insaponifiables. Portion des résines (dammar, copals et colophane, surtout des résines durcies et éthérifiées) ; on peut trouver aussi des résines coumaroniques et des résines artificielles d'autres espèces, ainsi que de l'huile de résine, etc...;

2° Acides libres. Viennent surtout de la colophane et des copals, moins des résines artificielles, très peu des huiles (relativement importants dans les vernis gras, si l'on a employé de l'huile de lin oxydée épaisse) ;

3° Acides combinés à des bases inorganiques. Colophane, siccatisifs, acides gras s'ils sont présents à l'état de siccatisifs (autrement il n'y en a que peu, paraissant provenir de décompositions ou modifications) ;

4° Acides sous forme de corps neutres saponifiables. Surtout les acides gras des huiles et les éthers résineux.

Il y a plusieurs façons possibles d'effectuer ces séparations ; on ne décrira ici que celle qui permet, actuellement, la décomposition la plus commode du vernis. Dans ces opérations, on pourra parfois se contenter de certaines déterminations, dont le choix sera facile pour un chimiste exercé, en se basant sur les indications données ici.

Un chimiste non exercé ne peut aborder ces questions, un travail systématique, comme celui de l'analyse minérale, ne conduirait ici à aucun résultat.

#### b) Exécution de l'analyse.

1° Une quantité pesée de vernis (environ 15 à 20 gr.) (1) est dissoute dans un entonnoir à décantation, dans une grande quantité d'éther (250 à 500 cm<sup>3</sup>), et additionnée d'alcool (environ 1/10 de la

(1) Pour une analyse complète, on partira d'une plus grande quantité, mais il est bon dans ce cas, de ne pas opérer en une seule fois, mais de traiter séparément plusieurs prises de 20 gr.

quantité d'éther) et de quelques gouttes de phénolphthaléine. Addition de potasse alcoolique normale jusqu'à coloration rouge, puis 2 cm<sup>3</sup> en plus. *Aussitôt* après, ajouter de l'eau et agiter. Après repos, on évacue la couche aqueuse, que l'on lave encore une fois avec un peu d'éther. Les deux liqueurs étherées sont réunies, lavées trois ou quatre fois avec de l'eau en ajoutant quelques cm<sup>3</sup> d'alcool et enfin avec de l'eau salée à 20 %. On réunit tous les liquides aqueux ou hydro-alcooliques. Nous avons donc :

I. — a) *Partie aqueuse. Acides libres* (on y trouve aussi une partie des acides qui étaient combinés à des métaux lourds, et qui ont été enlevés par l'alcali). On y trouve presque tous les acides du copal, il n'en reste que quelques unités % dans l'éther. Les acides gras libres s'y trouvent en totalité.

b) *Partie étherée.* Contient tout le reste.

II. — *Traitement de la partie I a :*

Acidifier à l'acide chlorhydrique, agiter avec de l'éther en ajoutant du chlorure de sodium. Laver la couche étherée avec de l'eau salée à 20 %. Sécher l'éther à l'aide de sulfate de soude anhydre. Évaporer l'éther après avoir bien rincé le sulfate de soude avec de l'éther. Sécher le résidu d'évaporation (1) et le peser. Pour la suite du traitement de la partie I a, voir ci-après.

III. — *Traitement de la partie I b :*

Ajouter à l'éther environ 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique (D = 1,19). Agiter, ajouter 25 cm<sup>3</sup> d'eau et agiter de nouveau. Après séparation des deux couches, évacuer la couche inférieure, agiter encore une fois la couche étherée avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis la laver à l'eau jusqu'à ce que cette dernière reste neutre au méthylorange. Nous avons donc :

a) Une solution aqueuse acide, contenant les constituants inorganiques des résines durcies et des siccatifs. Cette solution est débarrassée par la chaleur de l'éther qu'elle peut retenir, puis on l'examine par les méthodes habituelles de l'analyse inorganique (voir en XII).

(1) La dessiccation se fera de préférence dans le vide, dans un ballon rond taré, ou, dans une capsule de verre placée dans l'exsiccateur à vide de GUERER. La température du bain-marie ne doit pas dépasser 80°.

Pendant l'évaporation de l'éther, on observera l'odeur. En présence d'huile de bois, on en percevra, au moins passagèrement, l'odeur caractéristique.

b) Une solution étherée renfermant les acides gras et résineux primitivement combinés aux bases minérales, et maintenant libres, les éthers et l'insaponifiable.

IV. — *Traitement de III b :*

Cette solution étherée est d'abord traitée comme en I, pour isoler les acides libres. On obtient ainsi :

a) Une couche aqueuse contenant les acides gras et résineux primitivement combinés aux constituants inorganiques. Ces acides sont isolés comme en II et pesés. Pour le traitement ultérieur, voir en VI b ;

b) Une couche étherée : éthers d'acides gras (huiles), et éventuellement éthers résineux, résines artificielles, ainsi que tout l'insaponifiable.

V. — *Traitement de IV b :*

Séparation des parties saponifiables et de l'insaponifiable : évaporation de l'éther (s'il en reste un peu, cela ne gêne pas dans la suite du traitement). Ajouter de la potasse alcoolique (environ 5 cm<sup>3</sup> de liqueur N par gramme de résidu). Chauffer une demi-heure au réfrigérant à reflux, en agitant fréquemment. Évaporer l'alcool (s'il en reste un peu, cela ne nuit pas). Reprendre par l'eau et faire passer un courant de vapeur d'eau (1). On agite ensuite avec de l'éther. Laver encore deux ou trois fois la solution aqueuse avec de l'éther, puis laver à l'eau les liqueurs étherées réunies, jusqu'à neutralité. Réunir les liquides aqueux. Nous avons alors :

a) Partie aqueuse, contenant les acides gras et résineux primitivement à l'état d'éthers ou autres corps neutres saponifiables, avec, éventuellement, les phénols provenant des résines artificielles ;

b) Couche étherée : insaponifiable avec de petites quantités négligeables de savons, etc...

VI. — *Traitement de V a :*

La solution aqueuse alcaline est concentrée à un faible volume, acidifiée et distillée à la vapeur d'eau. Les phénols provenant des résines artificielles sont entraînés (2).

Dans le résidu de distillation, se trouvent maintenant les acides

(1) Cette opération a pour but de chasser complètement le dissolvant, car autrement, il pourrait en rester quelques parties difficilement volatiles, qui viendraient tout troubler.

(2) On n'en obtient jamais ainsi, qu'une fraction de la quantité présente. Si l'odeur ne décèle pas déjà la présence de phénols, on pourra essayer la coloration au Fe<sup>2+</sup>Cl<sup>4</sup>, et surtout, la

gras et éventuellement résineux, provenant des éthers. La solution étherée est séchée au sulfate de soude anhydre, puis on évapore l'éther et pèse le résidu après dessiccation (acides gras et résineux).

Ce mélange est repris par l'éther de pétrole, qui laisse *insolubles* les *oxyacides gras* et, en partie, les *oxyacides résineux* (VI a) (1).

L'éther de pétrole contient les *acides non oxydés* (VI b). Après évaporation du dissolvant, on sépare les acides gras et les acides résineux d'après la méthode WOLFF-SCHOLZE (voir p. 58) ; nous avons alors :

VII. — a) Acides résineux, qu'il suffit ici de peser. Il s'agit surtout d'acides provenant des éthers de la colophane qui, d'après les observations de l'Auteur, ne sont pas aussi insensibles à l'action de la potasse alcoolique qu'on pourrait le penser, d'après les indications des ouvrages. Pour le traitement ultérieur de ces acides, voir en IX.

b) Les éthers d'acides gras obtenus par éthérification sont débarassés par évaporation de la majeure partie de l'éther, saponifiés à la potasse alcoolique, puis, après avoir chassé l'alcool de la solution de savon, on acidifie, etc... (comme en II). Du poids d'acides pesé, on déduira la quantité d'huile correspondante en le multipliant par 1,15 (il faut tenir compte aussi de la teneur en huile trouvée de la même façon en II et en IV a).

VIII. — *Essai des acides gras et des acides gras d'huile de bois :*

Comme essai préliminaire, on déterminera l'indice de réfraction. Si  $n_D^{40} > 1,485$ , la présence d'huile de bois est vraisemblable. Si  $n_D^{40} < 1,480$ , elle est très peu probable.

On obtiendra une certitude par la *séparation*, souvent mais pas toujours exécutable, de l'acide  $\beta$ -*éléostéarique* non encore polymérisé.

Dissoudre les acides gras dans très peu d'acétone, filtrer pour séparer ce qui peut être insoluble. Refroidir la solution à  $-5^\circ$ , en ajoutant, au besoin, un germe cristallin (2). Si rien ne cristallise, on

préparation de dérivés bromés (addition d'eau de brome et chauffer en vase clos). En purifiant le dérivé bromé, déterminant son P. F., sa teneur en brome, etc., on peut parfois caractériser le phénol présent. Pour en estimer la quantité minima (beaucoup inférieure à la quantité réelle, on peut alcaliniser fortement le distillat, le concentrer à un petit volume et l'acidifier. Après saturation par NaCl, les phénols se séparent, et on peut en mesurer le volume, en opérant dans une petite éprouvette graduée en 1/10 de cm<sup>3</sup>.

(1) Les oxyacides sont difficiles à séparer exactement. On peut les estimer, d'après l'expérience de l'Auteur, en admettant le même rapport que pour les acides non oxydés solubles dans l'éther de pétrole.

(2) Très facile à obtenir en laissant déposer de l'huile de bois à la lumière directe du soleil. On sépare la  $\beta$ -éléostéarine déposée, la fait cristalliser dans l'acétone, saponifie, met l'acide en liberté et le recueille (reste longtemps inaltéré en flacon bien bouché conservé à l'obscurité).

chasse l'acétone, et cherche à obtenir la cristallisation dans l'alcool à 85 % et, éventuellement, dans d'autres dissolvants. Si l'on obtient des cristaux, il suffit d'en avoir très peu pour les identifier par le P. F. (70 à 71°) et, éventuellement, par les indices d'acidité et d'iode (1).

Si l'on a reconnu la présence d'huile de bois, on peut en estimer la teneur à l'aide de l'indice de réfraction du mélange d'acides gras (voir ci-dessus). Si celui-ci, à 40° =  $n$ , la quantité d'huile de bois dans le mélange de matières grasses, sera approximativement =  $\frac{n - 1,475}{0,0003}$ .

Au moyen des indications déjà fournies et du tableau de la page 125, on peut dès maintenant apprécier :

- 1° Combien il y a d'huile, et si celle-ci est uniquement de l'huile de lin ou contient de l'huile de bois ;
- 2° S'il y a de la résine durcie, et environ quelle proportion ;
- 3° S'il y a des éthers résineux ;
- 4° S'il y a des résines artificielles.

#### IX. — *Examen des acides résineux isolés :*

La plus grande partie et la presque totalité des acides résineux du copal se trouvent en II, avec une très petite quantité d'acide gras et une notable portion des acides résineux de la colophane.

On traite d'abord le mélange d'acides par l'alcool à 85 % à la température ordinaire ; une notable portion des acides résineux du copal reste insoluble. Si la dissolution est complète, la présence d'une quantité importante d'acides du copal est à peu près impossible.

On chauffe doucement le mélange d'acides résineux pesés en II avec un peu d'alcool à 85°. Après refroidissement, on décante, s'il y a lieu, de l'insoluble (2).

La solution décantée est encore additionnée d'un peu d'alcool à 85 % que l'on décante de nouveau, etc..., jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'alcool ne précipite plus rien (3).

Une précipitation par l'alcool est déjà un signe très probable et presque certain de la présence de *copal* ou de *succin*.

(1) Si la séparation ne réussit pas ainsi, on peut transformer en sel de potasse ou de soude, et répéter sur celui-ci les essais de cristallisation dans l'acétone et l'alcool étendu. La cristallisation fractionnée du sel de Mg peut aussi conduire au but. Sur les fractions obtenues, on met l'acide en liberté et détermine son point de fusion.

(2) En remuant le ballon, on fait adhérer à la paroi les acides résineux insolubles. Si l'on n'y réussit pas, ce qui est rare avec un peu d'habitude, on filtre.

(3) Comme il peut arriver qu'avec un excès d'alcool, une partie des acides du copal se redissolve, on doit opérer de la façon indiquée. D'ailleurs, la précipitation augmente généralement par addition d'alcool.

On peut dissoudre l'insoluble dans l'éther, le faire passer dans un petit ballon rond taré, évaporer l'éther, sécher dans le vide et peser. On a ainsi une donnée sur la *quantité minimum de copal* (ou de succin). On peut sans crainte évaluer au double la teneur vraie. (Faute de méthodes meilleures, il ne peut s'agir ici que d'approximations grossières.) On peut retirer de la solution le reste des acides par évaporation, etc., et séparer les acides gras par éthérification, par la méthode WOLFF-SCHOLZE, avec la différence qu'ici ce ne sont pas des acides résineux que l'on pèse, mais des éthers d'acides gras, ou des acides gras obtenus comme ci-dessus en VII b. La présence à cet endroit d'une quantité importante d'acides gras libres indique que l'on a employé des huiles oxydées, ou que l'on a chauffé longtemps et fortement dans la préparation du vernis.

Il faut maintenant rechercher la présence d'acides de la colophane dans les acides résineux restant après éthérification (on peut aussi employer directement le mélange d'acides obtenus en II).

On dissout les acides résineux dans l'essence de pétrole. A une goutte de la solution on ajoute quelques cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, puis une goutte d'acide sulfurique concentré. Une coloration violette indique la présence de colophane (réaction de STORCH-MORAWSKI). On prend encore quelques cm<sup>3</sup> de la solution, y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque (à 25 %) et agite. En présence de colophane, la solution se solidifie par suite de la formation d'un sel d'ammoniaque colloïdal.

Si l'un seulement de ces essais donne un résultat positif, on ne peut pas encore considérer le résultat comme absolument sûr. On opère alors comme il est indiqué pour le dosage de la colophane dans le copal (voir page 25).

La suite de l'étude du mélange d'acides obtenu en IV a, s'effectue alors d'après les méthodes qui viennent d'être indiquées. On pourra, en général, s'abstenir d'une séparation rigoureuse, et, après avoir démontré la présence de colophane, on aura le droit d'admettre qu'il s'agit uniquement de colophane provenant de résines durcies. (L'erreur que l'on commet ainsi ne dépasse pas les limites d'erreurs possibles par ailleurs).

#### X. — Détermination de la sorte de copal :

D'une grande série de recherches que j'ai effectuées sur ce sujet, il résulte que cette entreprise n'est pas aussi vaine qu'elle pourrait le

sembler. Il est apparu notamment qu'après la fusion des copals, on peut toujours obtenir quelques-uns des acides (ou mélanges d'acides) caractéristiques, comme on peut les obtenir à partir des copals primitifs, par extraction fractionnée et précipitation par la méthode de Tschirch.

Toutefois, cela ne réussit pas toujours avec les quantités de matières mises en jeu dans une analyse. D'autre part, de petites quantités de matières étrangères ne gênent pas trop, de sorte que l'on peut se contenter d'une séparation peu précise. La méthode, adaptée aux buts analytiques, est la suivante :

D'après les résultats des essais précédents, on calcule la quantité de résine contenant environ 20 gr. des acides résineux insolubles dans l'alcool trouvés en II. (Le dosage en a été fait en IX.) On dissout cette quantité dans beaucoup d'éther, et traite la solution comme il est indiqué en I, c'est-à-dire que l'on extrait les acides libres. Ceux-ci sont traités comme en IX par l'alcool à 85 %, de sorte que l'on isole ainsi les acides résineux insolubles dans l'alcool.

Les acides ainsi obtenus sont dissous dans l'éther, puis on agite avec une solution de carbonate d'ammoniaque à 3 % jusqu'à ce qu'il ne passe plus que très peu de chose dans la solution aqueuse. (En acidulant celle-ci, il ne doit plus se produire qu'au plus une très faible opacification. Il suffit généralement de cinq à six traitements par 250 cm<sup>3</sup> de solution de carbonate d'ammoniaque.) Les extraits aqueux sont réunis, acidifiés à l'acide chlorhydrique. On épuise ensuite à l'éther, puis on évapore le dissolvant et sèche le résidu dans le vide.

La solution étherée traitée au carbonate d'ammoniaque est maintenant traitée de la même façon par une solution à 3 % de carbonate de soude. On agite enfin avec une lessive de potasse à 1 %.

Les trois fractions obtenues sont dissoutes séparément dans l'alcool à 96 % et traitées par une solution d'acétate de plomb dans l'alcool à 96 %.

S'il se produit un précipité, on le sépare. La partie insoluble ainsi que la solution sont traitées à l'acide sulfurique étendu, puis épuisées à l'éther. Ce dernier est lavé jusqu'à disparition complète d'acidité, puis on évapore et sèche dans le vide. On déterminera le P. F., l'I. A. et l'I. S. des acides ainsi obtenus. La table 6 permet alors de reconnaître plus ou moins nettement de quels copals il s'agit. Non seulement

l'espace, mais le grand nombre de moyens possibles empêchent de donner ici plus de détails. Les données fournies constituent néanmoins une indication pour un chimiste exercé, qui seul peut réussir ces essais.

#### XI. — *Traitement de l'insaponifiable :*

Ce traitement est extrêmement difficile, car, par suite de la fusion, on trouve toujours des quantités notables de matières de nature inconnue (à l'exception, peut-être, des vernis résineux sans copals, préparés à température relativement basse).

D'abord, quelques essais négatifs : en présence de colophane, l'insaponifiable renferme toujours des matières donnant la réaction de STORCH-MORAWSKI. En outre, on observe souvent, mais pas toujours (cela dépend de la nature et de la préparation du vernis), les autres réactions des huiles de résine, par exemple la coloration verte par traitement à l'étain et à l'acide chlorhydrique. On ne devra donc pas conclure de réactions positives à la présence d'huile de résine. Au contraire, si les réactions sont négatives, on pourra considérer l'absence d'huile de résine comme prouvée, l'huile de résine entre d'ailleurs très rarement dans la composition des vernis.

La présence des brais et asphaltes se reconnaîtra déjà à la coloration de l'insaponifiable, allant du brun foncé au noir, ainsi que, souvent, à l'incomplète solubilité dans l'éther. La nature du bitume peut se rechercher en traitant par l'alcool l'insaponifiable séché. Si l'extrait alcoolique est incolore ou peu coloré, il s'agit probablement de brai de pétrole ou d'asphalte naturel. En présence du premier, il tend à se produire une sorte de fluorescence bleue ; l'asphalte donnera une fluorescence également bleue mais plus faible. Avec les brais de goudrons l'extrait alcoolique est généralement plus coloré et présente une fluorescence qui est d'un bleu plus verdâtre pour le brai de houille, et franchement verte pour le brai de lignite.

On peut obtenir d'autres données sur la nature du bitume en se basant sur la méthode indiquée pages 39 et suivantes, en se rappelant toutefois que les constituants acides, notamment les phénols, sont déjà séparés. Pour pouvoir tirer une conclusion de la réaction au diazobenzène, il faudra partir du vernis primitif, que l'on étend, s'il y a lieu, avec de la benzine pure, et que l'on traite directement par une lessive alcaline aqueuse (environ normale) ; c'est sur cet extrait alcalin que l'on effectue la réaction de GRAEFE (voir page 39). Si cette réaction est

négative, l'absence de brais de goudrons est certaine. En présence de résines phénoliques, on a naturellement toujours une réaction positive.

On obtient d'autres renseignements par distillation de la portion de l'insaponifiable insoluble dans l'alcool. Si l'on examine la réfraction des premières gouttes obtenues par distillation sèche dans un petit ballon à fractionnement, l'indice sera toujours inférieur ou peu supérieur à 1,47 pour les produits dérivant du goudron de lignite. Avec les brais de goudron de houille, il est généralement supérieur à 1,53.

La quantité d'insaponifiable a également de l'importance si elle n'est que de quelques unités %, la présence de copals, de succin, etc... est très peu probable. Si elle est inférieure à la quantité totale d'acides résineux trouvés, la présence de copals sera d'autant plus vraisemblable que la quantité d'insaponifiable s'approchera davantage de la quantité d'acides résineux. Si la quantité d'insaponifiable dépasse notablement celle des acides résineux, la présence de dammar n'est pas impossible. Par les essais précédemment faits et par ces comparaisons, les conclusions déjà obtenues gagnent toujours en certitude.

## XII. — Dosage des siccatifs et constituants inorganiques.

On peut doser ces substances sur la solution obtenue en III a. Il paraît toutefois préférable d'incinérer une assez grande quantité de vernis (environ 50 gr.). La cendre est dissoute dans quelques cm<sup>3</sup> d'acide nitrique (D = 1,20) additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on chauffe quelques minutes après addition d'eau chaude. On filtre alors les quelques traces de SiO<sub>2</sub> et de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui ont pu rester insolubles, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre le sulfure de plomb, le dissout dans l'acide nitrique étendu et lave à l'eau chaude et avec un peu de solution d'acétate d'ammoniaque (afin de dissoudre le peu de sulfate qui a pu se former). On dose alors le plomb à l'état de chromate, voir page 82. Dans les couleurs pour vernis, on fera le dosage sur la solution III a.

Dans la liqueur séparée du sulfure de plomb, on chasse d'abord l'hydrogène sulfuré par ébullition, on oxyde le fer à l'eau de brome dont on chasse ensuite l'excès. On rend alors faiblement alcalin par l'ammoniaque, puis ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à revenir en liqueur acide. On ajoute, à l'ébullition, quelques grammes d'acétate

d'ammoniaque, chauffe environ trois minutes, et filtre les acétates basiques de fer et d'alumine qui ont pu se former. Le liquide est concentré à un très petit volume et rendu ammoniacal. Le cobalt est décelé par la coloration rose qu'il produit. On peut aussi, après concentration, ajouter à la solution du nitrite de potasse, filtrer le nitrite cobaltico-potassique au bout de quelques heures, et opérer comme à la page 87, en effectuant le dosage colorimétrique du cobalt.

En l'absence de cobalt, on peut doser directement le manganèse sur la cendre, en faisant bouillir une partie aliquote de celle-ci quelque temps avec du peroxyde de plomb pur et de l'acide nitrique. On étend ensuite à 10 ou 20 cm<sup>3</sup> et compare colorimétriquement la solution avec des solutions de permanganate de potasse de titre connu. On peut aussi, comme à la page 85, ajouter de l'oxyde de zinc à la solution reprise par l'acide chlorhydrique, et titrer au permanganate.

## C - ANALYSE DES VERNIS ZAPON, ETC...

### I. — Dissolvant.

On isole le dissolvant comme pour les vernis à l'alcool. L'analyse peut se faire aussi comme dans ce cas. Toutefois, on peut souvent simplifier le travail en laissant de côté, parmi les méthodes données pour l'analyse complète, celles dont l'emploi apparaît comme superflu. On ne pourra toutefois faire cette distinction que dans chaque cas particulier. Pour les vernis à la nitrocellulose, où il s'agit surtout d'acétate d'amyle et d'essence de pétrole, on peut souvent, par exemple, traiter directement le dissolvant par l'acide sulfurique ( $D = 1,78$  à  $1,80$ ) ; on lira le volume de la couche qui se sépare et y recherchera la benzine, etc..., en suivant la méthode décrite page 71 pour l'analyse de l'essence de pétrole. En outre, on déterminera l'indice de saponification du dissolvant. Si celui-ci =  $a$  et la teneur en pétrole ou en insoluble dans  $\text{SO}_4\text{H}^2 = b$  (en poids %), l'indice de saponification de la partie soluble dans l'acide sulfurique sera :  $S = \frac{100 a}{100 - b}$ .

Si S est compris entre 400 et 450, on peut admettre, avec une grande vraisemblance, que la partie soluble dans l'acide sulfurique est formée uniquement d'acétate d'amyle.

Si S est notablement inférieur à 400, la présence d'alcool éthylique est probable. On acétyle alors une nouvelle portion du dissolvant comme il est dit page 12, on saponifie et calcule la teneur en alcool amylique d'après les indications données en cet endroit. On peut aussi calculer indirectement la teneur en alcool éthylique au moyen de  $b$  et de S ; cette teneur est égale à  $100 - b - \frac{10 S}{43}$ .

Si les déterminations directe et indirecte concordent à peu près, il ne peut guère y avoir présence d'autres composés en quantité notable. La présence d'éther acétique se reconnaît à l'odeur des premières gouttes passant à la distillation. S'il y a de l'éther acétique, mais pas d'alcool amylique, ce que l'on reconnaît à la constance approximative de l'indice de saponification avant et après acétylation, l'indice de saponification de la partie soluble dans l'acide sulfurique (V) sera supérieur à 430. S'il est de 600 à 650, il n'y a que de l'éther acétique. S'il est inférieur à cette valeur, on aura : éther acétique =  $\frac{1}{2}(S - 430)$ .

Dans le cas où l'on a affaire à d'autres dissolvants, on procédera suivant les indications données à propos des vernis à l'alcool.

## II. — Analyse du vernis même.

La quantité de matière contenue se détermine, d'après WOLFF, à qui l'on doit aussi les méthodes précédentes (*Farben Zeitung* 1911, p. 2056), en pesant dans une capsule aussi plate que possible (boîte de Pétri), assez de vernis pour couvrir juste le fond. La pesée se fera de préférence en plaçant du vernis dans un petit flacon que l'on pèsera avant et après prise de l'échantillon. Le séchage se fera à la température ordinaire ou, au plus, vers 30 à 40°. A une température plus élevée, la surface se durcit rapidement, et il reste souvent une petite quantité de dissolvant à l'intérieur, surtout dans le cas de vernis épais.

Si l'on veut déterminer le degré de nitration de la nitrocellulose employée, il sera bon de recouvrir de vernis plusieurs grandes plaques

de verre bien propres, et, si possible, frottées au talc. La couche de nitrocellulose sera facile à détacher, et on pourra, par l'une des méthodes usuelles, déterminer sa teneur en azote. On pourra aussi, sur ces couches détachées, rechercher la présence d'acétate de cellulose. On saponifie environ 1 gr. de matière, neutralise exactement à l'acide sulfurique étendu (on peut avoir une trace d'acidité), filtre, et ajoute au filtrat quelques gouttes d'une solution étendue de chlorure ferrique (à 2 ou 3 %). En présence d'acétate, il se produit une coloration rouge brun, et par l'ébullition, il se sépare des flocons d'acétate basique de fer.

La présence de camphre, fréquente par suite de l'emploi de déchets de celluloid, se reconnaîtra le mieux en saponifiant la matière par la soude au réfrigérant ascendant. Ensuite, de la solution alcaline, on chassera le camphre par un courant de vapeur d'eau. L'odeur en montrera déjà la présence ; on peut aussi déterminer le point de fusion du camphre séparé par filtration du distillat.

Pour les vernis complexes, il est bon également de saponifier, et, de préférence, à la potasse alcoolique, dans laquelle sont solubles la plupart des résines que l'on peut rencontrer dans ce cas. On sépare par filtration la cellulose, que l'on pourra peser, pour avoir une estimation approchée de la quantité présente de nitrocellulose ou d'acétate. Le liquide filtré, fortement étendu d'eau, est acidifié, et on filtre les acides résineux qui se séparent. On peut alors faire d'autres essais, suivant les méthodes données pour les vernis à l'alcool. Il faudra toutefois se rappeler que, en présence de  $AzO^2$  (en présence de nitrocellulose), les propriétés peuvent être plus ou moins modifiées. Toutefois, on pourra, par la détermination systématique des solubilités et des constantes, trouver des points de repère suffisants. Avec le grand nombre de combinaisons qui sont possibles, et qu'augmente encore la plus ou moins grande modification des constituants, on ne peut pas donner ici de méthode systématique générale. C'est, dans ce cas, le doigté et l'intuition du chimiste qui lui montreront le chemin.

---

## D - ANALYSE DES COULEURS A L'HUILE ET DES COULEURS A VERNIS

Les points principaux sont : séparation du dissolvant, du liant non volatil, et de la matière colorante. Pour le dosage du dissolvant, on partira d'une prise d'essai spéciale, car autrement, ou bien on aurait trop peu de dissolvant, ou, en prenant de grandes quantités de matière, la dissolution et la séparation du liant présenteraient des difficultés.

On distille le dissolvant à l'aide de vapeur d'eau, sous légère pression. Comme les dissolvants à point d'ébullition élevé passent souvent fort lentement, on devra, en changeant le récipient, s'assurer qu'il ne passe plus de dissolvant. Pour l'analyse de celui-ci, voir page 96.

Pour séparer le liant de la matière colorante, on traite environ 10 gr. de couleur par l'éther (150 cm<sup>3</sup>), en mélangeant soigneusement avec une baguette de verre, et on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique ( $D = 1,19$ ). On obtient ainsi un dépôt rapide, et une filtration facile de la matière colorante. Si cela ne se produit pas, on ajoutera encore 1 ou 2 gouttes d'acide. On filtre et lave deux ou trois fois à l'éther, puis on place le filtre dans un appareil à extraction et on épuise à fond, en utilisant la première solution étherée.

L'ensemble de l'extrait étheré est alors placé dans un entonnoir à décantation et agité plusieurs fois avec de l'eau, pour éliminer les sels qui ont pu se former (1) ainsi que les acides.

L'extrait étheré est alors séché au sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther et sèche le résidu dans le vide, en se servant d'un bain d'huile, dont on élève la température, à la fin, jusqu'à 180° (2). S'il s'agit de couleurs à l'huile, il suffira généralement de déterminer sur le résidu, l'I. A., l'I. S. et l'indice de réfraction, afin de savoir si l'on a employé du vernis gras pur. Un indice  $N_{D15}$  supérieur à 1,4855 indique la présence d'une forte teneur en résine et rend nécessaire le

(1) Dans les couleurs à l'oxyde de zinc, à la craie, etc., on trouve alors dans l'eau de petites quantités de chaux, de zinc, etc... que l'on dosera séparément, ou que l'on ajoutera à la solution de la matière colorante.

(2) Ceci est nécessaire, car autrement des portions peu volatiles du dissolvant peuvent être retenues et rendre extrêmement difficile l'analyse du résidu.

## Tableau pour l'analyse d'un vernis à l'huile :

f. — Neutralisation de la solution étherée de vernis et épauement à l'eau.

I. — a) <i>Partie aqueuse</i> : Acidifier, épauiser à l'éther. II. — Acides gras et résineux libres.	I. — b) <i>Partie étherée</i> : Décomposition par HCl, épauement à l'eau.
--	---

III. — a) <i>Solution aqueuse acide</i> : Constituants inorganiques des sicca- tifs des résines durcies, etc...	III. — b) <i>Solution étherée</i> : Neutraliser, épauiser à l'eau.
---	---

IV. — a) <i>Partie aqueuse</i> : Acides résineux et un peu d'acides gras qui étaient combinés aux constituants inorganiques.	IV. — b) <i>Partie étherée</i> : Évaporer l'éther, saponifier le résidu. Dissoudre le savon dans l'eau, épauiser à l'éther la solution alcaline.
---	---

V. — a) <i>Partie aqueuse</i> : Acides gras et résineux, surtout les premiers, les résineux venant surtout des éthers résineux. Phénols des résines artificielles. Concentrer, acidifier, distiller à la vapeur d'eau.	V. — b) <i>Partie étherée</i> : Matières insaponifiables, venant en partie des résines. Traitement ultérieur, voir XI, p. 119.
--	---

Distillat. Phénols.	Résidu. Acides gras et résineux. Traiter à l'éther de pétrole.
------------------------	---

VI. — a) <i>Partie insoluble</i> : Oxyacides gras et rési- neux.	VI. — b) <i>Partie soluble</i> . Acides non oxydés gras et résineux. Séparation par éthérisation (WOLFF-SCHOLZE).
--	---

VII. — a) <i>Non éthérisié</i> : Acides résineux. Examen ultérieur IX et X, pages 116 et 117.	VII. — b) <i>Ethérisié</i> : Acides gras. Recherche de l'huile de bois suivant VIII, page 115.
---	--

dosage de la colophane sur le résidu (méthode page 58). Pour les laques, il faudra employer de plus grandes quantités de substance, ce que l'on fera en traitant séparément plusieurs portions pas trop considérables ; on opère ensuite, pour l'analyse du liant, comme pour l'analyse des vernis, en tenant compte de ce que l'emploi d'acide chlorhydrique pour faciliter l'extraction, a pu faire passer à l'état libre une partie des acides gras ou résineux qui étaient en combinaison minérale (1).

---

(1) Si l'on doit se borner soit à déterminer une partie de la couleur, soit à doser la quantité de sulfate de baryte, etc., on peut simplement incinérer et faire l'analyse sur la cendre. On peut alors considérer, à titre d'information, la cendre comme matière colorante. Toutefois, cela ne peut donner qu'un ordre de grandeur, car l'incinération peut avoir amené des modifications de composition (perte d'eau dans les ocres jaunes, oxydation du sulfure de zinc dans le lithopone, etc.). L'analyse de la matière colorante se fera suivant les méthodes indiquées page 82.

## VIII. - L'essai technique des Peintures.

---

Il n'existe pas encore de méthodes normales d'essai. D'ailleurs l'essai technique des peintures, malgré son importance, n'a encore été que peu étudié. Aussi dans beaucoup, on peut même dire dans la plupart des fabriques de vernis, on n'emploie que des méthodes primitives, telles que frottement avec le doigt, grattage à l'ongle, etc... Il n'est d'ailleurs pas rare que l'on se trompe complètement sur la valeur de ces méthodes soumises à toutes sortes d'aléas. Ainsi, par exemple, pour différentes longueurs d'ongles, on observera parfois des différences que l'on n'observera pas d'autres fois. Dans l'essai de dessiccation, on peut avoir des discordances provenant de variations de la chaleur de la main (souvent, la main gauche et la main droite n'ont pas la même température). En outre, il ne faut pas oublier que parfois, poussé par le désir compréhensible d'abréger les essais, on pourra être conduit à tirer des conclusions trop fermes d'essais effectués dans des conditions trop éloignées des conditions normales. C'est encore là une faute, ou, du moins, cela peut en être une, et dont l'importance est actuellement impossible à évaluer, car on connaît très insuffisamment le mécanisme et le chimisme de l'altération des peintures.

On devra donc, en première ligne, s'efforcer, dans les essais pratiques, de respecter le plus possible les conditions normales et de les régler de façon qu'elles soient vérifiables, et, si possible, mesurables. Ces mesures n'ont d'ailleurs pas besoin d'une extrême précision. Le remplacement de l'impression subjective par des méthodes objectives numériques, dans des conditions faciles à reproduire, est déjà en soi un gros progrès.

Quant aux essais à exécuter, on les déterminera, pour chaque cas, suivant la nature de la peinture, de son emploi, des conditions à satisfaire, etc... On ne peut ici qu'indiquer quelques méthodes, simplifiant le plus possible l'essai.

Nous diviserons ces essais en trois parties :

- A. — La peinture en elle-même.
- B. — La peinture et séchage.
- C. — Propriétés de la peinture sèche.

## A - LA PEINTURE EN ELLE-MÊME

1° **Couleur** (ne s'essaie guère que pour les vernis). La couleur d'un vernis peut être déterminée par les méthodes colorimétriques usuelles, en prenant comme unité la couleur d'un échantillon type. Comme type on pourra prendre un vernis, ou mieux, un vernis n'étant pas à l'abri de toutes variations, une solution de matière colorante, ou une solution d'iode de concentration connue.

*Exemple*: Dans un essai colorimétrique effectué comme il est dit page 49, il a fallu, à 10 cm<sup>3</sup> de vernis, ajouter 4 cm<sup>3</sup> de benzine pour obtenir l'égalité de coloration avec la solution type (iode  $\frac{N}{500}$ ). L'intensité de la couleur du vernis est alors 1,4 fois celle du type. Il paraît plus simple d'employer une échelle empirique, comme celle de KNAUTH et WEIDINGER (Maison KEYL, à Dresde). Cette échelle est formée d'une série de 18 petits tubes de mêmes dimensions, contenant des liquides de couleurs très régulièrement gradués. On place le liquide essayé dans des tubes pareils à ceux des types. On n'a alors qu'à regarder auquel des tubes types correspond le tube examiné, comme coloration, afin de pouvoir désigner cette coloration par le numéro d'ordre de ce tube type. (Quand on opère à la lumière artificielle, il est bon de placer derrière les tubes un verre dépoli ou une feuille de papier de soie.)

2° **Limpidité**. — Il suffira de caractériser l'aspect par les désignations clair, ou faiblement, modérément, fortement trouble. Il faudra évaluer le dépôt, et au besoin en mesurer le volume. (Placer dans une éprouvette graduée et lire le volume au bout de quelques jours. Exprimer en pourcentage en volume du volume total.) Il est important aussi de noter si le dépôt tombe vite ou lentement. Dans ce dernier cas, un faible dépôt n'a souvent guère d'inconvénients.

3° **Consistance**. — Se détermine par les méthodes décrites pages 3 et suivantes.

4° **Odeur**.

## B - APPLICATION ET SÉCHAGE

**1° Facilité d'emploi.** — Les essais se feront toujours sur une surface de même espèce que celle qui sera à couvrir. On prendra, pour les vernis et peintures appliqués au pinceau, des tablettes assez grandes, d'environ 60 × 80 cm. Des surfaces trop petites font souvent classer comme bon un produit difficile à étaler. Veiller notamment à un bon lissage. (Formation de voiles.) Ne pas trop charger le pinceau. Température, environ 12 à 18°; pour les peintures destinées aux pays chauds 25 à 30°.

**2° Phase.** — Observer si des raies ou des coups de pinceau restent visibles après l'application, et pendant combien de temps.

**3° Séchage.** — Il faut noter ici avant tout que la durée du séchage n'est pas constante, mais dépend surtout de la température, de l'humidité et de l'éclairage. Il faudra donc toujours indiquer ces conditions si l'on veut des résultats comparables. Sans autres indications, on laisse sécher à la *lumière diffuse du jour*.

Pour la réalisation de conditions constantes, voir l'appareil de WOLFF, page 138.

Dans le cours du séchage, on distingue l'adhérence, le séchage à la poussière, le séchage complet et le durcissement.

Les moments les plus importants à déterminer sont celui du *séchage à la poussière*, puis celui du *séchage complet*. On peut faire l'essai selon BANDLOF au moyen de bandes de papier. Le petit appareil ci-après est d'un emploi très commode.

Un petit levier *a* (fig. 13), fixé par une charnière *b* à une courte tige *c*, est mobile, et porte à son extrémité libre une petite pièce de bois *d* d'environ 3 cm<sup>2</sup> (de préférence 1 × 3 cm). Sur la planche *e*, qui sert de support à la tige *c*, on pose les plaques peintes et, suivant la vitesse de séchage, on applique toutes les deux heures, toutes les heures ou à d'autres intervalles, le levier sur la plaque, après

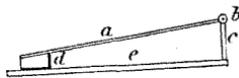


FIG. 13.

avoir posé sur celle-ci une bande de papier faiblement encollé, de même surface que la pièce *d*. Sur un petit plateau situé exactement au-dessus de *d*, on place un poids de 20 gr. et on laisse le tout quelque temps en repos (environ deux minutes). On enlève alors le papier. Quand cela peut se faire sans résistance, que le papier ne garde pas de traces de peinture, et que celle-ci ne conserve pas d'empreinte, le point de séchage à la poussière est atteint. (Les bandes de papier, placées près les unes des autres, sur une feuille, donnent alors une image durable de la marche du séchage.

Pour déterminer le moment où le séchage est complet, on opérera de la même façon, mais avec des poids plus lourds (d'abord 200 gr., puis, quand le papier ne colle plus, 2 kg. ; attendre cinq minutes) (1).

### C. - PROPRIÉTÉS DE LA COUCHE

1° **Éclat. Poli. Absence de soufflures.** — L'observation simple suffit ici. Pour l'estimation numérique de l'éclat, voir *Farben-Zeitung*, déc. 1923 ;

2° **Opacité** (pour les peintures). — On opérera de préférence suivant le procédé du « Staatlicher Materialprüfungsamt » de Gross-Lichterfelde, près Berlin. Sur un panneau, on peint un fond formé de bandes d'environ 1 cm. de large, alternativement noires, blanches et rouges. Sur ce fond *bien sec*, on passe sur toute la surface une couche de la peinture essayée. Après séchage, on en passe une seconde, couvrant seulement les deux tiers de la surface, et enfin une troisième, couvrant la moitié de la précédente. Le nombre de couches qu'il faut

(1) On a alors une échelle de degrés de séchage, que l'on peut établir graphiquement. On peut, par exemple, pendant la première période du séchage, estimer l'importance des taches de peinture sur le papier et les désigner ainsi :

Toute la surface du papier est couverte de peinture . . . . .	= 0
3/4 de — — — — —	= 1
1/2 — — — — —	= 2
1/4 — — — — —	= 3
Pas de taches de peinture, mais le papier colle . . . . .	= 4
Le papier ne colle plus avec 20 gr. . . . .	= 5
— — — — — 200 — — — — —	= 6
— — — — — 2 kg. . . . .	= 7

Avec un peu d'habitude, on pourra estimer les demi-degrés, au moins jusqu'au n° 4. Avec les vernis, il est bon, immédiatement après avoir enlevé le papier, de le saupoudrer d'ocre fine, dont on secoue l'excès. Ceci pour éviter l'imbibition ultérieure des taches sur toute la surface du papier.

pour rendre le fond complètement invisible, le degré de translucidité, donnent une mesure de l'opacité, très suffisante pour les besoins usuels (1).

3° **Élasticité.** — Les couches doivent être étendues sur de minces bandes de tôle (ou sur papier, de préférence papier parchemin). Les bandes de tôle seront autant que possible découpées dans une feuille assez grande pour qu'on puisse ne choisir pour l'essai que les parties sans défauts. La tôle doit avoir au plus 0,5 mm. d'épaisseur.

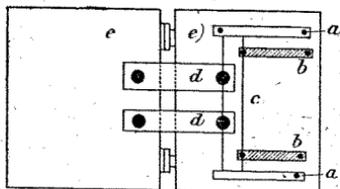


FIG. 14 a.

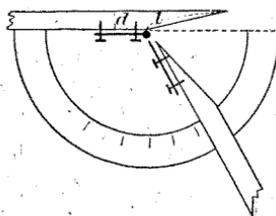


FIG. 14 b.

On peut effectuer l'essai comme on le fait au « Staatlicher Materialprüfungsamt » de Gross Lichterfelde, en enroulant les bandes sur des tiges de diamètres différents. L'Auteur de cet ouvrage a proposé un appareil simple (constructeurs : D<sup>r</sup> SCHMIEDEL et GUNZERT, à Stuttgart, voir fig. 14 a et b).

Cet appareil est formé de deux planchettes, assemblées par une charnière sur leur plus long côté. Sur l'une des planchettes en est fixée une plus petite, mobile, maintenue par un guidage. Les deux planchettes sont taillées en biseau à leur jonction (fig. 14 b). Pour exécuter un essai, les bandes recouvertes de couleur ou de vernis sont fixées au moyen de punaises, d'un côté à la deuxième planchette, et de l'autre à la partie mobile de la première, les points de fixation étant situés sur des parallèles à l'axe de rotation. Les bandes sont ainsi posées, l'appareil étant complètement ouvert et posé à plat sur une table. On ferme ensuite d'un petit angle (5 à 10° pour les vernis cassants, environ 15° pour les vernis élastiques), en ayant soin que,

(1) Pour les couleurs sèches, on mesurera la puissance colorante en en mélangeant un poids pesé avec une couleur blanche, ou, s'il s'agit d'une couleur blanche ou claire, avec une couleur noire (sûle). Si par exemple on a mélangé 1 gr. d'une couleur avec 2 gr. de blanc de zinc, et que, pour un autre échantillon, il faille 3 gr. de blanc de zinc pour un gramme pour obtenir le même ton, la puissance relative du second échantillon sera 3 : 2 = 1,5 fois celle du premier.

par le jeu de la planchette mobile, les bandes restent bien appliquées. On laisse alors reposer quelque temps (quinze minutes) dans cette position et on examine, à l'aide d'une forte loupe (1), s'il s'est produit des fissures ou des éclats sur la couche. On augmente ensuite d'une même quantité l'angle de pliage, etc... jusqu'à ce que les deux planchettes soient complètement appliquées l'une sur l'autre. Pour les vernis très élastiques, pour lesquels, même à ce moment, on n'observe pas de modifications sensibles, on ouvre de nouveau l'angle des deux planches et on cherche combien de fois on peut répéter ces mouvements de fermeture et d'ouverture progressifs complètes. Dans le cas où, dès le premier pliage, il se produit des modifications, l'angle sous lequel ces modifications se seront produites sera la mesure de l'élasticité.

Les modifications susceptibles de se produire, sont notamment les suivantes :

- a) Production d'éclats n'affectant pas toute la largeur de la couche;
- b) Fissures se produisant sur toute la largeur.

Dans ces deux cas, on peut encore distinguer :

- α) Éclats ou fissures simplement à l'intérieur de la couche, ou
- β) — — affectant toute l'épaisseur.
- c) Détachement d'écailles de vernis à l'endroit de la flexion;
- d) Fissures et écailles même en dehors de l'endroit plié.

Plus l'angle sera aigu, plus la couche sera élastique.

4° **Frottement.** — Le frottement avec le doigt, généralement pratiqué, ne peut permettre d'observer que des différences très grossières, et dépend essentiellement de l'état du doigt. Un rude et fort pouce de peintre peut parfois agir aussi fortement que du papier de verre. L'emploi d'une force de pression différente, pendant des temps différents, peut rendre le résultat totalement incertain. L'Auteur a également établi un appareil pour cet essai (fig. 15).

Un tube de verre *b* (fig. 15) est fixé solidement par un support *a* dans la position verticale. Dans ce tube, passe une tige de verre deux fois recourbée, *c*, portant, à sa partie supérieure une poulie à gorge, *d*, comme celles qui servent pour les agitateurs. A la partie inférieure de la tige, qui tourne librement dans le tube, est fixée une pièce de bois

(1) On opérera avec un éclairage latéral, mettant en évidence les fentes les plus fines.

cylindrique, *e*. Celle-ci est garnie, à sa partie inférieure et suivant les besoins, de cuir, de toile ou de papier de verre. La pièce *e* est chargée au moyen de disques mobiles *f*.

On fixe sous l'appareil la couche à essayer, puis on fait tourner la poulie au moyen d'un moteur (parfois turbine). Il faut que la vitesse de rotation soit bien régulière. La traction peut s'exercer sur la poulie en étant dirigée un peu vers le bas, mais jamais vers le haut. (Après quelques essais à blanc, ces réglages se feront sans difficulté.)

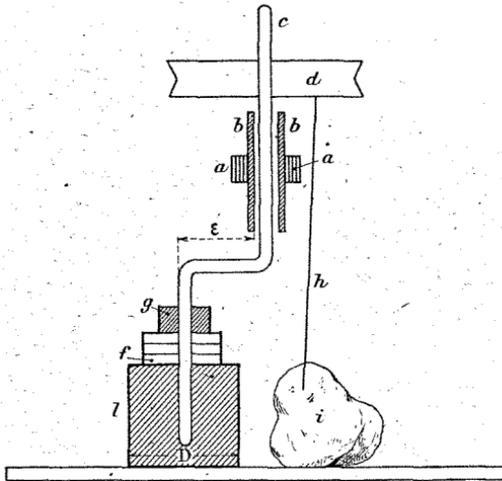


FIG. 15.

Dans bien des cas, il est bon que le frottement ne soit pas exercé à sec (par exemple pour l'essai des vernis à plancher contre le frottage, des vernis à polir, etc...). On fixe alors à la poulie, au moyen d'un fil fin *h*, un tampon d'ouate *i* imbibé d'eau, qui maintiendra constamment humide la surface frottée.

On peut exécuter cet essai de trois façons différentes :

1° Le plus souvent, on fera fonctionner l'appareil pendant un temps déterminé, sous pression constante, et on mesurera la perte de poids de la couche par  $\text{cm}^2$ ;

2° On peut, sous pression constante, faire fonctionner l'appareil pendant des temps variables, jusqu'à l'obtention d'un effet déterminé

(destruction complète d'une couche d'épaisseur déterminée, obtention d'une certaine modification de la surface, etc...);

3° On peut opérer pendant un temps déterminé sous des pressions variables (en modifiant le nombre des disques  $f$ ) jusqu'à obtention d'un effet déterminé.

Dans les essais 2 et 3, ce sont respectivement le temps et la pression qui mesurent la résistance au frottement.

5° **Essai de dureté.** — Il faut dire d'abord qu'en réalité, le mot « dureté » s'est introduit dans la pratique, sans que l'on puisse clairement définir ce qu'il faut entendre par là. C'est ainsi qu'en métallurgie par exemple, on parlera d'une « dureté Brinell », etc., afin de définir plus clairement par cette addition le mot dureté qui, par lui-même, ne veut rien dire de précis. Il est très douteux que la méthode

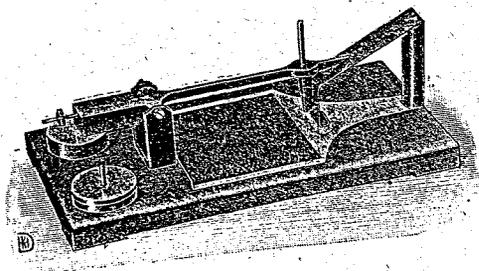


Fig. 16.

de rayage soit la meilleure pour l'essai des vernis. Toutefois, comme il n'en existe actuellement pas d'autre (l'Auteur travaille actuellement une méthode d'essai à la bille), nous décrirons ici l'essai de rayage, au moyen de l'appareil très commode de CLEMEN (construit par HUGO KEYL, Dresde).

L'appareil (fig. 16) est formé d'un levier à deux bras portant à une de ses extrémités une vis pour le réglage de la position d'équilibre, et, à l'autre extrémité, le couteau de rayage, prolongé supérieurement par une tige servant à placer des disques de charge.

Sur le support se trouve une plaque mobile, dont le manche est construit de telle sorte qu'il soulève automatiquement le couteau dès

que celui-ci cesse de porter sur la couche essayée. La plaque d'essai (en verre, ou en tôle assez épaisse bien planée) est placée sur le support, et on la tire horizontalement en faisant porter sur la couche le couteau, d'abord chargé du plus petit poids.

Le couteau peut agir sur la couche de différentes façons :

1° Empreintes ou incisions plus ou moins profondes. Quand on a des sillons bien nets, il sera bon de mesurer leur largeur au moyen d'un microscope muni d'un oculaire micrométrique ;

2° Coupure complète de la couche avec formation de copeaux s'enroulant plus ou moins ;

3° Formation d'éclats plus ou moins conchoïdaux, pulvérulents ou écailleux.

Les conclusions à en tirer sont claires : dans l'essai 1, il s'agit d'une couche élastique plus ou moins dure ; en 2, c'est un vernis plus élastique que dur, et, en 3, un vernis plus ou moins dur, mais peu élastique.

On augmente alors de plus en plus la charge, et on obtient ainsi un tableau, sur lequel les charges et les phénomènes correspondants permettront d'avoir une vue d'ensemble des propriétés mécaniques du produit examiné (1).

## D - ESSAIS AUX INTEMPÉRIES ET PROTECTION CONTRE LA ROUILLE

### 1° Généralités.

Un des essais les plus importants pour tous les enduits destinés aux travaux extérieurs, est celui de la résistance aux intempéries.

(1) WOLFF et CLEMENTZ ont construit un appareil analogue avec un couteau mobile et dans lequel l'extrémité opposée du levier porte une coupe capable de recevoir des poids (voir *Farben Zeitung*, 1922, p. 2555). Cet appareil permet de suivre aussi la marche du séchage d'une façon numérique. Pour cela, on remplace le couteau par une bande de tôle en forme de L entourée d'une bande de cuir (de préférence, un cuir glacé mince). De temps à autre, on abaisse le levier sur la couche, et on charge la bande de cuir d'un poids déterminé pendant un temps déterminé. On enlève ensuite les poids de charge, puis on dispose des poids croissants à l'autre extrémité du levier, jusqu'à ce que l'adhérence du cuir à la couche soit rompue. On peut ainsi représenter numériquement ou graphiquement l'augmentation et la diminution d'adhérence de la couche. Une fois que la couche ne colle plus (premier stade du séchage) on charge la bande pendant un temps déterminé avec des poids de plus en plus grands, et on examine chaque fois si une empreinte est visible sur la couche. La valeur du poids nécessaire à l'obtention d'une empreinte mesure alors le degré de séchage (deuxième stade). Dans le troisième stade (durcissement) les essais seront exécutés à l'aide du couteau traceur.

On doit toutefois spécifier que l'on ne possède que des idées peu claires sur ces essais. Les influences qui concourent à la détérioration de la couche, ou à la formation de la rouille sont peu étudiées quant à leur nature et à leur mode d'action et ce que l'on trouve sur ce sujet dans les ouvrages, constitue généralement une théorie très peu fondée, ne résistant pas à la critique la plus bénigne, ou une généralisation inadmissible.

Il n'existe pas encore, à l'heure actuelle, de méthode sûre et sans défauts pour les essais de résistance à la rouille et, dans un ouvrage comme celui-ci, nous devons nous borner à exposer les principes fondamentaux et à montrer les sources d'erreurs principales.

D'abord, il faut toujours se rappeler que les influences atmosphériques résultent de l'action de nombreux facteurs, qui sont surtout les suivants :

*L'humidité de l'air, la température et ses variations, les précipitations et l'éclairage.*

Il faut d'abord, en ce qui concerne ces « éléments météorologiques », dire ce qui suit :

D'après l'expérience de l'Auteur, les humidités absolues ou relatives ne jouent pas un rôle bien important, ce qui agit surtout, c'est la condensation d'eau dans la couche. La destruction de cette couche est surtout favorisée par ce fait que la vapeur d'eau se condense en gouttes d'eau dans et sous la couche attaquée. Une variation d'humidité a donc une action notable, quand cette humidité augmente d'une façon telle que le point de rosée se trouve dépassé. Dans l'essai de résistance aux agents atmosphériques, il faudra donc apporter une attention particulière à ce point. Les *variations de température* constituent un second facteur important. Tant qu'il s'agit simplement de variations au-dessus ou au-dessous de zéro, leur influence est faible, pourvu que ces variations ne soient ni trop importantes ni trop rapides. Au contraire, des variations de température même très faibles peuvent avoir une action considérable si, dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, il se produit un *refroidissement au-dessous du point de congélation*, c'est-à-dire une congélation d'eau dans et sous la couche. Il faudra donc, dans les essais, noter particulièrement la fréquence de ce phénomène. En ce qui concerne l'action de la lumière, on ne possède encore aucune précision ; il semble, toutefois, que cette action ne soit

pas aussi forte qu'on l'admet généralement. Néanmoins, il faudra naturellement en tenir compte si l'on veut effectuer des essais comparables.

## 2° Exécution des essais.

Il faudra toujours opérer sur plusieurs pièces afin d'éviter les cas accidentels, qui pourraient autrement fausser les résultats. S'il s'agit d'essais de protection contre la rouille, on prendra, autant que possible, des tôles bien lisses, soigneusement débarrassées de rouille. Le dérouillage au jet de sable n'est pas à recommander, d'après l'expérience de l'Auteur, car il rend les surfaces très rugueuses, ce qui favorise les réunions d'eau de condensation à la surface, et peut conduire à de graves erreurs. Il vaut mieux commencer le nettoyage à la brosse de fer et le terminer par un soigneux passage à la toile d'émeri. Les produits à comparer seront toujours étalés sur *une même* feuille de tôle, ou sur des bandes provenant d'*une même* feuille. En général, il suffit d'employer des plaques de 13 × 18 cm.; mais il est bon, en même temps, de faire en outre un essai sur une grande plaque. Les plaques de tôle seront, de préférence, enduites sur leurs deux faces, la moitié de chacune d'elles recevant une seule couche, et l'autre moitié recevant deux couches. Les plaques seront placées de façon à ne pas pouvoir changer de position sous l'action du vent, et à ce qu'aucune partie n'en soit abritée contre les actions atmosphériques. On les tournera de préférence vers le nord, de façon que l'un des côtés reçoive toujours et l'autre jamais l'action directe du soleil. On veillera aussi à ce que la face qui se trouve à l'ombre soit également peu exposée au vent ; on a pu constater, en effet, qu'en cas de séchage insuffisant par le vent, les phénomènes qui reposent sur l'action de l'humidité manifestent très rapidement leurs effets, et donnent souvent déjà, au bout de quelques semaines, un résultat complet.

Durant ces essais, il est nécessaire, si l'on veut que ces essais aient une valeur, de déterminer les principales conditions atmosphériques. En général, il suffira, chaque matin, de lire sur un thermomètre à maxima et minima les valeurs extrêmes indiquées. Pour mesurer l'état hygrométrique, on pourra se contenter d'un hygromètre à cheveu, à condition qu'il ne s'agisse pas d'un instrument de bazar, mais d'un

appareil de précision que l'on contrôlera de temps à autre par la méthode bien connue du thermomètre sec et du thermomètre humide. Les lectures seront faites trois fois par jour. Il est utile aussi de déterminer l'action du soleil, c'est-à-dire de la lumière. Cela peut se faire en enduisant une feuille de papier d'une matière colorante sensible à la lumière. On fixe une bande de ce papier au voisinage immédiat de la plaque en expérience, de préférence sur la plaque même, en la protégeant par une plaque de verre contre l'humidité. Dès qu'une bande de papier est complètement décolorée, on la remplace par une neuve, de sorte que le nombre de bandes décolorées, dans un temps déterminé, peut mesurer l'intensité de l'action lumineuse. Quant à la disposition du thermomètre, il faut encore noter qu'il ne doit pas être protégé contre le rayonnement direct, comme c'est le cas pour les déterminations météorologiques. Il ne s'agit pas de déterminer ici la température de l'air, mais la température que la chaleur rayonnée produit sur la plaque. Ce n'est pas, à la vérité, la température réelle de la couche que l'on mesure ; il faudrait, pour cela, un système compliqué de fils de résistance noyés dans la couche elle-même. Toutefois, les variations du thermomètre se rapprochent de celles de la température de la couche, tandis qu'en mesurant la température de l'air au moyen d'un thermomètre abrité, les variations observées sont beaucoup trop faibles. L'examen même de la couche doit porter d'abord sur l'aspect extérieur, en opérant non seulement à l'œil nu, mais aussi au microscope. Il suffira, en général, d'un examen superficiel toutes les quatre semaines et d'un examen approfondi toutes les huit semaines. Il est bon, en outre, d'essayer de temps en temps l'élasticité de la couche par la méthode décrite page 131, et de noter les diminutions d'élasticité.

Toutes les modifications observées seront traduites graphiquement.

Sous ces représentations graphiques on placera les courbes de variations des conditions atmosphériques, ainsi que, suivant les besoins, les signes conventionnels usuels ci-après : ○ = sans nuages, ● = couvert, ◐ = demi-couvert, etc... ; ●: = pluie, \* = neige, ●~~~~ = brouillard, ▲ = grêle, Δ = grésil, √ = orage, ↖ à ≡ = vent (la direction de la flèche indique la direction du vent, et les traits d'empennage son intensité).

Il faut remarquer que tout essai de résistance aux agents atmosphériques ne s'applique qu'aux conditions qui ont été réalisées pendant

cet essai ; en recommençant dans des conditions atmosphériques différentes, il ne serait pas impossible que l'on obtint des résultats différents.

### 3° Atmosphère artificielle.

Pour éliminer ce qu'il y a d'aléatoire dans les essais faits à l'air libre, l'Auteur a cherché à les réaliser dans une « atmosphère artificielle », dans un cylindre de verre comportant un système de large tuyauterie, de façon à ne présenter qu'un faible espace libre. A travers cette tuyauterie, on peut faire circuler des solutions froides ou chaudes, ce qui permet de réaliser dans l'enceinte la température désirée. En même temps, dans l'espace libre débouchent deux tubes amenant, l'un, de l'air complètement sec, et l'autre, de l'air saturé de vapeur d'eau. Ce dernier s'obtient en plongeant dans le cylindre un tube assez

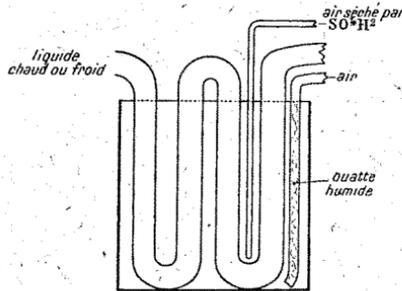


FIG. 17.

gros, rempli d'ouate humide, sur laquelle on fait passer de l'air déjà saturé par barbotage dans un flacon laveur contenant de l'eau. (Voir fig. 17). Par combinaison des courants d'air sec et humide, on peut réaliser l'état hygrométrique que l'on désire, et cela pour toute température. Il est toutefois recommandé de ne pas trop s'écarter des conditions pratiquement réalisables, c'est-à-dire de ne pas dépasser 50°C. Dans le sens opposé, la limite existe d'elle-même car, même avec un mélange réfrigérant à - 20°, il est difficile de maintenir pendant longtemps une moyenne de - 3° à - 5°. Les variations se réaliseront de préférence en passant d'un air chaud et saturé à un air froid et

saturé, on laisse régner une période de froid, puis on réchauffe et sèche, puis on rend de nouveau l'air humide, et on recommence le même cycle. Si c'est possible, l'appareil sera disposé de telle façon que l'un des côtés des plaques reçoive la lumière du soleil ; on mesurera alors l'action de celui-ci, comme précédemment, au moyen de bandes de papier colorées.

Cet appareil peut aussi être utilisé pour étudier l'action de certains gaz, par exemple l'acide sulfureux, dont on fera passer un courant réglé de façon à réaliser une teneur déterminée de l'air en  $\text{SO}_2$ . Dans ces essais, quand on veut avoir en même temps un état hygrométrique constant, on fera arriver le gaz après lui avoir fait traverser de l'acide sulfurique à une concentration déterminée.

## IX. - Essai des Laques.

---

On ne peut donner ici qu'un court aperçu des principales réactions de quelques-unes des couleurs les plus fréquemment employées et préparées à l'aide de colorants dérivés du goudron de houille. On trouvera des indications détaillées sur ce chapitre très difficile, exigeant un entraînement spécial et la connaissance des matières colorantes, dans l'ouvrage de GEORG ZERR, *Bestimmung von Teerfarbstoffen in Farblacken*, Librairie Union, Berlin.

Le meilleur procédé consiste à arroser une très petite quantité de matière avec quelques cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Les tables ci-après indiquent, pour un certain nombre de matières colorantes, les colorations que présente l'acide. Un deuxième essai sera exécuté en agitant la matière avec de l'alcool, et en déterminant la solubilité et l'intensité de la couleur de la solution. Ces résultats permettent presque toujours de restreindre le nombre des colorants à envisager. Ensuite, un peu de matière *légèrement humectée* d'eau est agitée avec de la lessive de soude à 40 %. La coloration du produit et du liquide après cette opération permettront souvent une conclusion.

Il est à peine besoin de dire que l'on devra s'assurer de l'exactitude des conclusions tirées, au moyen d'essais comparatifs exécutés sur des produits connus. De cette façon, si même on n'arrive pas à identifier exactement le type de la couleur, on pourra au moins déterminer à quelle espèce et à quelle classe elle appartient.

Dans le cas de mélanges, en saupoudrant la couleur sur une plaque de verre enduite d'acide, etc., on pourra reconnaître ses constituants. Il est important, dans cet essai, de n'employer que très peu de matière colorante, afin que les particules saupoudrées soient bien séparées et ne se recouvrent pas.

---

TABLE I. — *Table de solubilité des principales résines.*

Explication des signes : s = soluble ; t = totalement ; pq = presque ; pt = partiellement ; p = peu ; is = insoluble.  
Les chiffres indiquent les matières solubles pour cent.

	ALCOOL ÉTHYLIQUE	ALCOOL MÉTHYLIQUE	ALCOOL AMYLIQUE	ACÉTONE	BENZINE	ESSENCE de PÉTROLE	CHLOROFORME	SULFURE de CARBONE	ESSENCE de TÉRÉBENTHINE	ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE	SOLUTION D'HYDRATE DE CHLORAL à 80 %
Résine acaroïde . . .	pq ts(1)	"	s	is	pt s-is	pq is	pq-p s	p s	p s-is	p s	"
Benjoin . . . . .	pq t s	"	t s	t-pq t s	t-pq t s	pq s-pt s	pq t s	"	p-pt s	"	pt s
Succin fondu . . . .	p s-is	ps-is	s	pt s-s	s	s	s	pt s-s	s	p s	p s
Dammar de Sumatra .	50-70	< 60	< 80	< 65	env. 80	pt s	pq t s-t s	pq t s	pq-t s-t s	"	"
— autres . . . . .	70-80	50-80	> 85	env. 80	pq t s-t s	pt s-pq t s	—	pq s-t s	—	"	—
Élémt. . . . .	pt-pq t s	pt s	t s	t-pq t s	env. 75-95	—	pt s	pt-t s	pq s-t s	"	—
Colophane . . . . .	t s (2)	t s (2)	—	t s	t s	pq t s (3)	—	t s	t s	t s	t s
Copal Angola . . . .	env. 60-85	env. 30	pq t s	pq t s	pt s	p s	env. 40-60	"	p s	p-is	p s
— Brésil . . . . .	env. 75	env. 55	env. 80	env. 80	env. 35	—	env. 50	"	"	—	—
— Kauri . . . . .	env. 60-70	env. 50-70	pq t-t s	env. 60-90	pt s	pt s	env. 40-60	"	env. 25-40	—	"
— Congo . . . . .	p-pt-s	env. 30-50	80	pt s-pq t s	—	env. 40	env. 40-60	"	env. 25-40	—	"
— Manille mou. . . .	90-pq t s	80-pq t s	pq t s-t s	—	pt s-pq t s	env. 30-50	env. 50 et plus	"	env. 30-40	—	s
— — dur . . . . .	40-50 et plus	env. 20-60	—	—	—	env. 30-50	env. 50 et plus	"	env. 20-30	—	s
— Zauzibar. . . . .	env. 70-90	env. 15-30	env. 40	env. 25	pt s	pq is	p s	"	p s-pq is	—	pq is
— Sierra-Leone . . .	env. 40-60	env. 50	pq t s	> 60	—	env. 40-50	env. 50	"	env. 30	—	—
Mastic . . . . .	pt s	pt s	t s	pt chaud pq t s	t s	p s-pt s	t s	p s	pt s	"	p s
Sandaraque . . . . .	pq t-t s	—	pq t s-t s	pq t-t s	p-pt s	pt s	pt s	pq is-p s	pt s-pq t s	s	s
Gomme-laque . . . .	85-98	"	pq t s	50-80	10-20	pq is(2-6)	25-40	pq is	env. 10-15	s	pt s
Térébenthine ordinaire	t s	"	t s	—	t s	> 90	t s	pq t s	t s	s	s
— de pin. . . . .	"	s	—	s	—	pq t s	—	pt s-pq t s	—	s	s

(1) Sable, bois, etc... suivant la sorte, jusqu'à environ 15 %.  
(2) Surtout pour les sortes les plus claires de colophanes françaises, parfois seulement pt s.  
(3) Les sortes foncées contiennent plus d'insoluble (oxyacides d'après FAUJON. Acides résineux d'après ASCHAN).

TABLES

TABLE II. — *Caractéristiques des principales résines.*

	INDICE D'ACIDE		INDICE DE SAPONIFICATION		INDICE D'ÉTHÉR	
	Valeurs limites environ	Valeur la plus fréquente	Valeurs limites environ	Valeur la plus fréquente	Valeurs limites environ	Valeur la plus fréquente
Acaroïde rouge . . . . .	60-100	»	160-200	»	75-125	»
— jaune . . . . .	120-140	»	200-220	»	70-90	»
Succin fondu . . . . .	15-35	»	50-80	50-60	20-50	20-40
Dammar . . . . .	20-55	<35	30-60	»	9-17	»
Elémi . . . . .	18-55	20-30	25-75	30-65	5-45	10-20
Colophane . . . . .	140-185	<165	145-190	<175	5-35	<20
Copal Angola . . . . .	125-140	»	140-160	»	0-20	»
— Brésil . . . . .	Env. 120	»	Env. 140	»	Env. 20	»
— Kauri . . . . .	50-115	65-75	75-120	75-85	6-30	10-15
— Congo . . . . .	100-150	120-140	110-160	»	10-25	»
— Manille mou. . . . .	130-190	150-170	160-220	<190	40-100	60-80
— — dur . . . . .	110-150	»	130-180	<160	10-60	>90
— Zanzibar . . . . .	35-95	>60	60-100	75-90	10-25	»
— Sierra-Leone. . . . .	80-135	110-120	130-160	»	20-45	»
Mastie . . . . .	50-75	»	80-105	»	25-40	»
Sandaracqué . . . . .	95-160	130-150	145-185	165-185	30-55	»
Gomme laque . . . . .	40-70	55-65	185-225	190-210	135-140	150-170
Térébenthine ordinaire. . . . .	110-145	»	100-160	»	2-60	»
— de pin . . . . .	65-100	»	85-130	»	0-55	»

TABLE III. — *Caractéristiques de quelques huiles.*

	DENSITÉ D <sub>20</sub> /4°	INDICE DE RÉFRACTION n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	INDICE de saponification	INDICE d'IODE	INDICE d'azobromures
Huile de lin . . . . .	0,927-0,932	1,480-1,485	188-195	170-195	48-56
— — bois . . . . .	0,937-0,942	1,508-1,520	188-195	Baltique: jusq. 205	Baltique: jusq. 59
	le plus souv. 0,941	Généralem. >1,51		154-175	0
		Japonaise: 1,501-1,506		Général. >160	
— — soja . . . . .	0,921-0,926	1,470-1,478	a) = 188-194 b) = 204-212	a) 131-137 b) 107-130	Jusqu'à 7
— — périlla. . . . .	0,925-0,930	1,480-1,482	187-197	180-200	52-64
— — chanvre . . . . .	0,922-0,925	1,476-1,478	190-195	157-166	env. 20-25
— — pépins de raisin . . . . .	0,917-0,923	1,468-1,475	185-195 peut desc. à 175	120-134 peut desc. à 94	»
Huile de pavot. . . . .	0,921-0,924	Env. 1,475	189-198	140-160	0
— — noir . . . . .	0,922-0,924	Env. 1,477	188-197	143-152	Jusqu'à 4
— — soleil. . . . .	0,957-0,970	Env. 1,478	176-187	82-90	0

Les indices de neutralisation des acides gras N peuvent se calculer, d'après LUND, au moyen des indices de saponification des graisses, S :

$$\text{On a : } N = S + 0,000236 S^2$$

De même pour les indices d'iode I :  $I_{AC} = I_{GR} + 0,000236 I_{GR} \times S$

pour les densités (à 15°)  $D_{AC} = D_{GR} + 0,000112 S$

et pour les indices de réfraction (à 40°)  $n_{AC} = n_{GR} - n_{GR} \times 0,000051 S$

	DENSITÉ	CORRECTION DE DENS POUR 1°/0	INDICE	CORRECTION POUR 1 0,000	DISPERSION	POINT	COEFF. d'inflammation °C	de saponification (2)
	à 20°		DE RÉFRACTION à 20°		$n_D - n_C$ 0,0	D'ÉBULLITION °C		
Alcool éthylique 90-98 %.	0,833/816 (3)	»	1,36	»	040	78	12-18	1.220*
Éther ordinaire industriel .	0,72-0,73	»	1,356	»	»	env. 34-36	»	»
— — pur . . . . .	0,719	121	1,3566 (15°)	58	»	35	»	»
— acétique industriel . . .	0,87-0,89	»	env. 1,37	»	»	env. 75-85	»	env. 600-700
— — pur . . . . .	0,8986	123	1,3722	51	064	78	»	638
Formiate d'éthyle ind. . . .	0,90-0,93	»	env. 1,36	»	»	env. 55-65	»	700-750
— — pur . . . . .	0,9183	132	1,3595	54	»	55	»	758
Alcool amylique industriel .	0,80-0,815	»	env. 1,40-1,42	»	»	env. 100-145	env. 44	env. 580-650*
— — pur . . . . .	0,8104	08	1,4078	39	070	132	»	638*
Acétate d'amyle industriel .	0,86-0,875	»	1,385-1,415	»	»	env. 100-150	env. 25	env. 370-450
— — pur . . . . .	0,8725	10	1,4038	43	071	140	»	432
Formiate d'amyle industriel .	0,87-0,875	»	1,39-1,40	»	»	env. 100-125	»	env. 480-500
— — pur . . . . .	0,881 (15°)	»	1,395	49	080	116	»	484
Acétone industriel . . . . .	0,797-0,805	»	env. 1,36-1,38	»	»	env. 55-65	»	»
— — pur . . . . .	0,7922	115	1,3590	53	069	56	»	»
Huile d'acétone légère . . .	0,8-0,9	»	»	»	»	env. 70-130	»	env. jusq. 20
— — lourde . . . . .	0,9-1,2	»	»	»	»	env. 130-200	»	env. jusq. 30
Essence de pétrole légère .	env. 0,70-0,75	env. 08	env. 1,41-1,43	»	env. 07	<125	beaucoup < 20	»
	0,79-0,82	env. 08	env. 1,43-1,445	»	env. 08	120-140 à 180-200	<21	»
Benzine (1) pure . . . . .	0,8736	107	1,5014	65	166	80	»	»
Benzol I. . . . .	env. 0,87	»	env. 1,52	»	env. 170-175	120-160	env. 22-28	»
— II . . . . .	env. 0,89	»	env. 1,52	»	env. 175-180	135-180	env. 25-32	»
Alcool butylique . . . . .	env. 0,810	»	1,396	40	067	env. 105-120 (125°)	»	env. 750*
Décaline . . . . .	0,90-0,915	080	env. 1,507	»	env. 10	env. 185-195	»	»
Hexaline . . . . .	env. 0,95	»	env. 1,468	»	»	env. 155-165	env. 68	env. 560*
Acétate d'hexaline . . . . .	env. 0,965-970	»	env. 1,438(25°)	»	»	env. 165-175	env. 68	env. 390
Essences de térébenthine de bois :								
a) analogue à l'huile de pin . .	env. 0,86-0,88	»	env. 1,475-1,48	»	env. 11	env. 160-185 (190°)	40-45	»
b) — aux huiles lourdes . . .	env. 0,88-0,89	»	env. 1,48-1,49	»	env. 11	env. 175-200	env. 80 ou >	»
Huile de pin . . . . .	env. 0,86-0,88	»	env. 1,47-1,48	env. 45	env. 11	env. 160-180 (190°)	35-45	»
Alcool propylique . . . . .	0,787	08	env. 1,383	39	068	env. 80	env. 15	env. 930*
Essence de térébenthine .	0,862-0,875	085	1,471-1,475	47	env. 11	155-175	env. 32	»
Tétraline . . . . .	0,975-0,977	076	1,548 (15°)	»	env. 17	(75-85 % à 162°)	»	»
Tétrachlorure de carbone .	1,601 (15°)	193	1,461	»	096	env. 205-207	env. 78	»

(1) Voir aussi p. 73. — (2) Signe \* = Indice d'acétyle comme à la page 14. — (3) Voir table page 148.

TABLE V. — Essai à la dracorubine de DIÉTERICH (1).

(Dans un tube à essai plein du dissolvant, placer quatre bandes de papier réactif et laisser reposer douze heures. Retirer les papiers et les sécher.)

	COULEUR ET ASPECT DU LIQUIDE				ÉTAT DU PAPIER après séchage
	au bout d'UNE HEURE	AU BOUT DE DOUZE HEURES			
		par TRANSPARENCE	par réflexion	par réfraction	
Benzine. . . . .	Comme taluène, mais rouge foncé pur.	Comme 1.	Comme 1.	Comme 1.	Complètement incolore.
Toluène. . . . .	Plus foncé en toutes nuances, rouge sang, comme le xylol.	Comme 1.	Comme 1.	A peine une pointe jaunâtre.	Assez régulièrement incolore.
Xylène. . . . .	Assez régulièrement rouge.	Rouge sang foncé.	Rouge sang clair, un peu jaunâtre. Comme 2.	Comme 3.	Incolore, un peu ponctué.
Pétrole D = 0,845 Pétrole T. E. = 150 à 175° . . . . .	Sans changement  Incolore.	Orangé clair.  Faiblement jaune, rosé, transparent.	Incolore avec ménisque jaunâtre. Jaunâtre transparent.	Comme 2.  Rose, ménisque jaunâtre.	Rouge foncé.  Sans changement.
Éther. . . . .	Faible couleur rouge.	Rouge sang foncé encore translucide.	Jaunâtre transparent.	Comme 3.	Rouge brique.
Alcool (96 %).	Moitié inférieure rouge sang, sup. rouge cuivre.	Rouge noir opaque.	Après forte agitation. Rouge cerise, transparent.	Plus jaunâtre. Comme 3.	Rose pâle aux bord des bandes rouges.
Alcool amylique.	Fortement coloré la couleur est au fond.	Rouge noir opaque.	Rouge cerise typique.	Comme 3.	Rose pâle aux bord
Éther acétique.	Comme alcool amylique.	Rouge noir et opaque.	Comme 2.	Comme 2.	Plus clair qu'alcool amylique
Acétone. . . . .	Comme alcool amylique.	Un peu plus clair que l'éther acétique.	Comme alcool amylique.	Comme alcool amylique.	Entre alcool amylique et éther acétique.
Huile d'acétone . . . . .	Tiers inférieur rouge foncé, le reste rouge framboise.	Rouge foncé translucide.	Après forte agitation. Rouge cerise vif, translucide.	Comme 3.	Rose très clair, rouge brique terne au bord inférieur.
Acétate d'amyle . . . . .	Très infér. rouge foncé, le reste rouge clair (pointe de jaune).	Rouge noirâtre opaque.	Après forte agitation. Rouge cerise opaque.	Rouge foncé (pointe de jaune).	Moitié infér. rouge brique, supérieur rose clair.
Essence de térébenthine . . . . .	Régulièrement coloré en jaune faible.	Rouge cerise clair, translucide.	Jaune d'or.	Orangé clair.	Comme huile de pin bord supérieur un peu plus pâle.
Essence de térébenthine (autres cétaillons) . . . . .	Matière colorante concentrée vers le bas. Comme essence de térébenthine.	Rouge noirâtre terne opaque.	Rouge cerise vif transparent	Rouge vineux typique transparent.	Rouge brique foncé un peu marbré et plus foncé vers bord inférieur.
Huile de pin. . . . .			Jaune d'or avec pointe de rouge, surtout au ménisque. Jaune clair, ménisque rouge	Orangé clair.	Rouge brique, mo
50 essence lourde. 50 essence de térébenthine. . . . .	Régulièrement coloré en jaune pâle.	Orangé foncé transparent.		Comme 3.	Rouge brique, mo
70 essence de térébenthine . . . . .	Couche inférieure jaune pâle, le reste incolore.	Rouge clair transparent.	Jaune clair, ménisque rouge	Comme 3.	Rouge brique marbré, mou.
30 essence lourde. 75 essence de pétrole . . . . .	Incolore.	Jaune rosé faible, transparent.	Incolore avec faible ménisque jaune.	Rose, ménisque jaunâtre.	Un peu pâli.
25 essence de térébenthine . . . . .					
Tétrachlorure de carbone. . . . .	Régulièrement orangé.	Orangé foncé opaque.	Orangé clair translucide.	Comme 3.	Rouge brique, amoilli.

(1) Voir: D' FRANK et D' MARCKWALD, *Farben Zeitung*, 21<sup>e</sup> année, n° 26 (extrait). D'après SCHRAUTI la décaline se comporte comme une essence de pétrole et la tétraline comme le xylol.

TABLE VI. — Table pour l'analyse des vernis à l'huile (v. page 118, section X).

	RÉSINE	ACTION d'une SOLUTION ALCOOLIQUE d'acétate de plomb sur la solution alcoolique		FORME	POINT DE FUSION	IND. D'ACIDE	IND. de saponification	REMARQUES		
<i>A — Passant dans la solution de carbonate d'ammoniaque :</i>										
Acides {	Colophane.	α — abiétique . . .	Précip.	»	Crist.	150	176	245	Ensemble 4 %. On n'en tient généralement pas compte. On en tient peu compte.	
		β — abiétique . . .	»	Pas de précip	»	158	174	189		
— mancopalique . . .	Copal Manille.	»	»	»	Crist.	175	Env. 395	} Comme l'I. A.		
— mancopalénique . . .		Précip.	»	Amorphe	Env. 100	Env. 395				
— kaurique . . . . .	Copal Kauri.	»	»	»	Crist.	192	330	335		
<i>B. — Passant dans la solution de carbonate de soude :</i>										
Acide γ — abiétique . . .	Colophane.	Précip.	»	»	Crist.	150-160	182	185-190		
Acides {	Copal Manille.	α — mankopalol . . .	Précip.	»	Amorphe	85-90	325-330	} Comme l'I. A.		} Peu solubles dans l'éther de pétrole.
		β —	»	Non précip.	—					
Acides {	Copal Kauri.	α — Kaurol . . .	Précip.	»	—	Env. 80-85	285	} Comme l'I. A.		
		β — Kaurol . . .	»	Non précip.	—					
Acide Congo copalique . . .	Copal Congo.	Précip.	»	»	—	Env. 115	Env. 180	185-190		
<i>C. — Passant dans la lessive de potasse :</i>										
Acides {	Copal Kauri.	α — Kaurinol . . .	Précip.	»	—	Env. 125	} Env. 180-190	} Env. 200	} Part. sol. dans benzine. Presq. insol. dans benzine. Insol. dans éther de pétrole.	
		β — Kaurinol . . .	»	Non précip.	—	Env. 85				
Acide Trachylol . . . . .	Copal Zanzibar.	Précip.	»	»	—	} Env. 165	} " " " " " "			
— Isotrachylol . . . . .		»	Non précip.	—						
— Dammarol . . . . .	Dammar.	»	Non précip.	»	Crist.	»	»	»		

TABLES

147

TABLE VII. — *Richesse en alcool.*

D15/15	% EN POIDS	% en VOLUME	ALCOOL dans 100cc en gr.	D15/15	% EN POIDS	% en VOLUME	ALCOOL dans 100cc en gr.	D 15/15	% EN POIDS	% en VOLUME	ALCOOL dans 100cc en gr.
0,998	1,06	1,34	1,06	0,928	15,69	53,39	42,38	0,858	76,12	82,23	65,25
6	2,17	2,72	2,16	6	46,63	54,36	43,14	6	76,94	82,92	65,81
4	3,31	4,14	3,20	4	47,55	55,32	43,90	4	77,76	83,61	66,36
2	4,51	5,63	4,47	2	48,47	56,27	44,65	2	78,58	84,30	66,90
0,990	5,76	7,18	5,70	0,920	49,39	57,21	45,40	0,850	79,40	84,97	67,43
0,998	7,08	8,81	6,99	0,918	50,29	58,13	46,13	0,848	80,21	85,64	67,69
6	8,48	10,42	8,35	6	51,20	59,05	46,86	6	81,02	86,30	68,49
4	9,94	12,32	9,78	4	52,09	59,95	47,57	4	81,83	86,95	69,00
2	11,48	14,20	11,27	2	52,99	60,84	48,28	2	82,63	87,60	69,52
0,980	13,08	16,14	12,81	0,910	53,88	61,73	48,99	0,840	83,43	88,23	70,02
0,978	14,73	18,14	14,39	0,908	54,76	62,61	49,68	0,838	84,22	88,86	70,52
6	16,40	20,15	15,99	6	55,65	63,47	50,37	6	85,01	89,48	71,01
4	18,07	22,16	17,58	4	56,52	64,34	51,06	4	85,80	90,09	71,50
2	19,71	24,12	19,14	2	57,40	65,19	51,73	2	86,58	90,70	71,97
0,970	21,32	26,03	20,66	0,900	58,27	66,03	52,40	0,830	87,35	91,29	72,44
0,968	22,87	27,87	22,12	0,898	59,15	66,87	53,07	0,828	88,12	91,87	72,90
6	24,37	29,64	23,52	6	60,02	67,70	53,73	6	88,88	92,44	73,36
4	25,81	31,32	24,85	4	60,88	68,53	54,38	4	89,64	93,00	73,80
2	27,19	32,93	26,13	2	61,75	69,34	55,03	2	90,39	93,55	74,24
0,960	28,52	34,47	27,36	0,890	62,61	70,16	55,67	0,820	91,13	94,09	74,66
0,958	29,81	35,95	28,35	0,888	63,47	70,96	56,31	0,818	91,87	94,61	75,08
6	31,05	37,37	29,66	6	64,33	71,76	56,94	6	92,59	95,13	75,49
4	32,25	38,74	30,74	4	65,18	72,55	57,57	4	93,31	95,63	75,89
2	33,42	40,06	31,79	2	66,04	73,33	58,19	2	94,03	96,13	76,29
0,950	34,56	41,33	32,80	0,880	66,89	74,11	58,81	0,810	94,73	96,61	76,67
0,948	35,66	42,57	33,78	0,878	67,74	74,88	59,42	0,808	95,43	97,08	77,04
6	36,75	43,77	34,73	6	68,58	75,64	60,03	6	96,11	97,54	77,40
4	37,80	44,93	35,66	4	69,43	76,40	60,63	4	96,79	97,99	77,76
2	38,84	46,07	36,56	2	70,27	77,15	61,23	2	97,47	98,42	78,10
0,940	39,86	47,18	37,44	0,870	71,12	77,90	61,82	0,800	98,13	98,84	78,44
0,938	40,87	48,26	38,30	0,868	71,95	78,64	62,40	0,798	98,79	99,26	78,77
6	41,85	49,33	39,14	6	72,79	79,37	62,98	6	99,44	99,66	79,08
4	42,83	50,37	39,97	4	73,63	80,09	63,56	0,79425	100,00	100,00	79,36
2	43,79	51,39	40,78	2	74,46	80,81	64,13				
0,930	44,75	52,39	41,58	0,860	75,29	81,52	64,69				

TABLE VIII. — *Correction des thermomètres.*

1° Longueur du degré voisine de 1 mm.  
Différence entre la température lue et la température de la pièce.

		60	80	100	120	140	160	180	200	220
		Longueur en degrés de la colonne située hors de l'appareil.	10	0,00	0,01	0,04	0,07	0,10	0,13	0,17
	20	0,05	0,12	0,19	0,25	0,28	0,32	0,40	0,49	0,54
	40	0,22	0,35	0,48	0,60	0,67	0,77	0,92	1,08	1,20
	60		0,60	0,79	0,99	1,11	1,23	1,46	1,70	1,87
	80		0,87	1,15	1,38	1,53	1,70	1,98	2,29	2,54
	100		1,12	1,47	1,82	2,03	2,20	2,55	2,92	3,24
	150					3,17	3,55	4,07	4,58	5,06
	200							5,68	6,34	6,98

2° Longueur du degré voisine de 4 mm.

		20	30	40	50	60	70	80
		Longueur en degrés de la colonne située hors de l'appareil.	10	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06
	20	0,11	0,12	0,13	0,15	0,17	0,19	0,22
	30	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27	0,31	0,35
	40	0,25	0,28	0,31	0,35	0,39	0,43	0,48
	50		0,36	0,40	0,44	0,48	0,53	0,61
	60		0,45	0,51	0,55	0,60	0,66	0,73
	70					0,69	0,75	0,87
	80					0,76	0,87	1,00
	90						0,99	1,13
	100						1,10	1,26

TABLE IX. — *Correspondance des degrés du butyroréfractomètre (BR).  
avec les indices de réfraction (N).*

BR	N	BR	N	BR	N
0	1,4220	35	1,4488	70	1,4723
5	1,4260	40	1,4524	75	1,4754
10	1,4300	45	1,4559	80	1,4783
15	1,4339	50	1,4593	85	1,4812
20	1,4377	55	1,4626	90	1,4840
25	1,4415	60	1,4659	95	1,4868
30	1,4452	65	1,4691	100	1,4895

TABLE X. — Correspondance des densités relatives  $D_{10}^{10}$  avec les densités  $D_{10}^{40}$

$$D_{10}^{10} = r \times D_{10}^{40}$$

t	0°	4°	12°5	15°	17°5	20°	25°
Log r	0,9999426	1,0000060	0,9997680	0,9996203	0,9994407	0,9994012	0,998726

TABLE XI. — Poids atomiques et moléculaires.

Aluminium . . . . .	Al	27-1	Manganèse . . . . .	Mn	55-0
Alumine hydratée	Al <sup>2</sup> (OH) <sup>6</sup>	156-2	Manganèse (oxyde hydraté)	Mn <sup>2</sup> O <sup>2</sup> (OH) <sup>2</sup>	176-0
Alumine anhydre.	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	102-2	Manganèse (carbonate).	MnCO <sup>3</sup>	115-0
Baryum. . . . .	Br	137-4	Manganèse (oxyde salin).	Mn <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	229-0
— (sulfate de).	Ba SO <sup>4</sup>	233-5	Manganèse (peroxyde).	MnO <sup>2</sup>	97-0
Brome . . . . .	Br	80-0	Mercure. . . . .	Hg	200-3
Calcium. . . . .	Ca	40-0	Oxygène . . . . .	O	16-0
— (oxyde hydraté).	Ca(OH) <sup>2</sup>	74-0	Plomb . . . . .	Pb	207-2
Calcium (carbonate de).	CaCO <sup>3</sup>	100-0	Plomb (carbonate)	PbCO <sup>3</sup>	267-2
Calcium (oxyde de).	CaO	56-0	Plomb (carbonate basique).	2 PbCO <sup>3</sup> , Pb(OH) <sup>2</sup>	774-7
Calcium (sulfate de)	CaSO <sup>4</sup> , 2 aq	172-1	Plomb (chromate)	Pb CrO <sup>4</sup>	323-0
Carbone . . . . .	C	12-0	— (oxyde).	PbO	222-9
Carbonique (anhydride)	CO <sup>2</sup>	44-0	— (sulfate)	PbSO <sup>4</sup>	303-0
Chlore . . . . .	Cl	35-5	— (sulfate basique).	PbSO <sup>4</sup> , PbO	523-9
Cobalt . . . . .	Co	59-0	Plomb (peroxyde)	Pb <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	238-9
Cobalt (acétate anhydre)	Co(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	177-0	— (minium).	Pb <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	684-7
Cobalt (acétate crist.)	Co(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> + 4 aq.	240-0	Potassium.	K	39-1
Cobalt (carbonate)	CoCO <sup>3</sup>	119-0	Potassium (bichromate).	K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	294-5
Cobalt (oxyde hydraté)	Co <sup>2</sup> (OH) <sup>6</sup>	220-1	Potassium (bromate).	K <sup>2</sup> BrO <sup>3</sup>	167-1
Cobalt (oxyde).	Co <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	166-0	Potassium (oxyde hydraté)	KOH	56-1
Chrome . . . . .	Cr	52-1	Potassium (carbonate).	K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	138-3
Chrome (oxyde hydraté)	Cr <sup>2</sup> (OH) <sup>6</sup>	206-2	Potassium (cobaltimitrite)	6 KAzo <sup>2</sup> CO <sup>2</sup> (AzO <sup>2</sup> ) <sup>6</sup>	903-4
Chrome (oxyde)	Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	152-2	Potassium (permanganate).	KMnO <sup>4</sup>	158-2
Cuivre	Cu	63-6	Silicium. . . . .	Si	28-4
Cuivre (protoxyde de).	Cu <sup>2</sup> O	143-2	Sodium. . . . .	Na	23-0
Cuivre (oxyde de)	CuO	79-6	Sodium (oxyde hydraté)	NaOH	40-0
Fer. . . . .	Fe	55-8	Sodium (carbonate).	Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	106-0
Fer (sesquioxyde hydraté)	Fe <sup>2</sup> (OH) <sup>6</sup>	214-1	Soufre . . . . .	S	32-0
Fer (sesquioxyde)	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	159-6	Zinc . . . . .	Zn	65-4
Iode . . . . .	I	126-9	— (chromate).	ZnCrO <sup>4</sup>	181-4
Magnésium . . . . .	Mg	24-3	— (oxyde).	ZnO	81-4
Magnésium (oxyde)	MgO	40-3	— (sulfure).	ZnS	97,4
Magnésium (chlorure)	MgCl <sup>2</sup>	95-2			
Magnésium (pyrophosphate)	Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	222-0			

TABLE XII. — Réactions de quelques matières colorantes.

AVEC SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> CONCENTRÉ	AVEC alcool(1)	AVEC SOUDE à 40°B	NOM	REMARQUES
<i>Couleurs jaunes.</i>				
Jaune citron. . . . .	++	»	Pigment jaune de chrome.	
— paille. . . . .	++	Brunâtre.	Jaune naphтол.	
Ocre. . . . .	+++	Ocre.	Auramine.	
Orangé brunâtre.	+	Rougeâtre.	Jaune de quinoléine.	
—	++	»	Lackorange.	
Rose jaunâtre. . . . .	t. p. s.	»	Pigmentchlorin.	
—	+	Jaune clair, liquide vert.	Jaune d'astazine.	
Rouge carmin. . . . .	++	Rouge carmin.	Orangé II.	
—	++	Rouge brunâtre.	Mandarine.	
—	++	Rouge brun foncé.	Pigment orange.	
—	++	Brun rouge.	Rouge permanent.	
Rouge ponceau	++	Rouge écarlate.	Orangé brillant.	
Rouge cerise. . . . .	+	Brun rouge.	Jaune à mordant ou à papier.	
Rouge bleuâtre	++	Rougeâtre.	Autolorange.	
Bleu foncé. . . . .	+++	Plus clair.	Jaune de métanile	
<i>Couleurs rouges.</i>				
Jaune citron clair	++	Brun.	Eosine jaunâtre.	Fluorescence verte.
— d'or. . . . .	++	Brun rouge foncé.	Eosine bleuâtre.	
—	t. p. s.	—	Erythrosine.	
— brunâtre. . . . .	++	Bleu foncé.	Phloxine.	Forte fluorescence
—	+++	»	Nouvelle fuchsine 0	Noir avec SnCl <sup>2</sup> + HCl.
Orangé brunâtre.	+	Violet rouge.	Rose bengale.	
Brun jaune. . . . .	+++	Brun rouge.	Rubine B.	Gris rouge avec SnCl <sup>2</sup> + HCl.
—	+++	Brun.	Fuchsine.	Brun rouge avec SnCl <sup>2</sup> + HCl.
Rouge brunâtre. . . . .	++	Rouge brun.	Ponceau brillant.	
— brun. . . . .	++	Rouge écarlate.	»	
Écarlate brunâtre	t. p. s.	Décomposé.	»	
Rouge ponceau	++	Brunâtre.	Écarlate G. R. L.	
— écarlate. . . . .	++	»	Ponceau G. R. L.	
—	t. p. s.	»	Ponceau R. L.	
—	0	Rouge brique.	Rouge d'astazine.	
— carmin. . . . .	t. p. s.	»	Ponceau 2 R. L.	
—	t. p. s.	»	Ponceau 3 R. L.	
—	++	»	Br. Lackrot.	
— cerise. . . . .	++	Brunâtre.	Pigmentrot, Autolorot. B. G. H.	
Cramoisi. . . . .	t. p. s.	Part. décomposé.	Carmin brillant L.	

(1) + = peu soluble, ++ = assez soluble, +++ = très soluble, 0 = insoluble.

AVEC SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> CONCENTRÉ	AVEC alcool(4)	AVEC SOUDE à 40°B	NOM	REMARQUES
Cramoisi . . . . .	++	Brun rouge.	Crocéine brillante.	Très soluble dans acide acétique.
— . . . . .	++	»	Pigment purpur.	
— . . . . .	++	»	Rouge permanent.	
Violet rouge. . . . .	++	Noir bleu.	Lackrot.	
— — . . . . .	++	»	Litholrot.	
— bleuâtre. . . . .	+	Décomposé.	Ponceau 5 R.	
— — . . . . .	++	»	Autolrot R. L. P.	
— rougeâtre . . . . .	++	»	Pigment bordeaux.	
Bleu . . . . .	t. p. s.	Brunâtre.	Rouge solide B. N.	
— . . . . .	t. p. s.	Violet bleuâtre.	Amaranthe B.	
— . . . . .	+	»	Helioechtrot.	
— . . . . .	++	Couleur framboise.	Héliopurpurine 10 B. L.	
Noir bleu. . . . .	+++	Entièrement décomposé.	Rouge solide A. V.	
Vert bleuâtre . . . . .	++	Brun.	Safranine.	
— — . . . . .	++	Violet noirâtre.	Ponceau solide.	
<i>Couleurs violettes.</i>				
Jaune d'or . . . . .	+++	Brun.	Violet de méthyle.	Noir vert avec SnCl <sup>2</sup> + HCl.
Brun jaune . . . . .	++	Gris rougeâtre.	Violet de formyle.	
Rouge brun. . . . .	+	Vif.	Violet acide.	
Orangé brunâtre. . . . .	+	Gris rougeâtre.	Violet Guinée.	
Rouge carmin. . . . .	+	Rouge carmin.	Laque violette.	
Vert bleuâtre . . . . .	+	Part. décomp. rés. rouge brun.	Violet de rhoduline	
— — . . . . .	+++	Brun rouge.	Violet de méthylène.	
Bleu verdâtre . . . . .	+	Rouge bordeaux.	Hélioviolet Rh.	
— — . . . . .	++	Brun.	Benzo-echt violet R.	
<i>Couleurs bleues.</i>				
Décoloré . . . . .	t. p. s.	Brunâtre.	Nouveau bleu patenté.	
— . . . . .	+	Décoloré.	Bleu Neptune.	
— . . . . .	++	Plus mat.	Bleu patenté.	
Jaune verdâtre . . . . .	t. p. s.	Violet rouge.	Helio-echtbleu.	
— — . . . . .	+	Décoloré.	Lackbléu C. B. (Cas.)	
— d'or . . . . .	++	Brun rougeâtre.	Bleu turquoise G.	
Orangé brunâtre . . . . .	++	Part. décomp.	Bleu turquoise B.B.	
— — . . . . .	t. p. s.	Rouge brun.	Bleu Victoria pur.	
Brun jaunâtre . . . . .	+++	Décoloré.	Bleu pour laine.	
— — . . . . .	0	Plus foncé.	Bleu coton.	
Rouge brun. . . . .	t. p. s.	Part. décomp.	Bleu Victoria B.	
— — . . . . .	t. p. s.	Brun rouge.	Nouveau bleu de méthylène G. G.	

AVEC SO <sup>4</sup> H <sup>-</sup> CONCENTRÉ	AVEC alcool(1)	AVEC SOUDE à 40°B	NOM	REMARQUES
Rouge brun . . .	+	Rouge brun, déc.	Bleu opale M. L.	
— — . . .	+	Part. décomp. rouge brique.	Bleu pur O	
— — . . .	++	Brun rouge.	Laque bleue I (B. A. S. F.)	
— — . . .	+++	Rouge à rouge brun.	Bleu alcalin.	
— — . . .	+++	Violet rouge.	Bleu à l'eau 3 R.	
Bleu verdâtre . .	0	—	Bleu dianile.	
Vert jaunâtre . .	++	Noir verdâtre.	Bleu de méthylène	
<i>Couleurs vertes.</i>				
Jaune citron . . .	+++	Décoloré.	Vert brillant.	
— d'or . . .	+++	—	Vert malachite.	
Orangé brunâtre .	0	Plus brun.	Vert acide D.	
— — . . .	0	Entier. décomposé.	Vert naphтол.	Très sol. dans acide acétique.
— — . . .	0	Plus mat, plus bleu	Vert lumière (B. A. S. F.)	
— — . . .	t. p. s.	Plus bleuâtre.	Vert bleu S.	
— — . . .	++	Plus brun.	Vert acide B.	
— — . . .	++	Brunâtre.	Vert acide brillant.	
Jaune . . . . .	+	Vert bleuâtre sale.	Vert Neptune.	
— . . . . .	+	Violet rouge.	Vert solide bleuâtre.	
— . . . . .	+	Plus clair.	Laque verte.	
— . . . . .	++	»	Vert Guinée.	
Noirâtre rou geâtre . . . . .	0	Noir bleu.	Benzogrün.	
Noir bleu . . . .	t. p. s.	Liq. vert noirâtre, violet pâle.	Benzodunkelgrun.	

## APPENDICE

Recherche de l'alcool méthylique, d'après AUTHENRIETH (*Arch. Pharm.*, 1920, p. 1.).

Pour enrichir en alcool méthylique, on distille d'abord 10 % du liquide examiné. On étend à 10 cm<sup>3</sup>, ajoute 15 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 10 % et chauffe à 42-43° dans un flacon bouché à l'émeri.

On ajoute ensuite du chlorure de benzoyle *p*-bromé (2 gr. par décigramme d'alcool méthylique présumé). On agite avec soin le mélange environ cinq minutes. Si la réaction n'est pas demeurée alcaline, on ajoute encore 3 à 5 cm<sup>3</sup> de soude et continue à agiter.

L'éther méthylique qui se sépare est recristallisé dans l'alcool dilué. On l'identifie par son point de fusion (78-79°) et son odeur anisée. Pour le dosage, voir MEYERFELD, *Chemiker Zeitung*, 1913, p. 649.

## Table des Noms d'Auteurs

---

Authenrieth, 20, 153.	Hellige, 20.	Rosumoff, 66.
Bandlow, 52, 129.	Herzfeld, 76, 78, 80.	Salvaterra, 77, 80.
Bauer, 7.	Hirschsohn, 23, 28.	Sanders, 30, 110.
Bohrisch, 30.	Holde, 9, 15, 17.	Sarnow, 7.
Buchner, 46.	Hönig, 16.	Schmidt, 104.
Carius, 101.	Hübl, 14, 47.	Scholze, 53, 63.
Carnot, 88.	Illhiney, 54.	Schumann, 60.
Clemen, 134.	Ingle, 27.	Spilker, 9.
Clementz, 135.	Irineu, 5.	Spitz, 17.
Davidsohn, 17.	Knauth, 128.	Tauss, 78.
Dorn, 64, 97.	Krämer, 7, 9.	Tschirch, 27, 110.
Eibner, 49, 50, 53, 57.	Krieger, 76.	Twichell, 58.
Engler, 9, 70, 71, 74.	Langmuir, 32, 33.	Ubbelohde, 7, 9.
Erban, 104.	Lieb, 109.	Ware, 60.
Fahrion, 14.	Loebell, 39.	Weidinger, 128.
Fischer, 4.	Marcusson, 6, 18, 40, 44, 46, 72, 76, 103.	Winterfeld, 76.
Graefe, 39, 119.	Meyerfeld, 101, 153.	Wijs, 14, 35.
Hanus, 14.	Nagel, 108.	Wolff, 5, 13, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 36, 38, 43, 55, 56, 64, 67, 75, 93, 97, 101, 117, 122, 135.
Harries, 108.	Parry, 31.	Zinke, 109.
	Piest, 75.	

---

# Table Alphabétique des Matières

	Pages.		Pages.
<b>A</b>		Alcool . . . . .	65, 146
Abiétique (Acide) . . . . .	147	— amylique. . . . .	66, 145, 146
Acaroïde . . . . .	29, 108	— butylique. . . . .	67, 145
— (Analyse des). . . . .	108	— éthylique. . . . .	145
— jaune . . . . .	144	— insolubles. . . . .	102
— rouge . . . . .	144	— méthylique. . . . .	65
Acétate d'amyle. . . . .	18, 67, 145, 146	— — (Recherche	
— de cellulose (Recherche		— de l') . . . . .	153
— de l') . . . . .	123	— propylique . . . . .	67, 145
— d'éthyle. . . . .	70	— (Table des richesses en)	148
— d'héxaline. . . . .	145	Aleuritique (Acide) . . . . .	108
Acétone . . . . .	67, 145, 146	Amaranthe . . . . .	152
— (Succédanés de l') . . . . .	70	Ammoniaque (Réaction sur le	
Acétyle (Indice d'). . . . .	13	copal) . . . . .	107
Acide abiétique . . . . .	147	Amyrine . . . . .	31
— aleuritique . . . . .	108	Appareil de Ritz. . . . .	133
— de la colophane. . . . .	112	Asphaltes. . . . .	21, 42
— Congo copalique. . . . .	147	— naturels. . . . .	38
— Dammarol . . . . .	147	Atmosphère artificielle. . . . .	139
— éléostéarique. . . . .	58	Auramine. . . . .	151
— formique (Recherche de		Autolorange. . . . .	151
l') . . . . .	102	Autolrot . . . . .	151, 152
— gras . . . . .	47, 115		
— d'huile de bois. . . . .	60, 115	<b>B</b>	
— (Séparation des). . . . .	58	Benjoin . . . . .	29, 109, 143
(Indice d') . . . . .	11	Benzène . . . . .	71
— isotrachylol . . . . .	147	Benzine. . . . .	66, 73, 145, 146
— kaurol . . . . .	147	— (Dosage de la). . . . .	76
— kaurinol . . . . .	147	— (Durée d'évaporation	
— mancopalénique . . . . .	147	de la) . . . . .	100
— mancopalique . . . . .	147	Benzoechtviolet . . . . .	152
— palmitique . . . . .	45	Benzogrün . . . . .	153
— paracoumarique . . . . .	108	Benzol. . . . .	73, 145
— résineux (Séparation des)	58	— brut . . . . .	73
— stéarique . . . . .	45	— (Degré de raffinage du)	74
— sulfurique combiné. . . . .	44	— (Dosage du) . . . . .	73
— — libre. . . . .	43	— pour couleurs . . . . .	73
— — dans la résine		— pour dissolution . . . . .	73
de coumarone. . . . .	43	— (Raffinage des). . . . .	74
— trachylol . . . . .	147	Benzol lourd . . . . .	73



	Pages.		Pages.
Densités (Détermination des) . . . . .	1	Essences de térébenthine de	
Dispersion . . . . .	3	bois . . . . .	79, 145
Dissolvants . . . . .	65	— de térébenthine de	
— (Table des princi-		bois aux huiles	
paux) . . . . .	145	lourdes . . . . .	145
— des vernis . . . . .	96	— de térébenthine de	
— du vernis Zapon . . . . .	121	bois aux huiles de pin	145
Distillation (Méthodes de) . . . . .	6	— à vernis . . . . .	99
Dosage de la chaux . . . . .	84	Éther . . . . .	65, 146
— du chrome . . . . .	83	— acétique . . . . .	70, 145, 146
— du cobalt . . . . .	87	— insolubles . . . . .	102
— colorimétriques . . . . .	19	— ordinaire . . . . .	145
— de l'eau dans les huiles . . . . .	18	— résineux . . . . .	22
— de l'eau dans les résines . . . . .	18	Évaporation (Durée d') . . . . .	100
— du fer . . . . .	84	— — du benzol . . . . .	100
— du manganèse . . . . .	85		
— du phénol dans le benzol . . . . .	74	<b>F</b>	
— du plomb . . . . .	82	Fehling (Essai de) . . . . .	45
— du zinc . . . . .	88	Fer (Dosage du) . . . . .	84
Dracorubine (Essai à la) . . . . .	79, 146	Ferrocyanure . . . . .	93
Dureté de la couche de peinture . . . . .	134	Formiate d'amyle . . . . .	145
<b>E</b>		— d'éthyle . . . . .	145
Eau (Dosage dans les huiles) . . . . .	18	Formique (Acide) . . . . .	102
— (Dosage dans les résines) . . . . .	18	Formolite . . . . .	44
Écarlate . . . . .	151	Fractionnement . . . . .	11
Éclat de la couche de peinture . . . . .	130	Frottement de la couche de	
Élasticité de la couche de peinture . . . . .	131	peinture . . . . .	132
Elémi . . . . .	30, 143, 144	Fuchsine . . . . .	151
— (Recherche dans les vernis) . . . . .	110		
Eleostéarique (Acide) . . . . .	58	<b>G</b>	
Engler (Appareils d') . . . . .	9	Gomme-laqué . . . . .	31, 108, 143, 144
Eosine . . . . .	151	— (Recherche dans	
Épauissement des huiles cuites . . . . .	59	les vernis) . . . . .	105
Erythrosine . . . . .	151	— blanchie (Analyse	
Esprit de bois . . . . .	69	de la) . . . . .	36
Essais d'huile en peinture . . . . .	53	Gras (Acide) . . . . .	47, 115
Essais des laques . . . . .	141	— (Vernis) . . . . .	12, 55
— technique des peintures . . . . .	53, 127, 137		
Essences de pétrole . . . . .	66, 145	<b>H</b>	
— — (Dosage de l') . . . . .	71	Héliocetblau . . . . .	152
— de térébenthine . . . . .	66, 146	Héliocetrot . . . . .	152
— — (Durée		Héliopurpurine . . . . .	152
d'évaporation de l') . . . . .	100	Hélioviolet . . . . .	152

	Pages.		Pages.
Hexabromure (Indice d') . . . . .	47		
— (Rendement de) . . . . .	48		
Héxaline . . . . .	145		
Hönig (Méthode de) . . . . .	16		
Huiles (Analyse des) . . . . .	144		
Huile d'acétone . . . . .	68, 145, 146		
Huile de bois . . . . .	54, 144		
— (caractéristiques des) . . . . .	144		
— de chanvre . . . . .	144		
— cuites . . . . .	59		
— (Dosage de l'eau dans les)	18		
— (Essais en peinture des) . . . . .	53		
— du fusil . . . . .	66		
— de lin . . . . .	47, 144		
— — (Constantes des) . . . . .	144		
— — (Essais pratiques des) . . . . .	48		
— — (Essais de pureté des) . . . . .	47		
— — pour vernis . . . . .	49		
— de noix . . . . .	144		
— de pavot . . . . .	144		
— de pépin . . . . .	144		
— de périela . . . . .	144		
— de pin . . . . .	79, 145, 146		
— — (Analyse des) . . . . .	79		
— — (Résidu d'évaporation des) . . . . .	78		
— — dans la térébenthine . . . . .	78		
— de poisson (Octobromure d') . . . . .	48		
— de raisin . . . . .	144		
— de soja . . . . .	144		
— de soleil . . . . .	144		
Hydrocarbures chlorés . . . . .	80		
<b>I</b>			
Illhney (Essais d') . . . . .	54		
Indices de réfraction . . . . .	2, 149		
Insonnifiables (Substances) . . . . .	15		
— dans les vernis . . . . .	119		
Intempéries (Essais des peintures aux) . . . . .	135		
Iode (Indice d') . . . . .	14		
Isotrachylol (Acide) . . . . .	147		
		<b>J</b>	
		Jaune d'astazine . . . . .	151
		— de métanile . . . . .	151
		— à mordant . . . . .	151
		— naphтол . . . . .	151
		— à papier . . . . .	151
		— de quinoléine . . . . .	151
		<b>K</b>	
		Kaurol (Acide) . . . . .	147
		Kaurinol (Acide) . . . . .	147
		<b>L</b>	
		Langmuir (Essais de) . . . . .	33
		Laque bleue . . . . .	152, 153
		— (Essais des) . . . . .	141
		— rouge . . . . .	151, 152
		— violette . . . . .	152
		Limpidité de la peinture . . . . .	128
		Litholrot . . . . .	152
		Lithopone (Analyse du) . . . . .	93
		<b>M</b>	
		Mancopalénique (Acide) . . . . .	147
		Mancopaliqne (Acide) . . . . .	147
		Mandarine . . . . .	151
		Manganèse (Dosage du) . . . . .	85
		Mareusson (Méthode de) . . . . .	18
		Mastic . . . . .	30, 143, 144
		Matières colorantes (Réactions des) . . . . .	151
		Mélanges (Séparation des) . . . . .	10
		Méthylène . . . . .	69
		Méthyléthylcétone . . . . .	69
		Minium de plomb . . . . .	90
		<b>N</b>	
		Nitrocellulose (Recherche dans le vernis Zapon) . . . . .	122
		Nouveau bleu méthylène . . . . .	152
		— — patenté . . . . .	152
		Nouvelle fuchsine . . . . .	151

	Pages.		Pages.
<b>O</b>			
Ocre . . . . .	92	Pigment rouge . . . . .	151
Octobromure d'huile de poisson . . . . .	48	Plomb (Dosage du) . . . . .	82
Opacité de la couche de peinture . . . . .	130	Poids atomiques . . . . .	150
Opacité des couleurs . . . . .	128	— moléculaires . . . . .	150
Orangé brillant . . . . .	151	Point de fusion . . . . .	6
Orangé II. . . . .	151	— — de la pellicule . . . . .	53
Oxyacide gras . . . . .	115	— de goutte . . . . .	6, 7
— résineux . . . . .	116	— de précipitation . . . . .	106
Oxyde de fer . . . . .	86	— de ramollissement . . . . .	7
— de plomb . . . . .	90	Poli de la couche de peinture . . . . .	130
— de zinc . . . . .	94	Ponceau . . . . .	151, 152
— — dans le lithopone . . . . .	93	— brillant . . . . .	151
		— solide . . . . .	152
<b>P</b>			
Palmitique (Acide) . . . . .	45	Potasse . . . . .	58
Paracoumarique (Acide) . . . . .	108	Précipitatif (Point de) . . . . .	106
Paraffine . . . . .	45	Protection des peintures contre la rouille . . . . .	135
Peintures (Application des) . . . . .	129	Pyridine . . . . .	65
— (Consistance des) . . . . .	128		
— (Couleur des) . . . . .	128	<b>R</b>	
— en elle-même . . . . .	128	Ramollissement (Point de) . . . . .	7
— (Essais techniques des) . . . . .	53, 127, 137	Réactions des matières colorantes . . . . .	151
— (Facilités d'emploi des) . . . . .	129	Réfraction (Indice de) . . . . .	2, 149
— (Frottement des) . . . . .	132	Résidu d'évaporation de l'huile de pin . . . . .	78
— (Limpidité des) . . . . .	128	Résidu d'évaporation de la térébenthine . . . . .	78
— (Propriétés de la couche de) . . . . .	130	Résines . . . . .	12, 21, 147
— (Protection contre la rouille) . . . . .	135	— acaroides . . . . .	143
— (Séchage des) . . . . .	129	— artificielles . . . . .	44
Pellicule (Point de fusion de la) . . . . .	53	— (Caractéristiques des principales) . . . . .	143, 144
Pétrole (Durée d'évaporation du) . . . . .	100	— de coumarone . . . . .	43
— (Essences de) . . . . .	66, 71, 145	— (Dosage de l'eau dans les) . . . . .	18
Phénol (Dosage dans le benzol) . . . . .	74	— durcies . . . . .	22
Phloxine . . . . .	151	— phénoliques . . . . .	44, 110
Pigment bordeaux . . . . .	152	— (Table de solubilité des) . . . . .	143
— chlorin . . . . .	151	Résineux (Acides) . . . . .	115
— jaune de chrome . . . . .	151	Ritz (Appareils de) . . . . .	133
— orange . . . . .	151	Rose bengale . . . . .	151
— pourpre . . . . .	152	Rouge d'Angleterre . . . . .	92
		— d'astazine . . . . .	151
		— permanent . . . . .	152
		— solide . . . . .	152

	Pages.		Pages.
Rouille (Protection des peintures contre la) . . . . .	135	Térébenthine fine . . . . .	23
Rubino B. . . . .	151	— (Résidus d'évaporation de la) . . . . .	78
<b>S</b>			
Safranine . . . . .	152	Tétrachlorure de carbone 15, 145, 146	
Salvaterra (Méthode de) . . . . .	77	Tétraline . . . . .	78, 98, 145
Saudaraquo. . . . . 28, 110, 143, 144		— (Durée d'évaporation de la) . . . . .	100
— (Recherche dans le vernis) . . . . .	105	Thermomètre) Correction des) . . . . .	149
Saponification (Indice de) . . . . .	11	Toluène . . . . .	146
Séchage des peintures . . . . .	129	Toluo . . . . .	73
Séparation des mélanges . . . . .	10	Trachylol (Acide) . . . . .	147
Siccatifs (Analyse des) . . . . .	62	Trouble des vernis . . . . .	57
— (Constituants des) . . . . .	62	Twichell (Méthodes de) . . . . .	58
— (Dosage des) . . . . . 62, 120		<b>V</b>	
— (Essais des) . . . . .	62	Vernis . . . . .	96
— des vernis gras . . . . .	56	— à l'alcool . . . . .	104
Siccativité normale . . . . .	64	— (Analyse des) . . . . . 96, 104, 122	
Solvant . . . . .	98, 100	— (Dissolvant des) . . . . . 96, 121	
Souffures dans la couche de peinture . . . . .	130	— (Essences à) . . . . .	99
Spitz (Méthode de) . . . . .	16	— gras . . . . . 12, 55	
Stéarique (Acide) . . . . .	45	— (Analyse des) . . . . .	55
Storch-Morawski (Réaction de) . . . . .	22	— (Essais pratiques des) . . . . .	57
Substances insaponifiables . . . . .	15	— à l'huile (Analyse d'un) 111, 147	
— très volatiles . . . . .	18	— (Table des) 125, 147	
Succin . . . . .	115	— (Trouble des) . . . . .	57
— fondu . . . . . 143, 144		— volatil . . . . .	100
Sulfate de plomb . . . . .	91	— Zapon . . . . .	121
— de zinc . . . . .	93	Vert acide . . . . .	153
Sulfatterpinole . . . . .	79	— bleu . . . . .	153
Sulfure de carbone . . . . .	101	— brillant . . . . .	153
— (Recherche du) . . . . .	101	— Guinée . . . . .	153
Sulfurique (Acide) . . . . .	43	— lumière . . . . .	153
<b>T</b>			
Table des principaux dissolvants . . . . .	145	— malachite . . . . .	153
Temps favorable pour la peinture . . . . .	129, 138	— naphтол . . . . .	153
Térébenthine . . . . . 143, 144		— neptune . . . . .	153
— allemande . . . . .	79	— solide . . . . .	153
— (Essence de) 66, 74, 146		Violet acide . . . . .	152
		— de formile . . . . .	152
		— Guinée . . . . .	152
		— de méthyle . . . . .	152
		— de méthylène . . . . .	152
		— de Rhoduline . . . . .	152
		Viscosimètre . . . . .	4, 5
		Viscosité . . . . .	4

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

163

	Pages.		Pages.
<b>W</b>			
Weinwurm (Essais de) . . . . .	45	Xylène . . . . .	146
Wolff (Méthodes de) . . . . .	34	Xylol . . . . .	23
		— (Durée d'évaporation) . . . . .	100
<b>X</b>			
Xanthogénate de cuivre. . . . .	101		
		<b>Z</b>	
		Zinc (Dosage du) . . . . .	88
		— (Oxyde de). . . . .	94