

Institut Royal Colonial Belge

SECTION
DES SCIENCES TECHNIQUES

Mémoires. — Collection in-8°.
Tome I, fascicule 2.

Koninklijk Belgisch Koloniaal Instituut

AFDEELING
DER TECHNISCHE WETENSCHAPPEN

Verhandelingen. — Verzameling
in-8°. — T. I. aflevering 2.

ÉTUDES
SUR
LE COPAL-CONGO

PAR

L. HELLINCKX,

INGÉNIEUR CHIMISTE,

ASSISTANT A L'INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE L'UNIVERSITÉ DE LOUVAIN.

(Mémoire couronné au Concours annuel de 1935.)



BRUXELLES

Librairie Falk fils,

GEORGES VAN CAMPENHOUT, Successeur,

22, Rue des Paroissiens, 22.

1935



ÉTUDES
SUR
LE COPAL - CONGO

PAR

L. HELLINCKX

INGÉNIEUR CHIMISTE,
ASSISTANT A L'INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE L'UNIVERSITÉ DE LOUVAIN.

(Mémoire couronné au Concours annuel de 1935.)

ÉTUDES
SUR
LE COPAL - CONGO

PREFACE.

La question portée par l'Institut Royal Colonial Belge, pour la Section des Sciences techniques, au concours de 1935, est la suivante :

Apporter une contribution importante, soit à nos connaissances sur la constitution du copal-congo, soit aux utilisations industrielles de cette résine.

Dans le présent mémoire se trouvent exposés des travaux qui, au cours de trois années d'étude, ont permis de pénétrer non seulement le domaine de la constitution chimique des copals du Congo, mais aussi celui des applications industrielles de cette résine.

C'est ainsi qu'ont été successivement envisagés : l'important problème de la constitution chimique, celui de la pyrogénéation qui est à la base de l'utilisation du copal dans l'industrie des vernis, enfin la création d'un dérivé nouveau susceptible d'applications étendues.

Nous tenons à remercier les sociétés d'importation de copal, qui ont bien voulu mettre à notre disposition des quantités importantes de résine.

Exprimons également notre gratitude au Fonds National de la Recherche Scientifique, dont le généreux concours nous a permis de mener à bien cette étude.

Les travaux relatés dans le présent mémoire ont été effectués à l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Louvain, sous la direction de M. le Prof^r E. Mertens, à qui nous exprimons toute notre reconnaissance pour les judicieux conseils et les sages directives qu'il n'a cessé de nous prodiguer ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Les deux derniers paragraphes de la préface ont été ajoutés après après l'attribution du prix.

INTRODUCTION.

Le copal du Congo belge est une résine naturelle provenant d'une exsudation d'arbres de la famille des Légumineuses, les copaliers, dont plusieurs variétés existent dans la colonie, notamment le *Copaïfera Demeusii* Harms, le *Copaïfera Laurentii* De Wild. et le *Copaïfera Arnoldiana* De Wild. La première variété fournit la majeure partie du copal récolté. Les copaliers sont des arbres géants, dont la distribution géographique comprend tout le bassin central du Congo; mais leur habitat se limite aux bords du fleuve et de ses affluents et aux forêts marécageuses qui couvrent d'ailleurs les quatre cinquièmes du pays.

La résine est normalement produite par l'arbre comme moyen de défense contre les blessures. On retrouve dans le tronc des résineux des canaux spécialement aménagés pour le transport de la résine; celle-ci constitue, non pas une sécrétion, c'est-à-dire un liquide destiné à des transformations ultérieures dans l'organisme végétal, mais une excrétion, c'est-à-dire une substance qui n'est pas d'utilité vitale à la plante. Lorsqu'il se produit une blessure en un endroit quelconque du tronc, la résine séjournant aux environs immédiats de cette blessure est amenée jusqu'à celle-ci par les canaux préexistants; mais par la suite, un drainage s'établit dans l'arbre : des canaux spéciaux prennent naissance, s'amplifient, s'ordonnent jusqu'à former un réseau serré drainant toute la résine produite jusqu'à la blessure, où elle s'écoule ⁽¹⁾.

Il se forme ainsi un amas de résine qui suinte le long du tronc en larmes épaisses, ou bien s'agglomère en une boule grossissant toujours jusqu'au moment où elle se détache de l'arbre et roule à terre.

(1) TSCHIRCH, *Die Harze*. Berlin, 1933.

Mais le bloc de résine ne reste pas toujours enfoui au pied de l'arbre; lors des crues saisonnières, les eaux souvent torrentueuses entraînent le bloc de copal, parfois sur de grandes distances; aux endroits où les eaux sont plus calmes, la résine se dépose dans la vase du lit fluvial. Il se forme ainsi des accumulations de résine au fond des fleuves et rivières et des marécages, accumulations dénommées assez improprement « bancs de copal ».

*
* *

C'est du lit desséché des fleuves ou des marécages avoisinants que, la saison sèche venue, les indigènes retirent le copal. La « fouille » ou récolte se pratique à l'aide d'un long bâton avec lequel l'indigène explore le sol marécageux; lorsqu'il sent un corps dur, il se baisse, ramasse le bloc de copal, le lave grossièrement dans l'eau et le jette dans la hotte qu'il porte sur le dos (1).

*
* *

L'indigène vend le copal récolté aux agents commerciaux de quelques entreprises spécialisées, qui le dirigent vers les lieux d'embarquement pour Anvers.

Arrivée en Belgique, la gomme est soumise au nettoyage et au triage.

Le triage se fait à la main; on classe suivant la coloration et l'aspect général; le calibrage se fait le plus souvent mécaniquement, par criblage. Avant d'être triée, la résine a été nettoyée: ceci se fait manuellement par grattage au couteau, ou mécaniquement par un jet de limaille de fer; moins souvent, on procède au lavage « chimique » par des solutions diluées de soude.

(1) Voir à ce sujet: J. PIERAERTS et F. DUCHESNE, *Congo*, nov. 1921 et février 1922, et Major VERVLOET, *Le Copal du Congo*. Anvers, 1932.

Le copal-congo ainsi trié et « lavé » est expédié vers les divers pays importateurs.

*
**

Quoique d'apparition relativement récente, le copal du Congo belge s'était rapidement classé comme une des résines naturelles les plus recherchées; et actuellement, on le considère comme la résine standard pour la fabrication

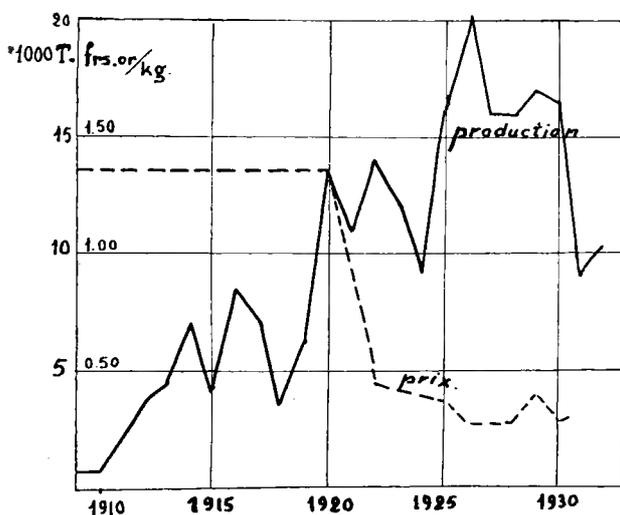


FIG. 1.

Production et prix d'exportation du copal-congo.

des vernis gras. Le copal-congo possède, en effet, des qualités intrinsèques très estimées; son prix de revient est relativement peu élevé et les possibilités de production sont plus que suffisantes.

Le copal-congo a subi ces dernières années une dévaluation assez sensible ainsi qu'une diminution dans sa consommation; divers facteurs en sont cause, notamment :

- 1° La surproduction et le stockage qui en est résulté;
- 2° La crise générale des affaires;

3° Et surtout, la concurrence des résines dites synthétiques.

Ces dernières, fruit d'un long et patient travail de laboratoire, ont fait l'objet, à leur apparition, d'un engouement sans doute exagéré et dont on est déjà quelque peu revenu : les résines naturelles constituent, en effet, des produits de tout premier ordre; les résines artificielles, qui en sont des succédanés, s'en rapprochent par certaines qualités physiques; le produit du travail des hommes ne semble pas arrivé dans le cas présent à égaler les produits de la nature.

Le succès des résines artificielles est dû, non pas à une supériorité dans la qualité, mais à des avantages certains au point de vue présentation et mise en œuvre. Ces deux qualités sont très appréciées par les fabricants de vernis : les résines artificielles se présentent, contrairement aux résines naturelles, en une série de types standardisés, de parfaite homogénéité et d'une remarquable constance dans la composition; en outre, leur emploi est facile et sûr, ce qui n'est pas le cas pour les résines naturelles, dont l'utilisation se heurte à de sérieuses difficultés techniques.

Il est donc acquis que la défaveur qui pèse actuellement sur le copal-congo est due en majeure partie à un manque de présentation convenable et aux difficultés que suscite sa mise en œuvre : la solution du problème du copal dépend des deux facteurs suivants :

- 1° Homogénéisation et standardisation des types;
 - 2° Utilisation plus rationnelle.
-

CHAPITRE I.

**LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES
DU COPAL-CONGO.****1. — Classification du copal-congo.**

En compulsant la littérature au sujet des résines naturelles, on est frappé par les divergences, parfois fort grandes, des résultats obtenus par les auteurs qui se sont occupés de la détermination de leurs caractéristiques physiques et chimiques.

Ces divergences au sujet de données somme toute assez élémentaires — telles la fusibilité, la densité, l'acidité, l'indice d'iode — s'expliquent par deux raisons :

La première est le manque de concordance entre les méthodes suivies pour ces déterminations. Ainsi, pour la détermination des points de fusion, on obtient des résultats très différents suivant qu'on opère en tube capillaire ou suivant la méthode de Kramer-Sarnow.

Dans la détermination de l'indice de saponification, la durée de la saponification, la température à laquelle on l'effectue, la quantité de solution potassique utilisée sont des facteurs qui influent grandement sur les résultats obtenus.

Une seconde cause de divergences doit être cherchée dans la matière même, qui est d'une hétérogénéité déroutante. Le copal-congo se présente sous des aspects très divers, qui affectent simultanément la dimension, la coloration, la transparence et la pureté du produit.

Les classifications actuellement en usage sont basées sur l'aspect extérieur. Celui-ci est d'ailleurs en corrélation, dans certaines limites, avec des propriétés plus profondes

de la résine : on a constaté, par exemple, que la coloration est en relation avec la fusibilité, ce qui est très important pour l'utilisation ultérieure : une résine plus fusible, plus « tendre » exige, pour sa solubilisation, un traitement thermique différent de celui appliqué à une résine moins fusible ou plus « dure ». La dimension des morceaux influe également sur la conduite de la pyrogénéation, ainsi que sur la coloration du vernis obtenu.

On comprend dès lors pourquoi les fabricants de vernis attachent une importance toute spéciale à la constance et à l'homogénéité dans la composition d'un lot de copal, qualités essentielles pour la conduite de leur fabrication et la qualité du produit obtenu.

Il faut bien reconnaître que toute satisfaction ne leur a pas été donnée sur ce point; les systèmes de classification sont aussi nombreux que les importateurs de copal; les types varient dans de larges limites; la constance d'un type est d'ailleurs difficile à maintenir, sa définition étant essentiellement subjective.

Il serait très utile d'établir une classification basée non sur le seul aspect extérieur, mais sur des propriétés plus profondes de la matière; il ne s'agit d'ailleurs pas de révolutionner les classifications existantes, mais de délimiter exactement, par des caractéristiques physiques et chimiques, les principaux types actuellement admis et de procéder ainsi à l'unification en même temps qu'à la stabilisation de ces types.

C'est dans ce but que nous avons déterminé les caractéristiques physiques et chimiques les plus typiques pour les principales variétés commerciales.

Les caractéristiques suivantes ont été déterminées : point de fusion, densité, indices d'acide, de saponification et d'iode. Afin de situer les résultats obtenus à leur valeur exacte, nous indiquons ci-dessous les méthodes suivies pour leur obtention.

2. — Les caractéristiques physiques et chimiques.

A. — MÉTHODES SUIVIES POUR LA DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES DU COPAL-CONGO.

a) *Point de fusion* : se fait en tube capillaire, d'après la méthode habituelle; on observe la température à laquelle la prise d'essai perd son aspect pulvérulent, en s'agglomérant en une masse pâteuse (point de fusion inférieur), et la température à laquelle la masse devient claire, transparente (point de fusion supérieur):

b) *Indice d'acide*, d'après la méthode de Wolff-Berlin ⁽¹⁾, par titration directe, à froid, d'une solution de la résine dans l'alcool-benzène 1/1, à l'aide de KOH alcoolique N/2, avec la phénolphthaléine comme indicateur;

c) *Indice de saponification*, également d'après Wolff-Berlin (*loc. cit.*), par titrage en retour, après ébullition de 3/4 heure, la résine étant en solution d'alcool-benzène, la potasse alcoolique demi-normale en excès;

d) *Indice d'iode* par la méthode de Wys (solution acétique de chlorure d'iode), la résine étant dissoute dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'acide acétique, le contact durant deux heures à l'obscurité et à température ordinaire, comme l'indique Wolff-Berlin.

B. — RÉSULTATS OBTENUS.

On trouvera ci-après, page 12, sous forme de tableau, l'ensemble des caractéristiques obtenues, ainsi que les indications trouvées dans la littérature.

C. — DISCUSSION.

L'examen de ce tableau nous montre la variabilité des caractéristiques du copal-congo.

(1) WOLFF-BERLIN, *Die Natürlichen Harze*. Stuttgart, 1928.

TABLEAU DES CARACTÉRISTIQUES DU COPAL.

N ^o .	CLASSE.	ASPECT.	Point de fusion		DENSITÉ.	INDICE D'ACIDE.	INDICE DE SAPONIFIC.	INDICE D'IODE.
			infér.	supér.				
1	Blancs.	Blanc transparent	120	178	1,0509	100	120	104
2	"	Blanc opaque	—	—	1,0585	130	136	82
3	"	Blanc jaunâtre, transparent	110	160	1,0482	117	132	73
4	"	Blanc rosé, transparent	140	160	1,0459	104	130	90
5	"	Type dit " Noir "	108	147	—	—	—	—
6	Foncés.	Brun foncé, abondantes impuretés.	135	185	—	—	—	—
7	"	Brun foncé, quelques impuretés	132	185	—	98	128	70
8	"	Brun clair, transparent	132	183	1,0498	114	150	74
9	"	Brun transparent	135	190	1,0633	114	150	54
10	Ambrés.	Ivoirin	90	135	—	84	120	59
11	"	Brun clair, strié de blanc.	126	160	1,0486	85	150	96
12	"	Brunâtre, opaque	130	167	—	90	130	14
13	"	Brun, aspect crayeux	125	197	—	79	121	110
14	"	Jaune opaque	95	145	1,0550	42	59	72
<i>Données recueillies chez divers auteurs :</i>								
		TSCHIRCH & ENGEL	—	—	—	117,7	132,7-149,2	—
		H. WOLFF-BERLIN	—	—	—	100-150	110-160	120-160
		PIERABETS & DUGHESNE	—	—	—	55,4-143,7	91,1-149,5	—
		WORSTAL	—	—	—	150	150	122

La densité varie d'une façon très irrégulière et ne peut fournir d'indications utiles.

Les points de fusion sont plus intéressants, ainsi que les indices d'iode : les valeurs limites pour les classes des blancs et des foncés sont bien séparées; voici un tableau qui met ces limites en évidence :

	Classe des blancs.	Classe des foncés.
Point de fusion inférieur	108 à 120	132 à 135
Point de fusion supérieur	147 à 178	183 à 190
Indice d'acide.	104 à 130	98 à 114
Indice de saponification	120 à 136	128 à 150
Indice d'iode	75 à 104	54 à 74

La classe des ambrés révèle des caractéristiques très variables; on pourrait rattacher certains types ambrés à la classe des blancs, d'autres à celle des bruns.

Il serait donc peu indiqué de baser une classification sur ces diverses caractéristiques; la délimitation des classes serait trop arbitraire et ne correspondrait pas à des différences réelles et pratiques.

Cependant, les chiffres des divers indices peuvent être utilisés comme compléments à une délimitation basée sur l'examen des morceaux, soit à la lumière naturelle, soit aux rayons ultra-violet.

3. — Fluorescence aux rayons ultra-violet.

L'étude de la fluorescence du copal-congo sous l'effet de rayons ultra-violet a été menée dans le but de suppléer à la déficience des moyens physiques et chimiques employés à la caractérisation des différents types de copal-congo.

Il a été constaté que la plupart des résines naturelles pos-

sèdent une certaine fluorescence; l'intensité ou la coloration de cette fluorescence est caractéristique pour certaines résines et K. Schmidinger ⁽¹⁾ et H. Wolff-Berlin ⁽²⁾ proposèrent d'utiliser ce phénomène pour leur identification.

L'examen a porté, comme précédemment, sur les types les plus représentatifs; chaque échantillon fut examiné en morceaux, en poudre fine et en solution dans l'alcool-benzène 1/1. La source de lumière violette employée est une lampe à rayons ultra-violets, à électrodes métalliques, des « Optische Werke C. Reichert ».

a) EXAMEN DES MORCEAUX.

1. Copal blanc transparent : fluorescence violette intense et uniforme; le morceau apparaît transparent, brillant et uniformément coloré.
2. Blanc laiteux : fluorescence violette uniforme; verdâtre en lumière oblique; le morceau est opaque.
3. Blanc rosé : fluorescence violette, intense pour certaines surfaces (cassures) verte en lumière oblique. Certaines parties sont opaques, d'autres transparentes.
4. Blanc jaunâtre : mêmes observations que pour le blanc rosé.
5. Ivoirin : fluorescence bleu clair; vert-jaune en lumière oblique, violette aux cassures; l'ensemble est opaque.
6. Jaune opaque : mêmes observations que pour le copal ivoirin.
7. Jaune opaque crayeux : les parties recouvertes de la gangue crayeuse apparaissent blanc sale. Aux cassures, fluorescence bleu violacé; aspect opaque.
8. Jaune-gris, opaque, strié : fluorescence violette aux endroits brillants; coupé de stries grisâtres. En lumière oblique, coloration jaune.

(1) K. SCHMIDINGER, *Farben Zeitung*, 31, p. 245 (1926).

(2) H. WOLFF-BERLIN, *Die Natürlichen Harze*. Stuttgart, 1926.

9. Brun opaque : fluorescence violette aux endroits brillants: stries grisâtres, jaune en lumière oblique.
10. Brun opaque crayeux : fluorescence violette aux endroits non recouverts de gangue.
11. Jaune-brun, transparent : fluorescence violette, opaque; brillante en certains endroits; jaune-vert en lumière oblique.
12. Brun clair, transparent : fluorescence violette, transparente aux cassures, jaune en lumière oblique.
13. Brun foncé, impurétés : fluorescence violette aux cassures; jaune en lumière oblique; la gangue donne une coloration jaune-brun.
14. Brun foncé, sale : mêmes observations que précédemment.
15. Type dit « noir » ⁽¹⁾ : fluorescence violette intense aux cassures; l'abondance des impurétés n'empêche pas l'ensemble d'être teinté de violet.

b) EXAMEN EN POUDDRE FINE.

Soumis à la lumière ultra-violette, sous forme de poudre fine, les divers échantillons de copal-congo montrent une fluorescence allant du violet au bleu pâle, suivant le type considéré. L'intensité de la fluorescence diminue également. En classant convenablement les échantillons essayés, on obtient une gamme suivie allant du violet intense au bleu pâle, faible. On peut ainsi dresser une échelle, suivant la dégradation de la fluorescence : en tête se trouvent les copals blancs, auxquels se joint le noir; ensuite on rencontre les bruns et finalement se placent les ambrés.

c) EXAMEN DES SOLUTIONS.

Les échantillons des divers types sont dissous dans un mélange alcool-benzène 1/1. Ils présentent en général une

(1) En réalité, blanc avec d'abondantes impurétés.

légère fluorescence violette, qui devient verte par réfraction.

Cet examen ne fournit pas de données intéressantes.

On trouvera ci-après, sous forme de tableau, le résumé de nos observations sur l'examen de divers types de copal-congo en lumière ultra-violette.

d) CONCLUSIONS.

L'examen des diverses variétés de copal-congo à la lumière ultra-violette donne les meilleurs résultats lorsqu'on examine la résine en poudre fine. La fluorescence observée varie du violet intense au bleu pâle. En classant dans l'ordre décroissant de l'intensité de la fluorescence et passant du violet au bleu pâle, on rencontre successivement les divers types de la classe des blancs, puis la classe des foncés et ensuite les ambrés. La décroissance est continue, ce qui implique les différences appréciables pour des types assez distants, mais une limite mal définie entre types voisins.

L'examen à la lumière ultra-violette peut rendre des services au laboratoire pour une classification et un triage, d'après des bases plus scientifiques que celles employées couramment. Cet examen pourrait servir à la vérification de la constance des types adoptés par comparaison à une échelle standard préalablement établie; on pourrait encore adopter l'examen de la fluorescence comme moyen de contrôle de l'uniformité dans la composition d'un lot de copal.

4. — Solubilité du copal-congo.

La solubilité des résines naturelles est un sujet inépuisable de discordances et de malentendus. La proportion dans laquelle une résine se dissout dans un dissolvant donné varie en effet dans de larges limites sous l'influence

TABLEAU DES FLUORESCENCES DU COPAL-CONGO.

CLASSE.	ASPECT DES MORCEAUX.	EN MORCEAUX.			EN POUDRE.	EN SOLUTION.
		Teinte.	En lumière oblique.	Cassures.		
Blancs.	Blanc transparent.	Violet intense.	—	Violet transparent.	Violet intense.	Violet.
"	Blanc laiteux.	"	Verdâtre.	Violet intense.	—	"
"	Blanc rosé.	"	Vert.	Violet intense, transparent.	—	"
"	Blanc jaunâtre.	"	"	"	—	"
"	Noir.	Violet.	—	Violet.	—	Jaune-brun.
Foncés.	Brun foncé, sale.	—	Jaune.	"	—	Violet-bleu.
"	Brun foncé, impur.	—	"	"	—	"
"	Jaune-brun, transparent.	Violet-bleu.	Jaune vert.	"	—	Violet.
"	Brun clair, transparent.	"	Jaune.	Violet transparent.	—	"
Ambrés.	Ivoirin.	Bleu pâle.	Vert jaune.	Violet.	—	"
"	Jaune-gris, opaque, strié.	Violet strié.	Jaune.	—	—	"
"	Jaune opaque.	Bleu pâle.	Vert jaune.	Violet.	—	"
"	Brun opaque.	Violet strié.	Jaune.	—	—	Violet-bleu.
"	Jaune opaque, crayeux.	Pas.	—	Bleu-violet.	—	"
"	Brun opaque, crayeux.	Pas.	—	—	Bleu pâle, faible.	Vert-jaune.

de facteurs nombreux : température, quantités respectives du dissolvant, forme de la résine (poudre ou morceaux), la façon d'ajouter le dissolvant et bien d'autres. On observe, par exemple, assez fréquemment le fait curieux que l'addition d'un excès de dissolvant à une solution de résine provoque la précipitation partielle de cette dernière. Aussi est-il imprudent de donner des chiffres de solubilité du copal-congo.

**TABLEAU DE LA SOLUBILITÉ DU COPAL-CONGO
DANS DIVERS MÉLANGES.**

DISSOLVANT.	Proportions.	Solubilité.
Alcool éthylique-benzène... ..	1 : 1	b
Alcool méthylique-benzène	1 : 1	b
Alcool amylique-benzène... ..	1 : 1	b
Alcool isobutylique-benzène	1 : 1	b
Alcool éthylique-acétone	1 : 1	c
Alcool méthylique-acétone	1 : 1	c
Alcool amylique-acétone... ..	1 : 1	c
Alcool isobutylique-acétone	1 : 1	c
Acide acétique-tétrachlorure de carbone.	1 : 1	a
Acide formique-benzène	1 : 1	d
Aldéhyde formique-benzène	1 : 1	d
Trichloréthylène	—	d
Trichloréthylène-alcool éthylique	2 : 1	a
Trichloréthylène-alcool méthylique	2 : 1	a
Trichloréthylène-alcool isobutylique... ..	2 : 1	a
Tétraline	—	d
Tétraline-alcool méthylique	1 : 1	b
Acétaldéhyde-alcool méthylique... ..	1 : 1	d
Pyridine	—	c
Pyridine-alcool méthylique... ..	1 : 1	b
Toluène-alcool éthylique... ..	1 : 1	a
Nitrobenzène-alcool éthylique	1 : 1	a

a = très soluble, *b* = soluble, *c* = peu soluble, *d* = insoluble.

Le tableau ci-avant donne le résultat de nos observations sur la solubilité du copal-congo dans quelques mélanges de dissolvants usuels. Bien d'autres liquides peuvent dissoudre le copal : notamment des dissolvants à poids moléculaire élevé, tels le terpinéol, l'hexahydroquinone, l'acide oléique.

On remarque dans ce tableau que, dans la limite de nos expériences, un mélange dissolvant le copal-congo est constitué en général d'un corps à fonction alcoolique associé à un corps chimiquement neutre, comme un hydrocarbure, halogéné ou non.

5. — Relation entre la coloration et l'âge du copal-congo.

Il nous fut souvent permis de constater qu'en brisant un morceau de copal brun, on obtient des éclats dont un certain nombre sont incolores. Les éclats incolores sont ceux provenant du centre de la résine, les éclats colorés étant ceux qui comportent une partie de la surface externe. Il semble donc que la partie externe du copal intervient de façon prépondérante dans la coloration brune de la résine.

On peut mettre ce fait en évidence, soit en grattant prudemment une partie de la croûte externe; la partie grattée apparaît alors décolorée; soit en sciant un petit cube dans la partie centrale du bloc de copal; par ce dernier moyen, nous avons pu isoler, d'un morceau de copal coloré apparemment d'une façon homogène en brun, un petit cube qui n'était que faiblement coloré. On peut exprimer la différence de coloration à l'aide de l'échelle du colorimètre Lovibond :

— pour le morceau de copal entier :

jaune	8.7
rouge	5.8
	———
Total	14.5

— pour le cube isolé :

jaune	1.10
rouge	1.00

Total	2.10

Ces faits s'expliquent aisément : la partie externe de la résine soumise aux agents atmosphériques subit une altération, probablement oxydation, qui modifie sa coloration en la brunissant. Le climat tropical favorise puissamment cette oxydation, ainsi que l'état naissant de la résine; d'ailleurs, l'autooxydation des résines par la présence de peroxydes terpéniques est aujourd'hui démontrée⁽¹⁾. La coloration de la surface externe influe ensuite sur l'aspect global de la résine; celle-ci constitue un milieu à pouvoir réfringent très élevé et sa structure conchoïdale amène une dispersion désordonnée de la lumière : on a ainsi l'impression que la totalité du bloc de copal est colorée.

On ne peut pourtant pas conclure que plus le copal est coloré, plus il est âgé; il est un fait que le copal jeune, c'est-à-dire venant d'être exsudé, est incolore ou à peu près, mais il se peut très bien qu'un bloc de résine, soustrait immédiatement après sa chute aux agents atmosphériques (par enfouissage, par exemple), conserve son absence de coloration primitive. Donc, un copal brun a certainement de l'âge; mais un copal blanc n'est pas nécessairement jeune.

Certains blocs de copal-congo présentent de curieuses conformations; on y observe parfois des stratifications montrant nettement la formation du bloc par coulées successives; les diverses couches présentent des colorations diverses, suivant la durée et le mode d'exposition aux agents atmosphériques qu'ils ont subis.

On peut envisager un traitement du copal-congo, en

(1) TSCHIRCH, *Die Natürlichen Harze*, loc. cit.

vue de le décolorer. Il suffit, en effet, d'enlever la couche oxydée pour que le morceau de copal traité perde une notable partie de sa coloration. Les procédés de nettoyage actuellement en usage réalisent partiellement cette opération; on peut arriver à une décoloration plus poussée en traitant les copals foncés par des dissolvants qui agiraient sélectivement sur la couche oxydée de copal-congo.

Nous avons essayé quelques dissolvants dans ce but; voici leurs effets :

DISSOLVANT ESSAYÉ.	Décoloration de la résine.
Alcool méthylique	Bonne.
Alcool éthylique	Très bonne.
Alcool propylique	Bonne.
Alcool iso-butylique	Bonne.
Alcool amylique	Bonne.
Trichloréthylène	Faible.
Tétrachlorure de carbone	Nulle.
Acétone	Faible.
Benzène... ..	Faible.
Sulfure de carbone... ..	Nulle.
Éther	Faible.
Benzine... ..	Nulle.

Jusqu'à présent, la série des alcools, notamment l'alcool éthylique, semble se comporter le plus efficacement pour la dissolution sélective de la couche colorée des copals-congo foncés. On arrive par ce moyen à décolorer, partiellement du moins, les types de copal-congo foncés, ce qui revient à les valoriser. L'opération, très simple, se réduit à un lavage.

CHAPITRE II.

**ÉTAT DE NOS CONNAISSANCES SUR LA CONSTITUTION
CHIMIQUE DU COPAL-CONGO.**

La constitution chimique des résines est un problème d'une rare complexité. L'absence de composés cristallisables, la grandeur moléculaire des composants, la variabilité de ces derniers d'après le type examiné, leur transformation aisée sous l'effet des réactifs analytiques sont autant d'obstacles à surmonter. L'incertitude de l'âge de la résine examinée et les vieillissements différents, entraînant soit une polymérisation plus ou moins avancée, soit une oxydation ou toute autre transformation, le manque de termes de comparaison et les lacunes dans la chimie des hydrocarbures supérieurs, notamment terpéniques, sont d'autres obstacles rencontrés dans l'étude des résines naturelles. Il ne faut par suite pas s'étonner des divergences, voire des contradictions, rencontrées chez les divers auteurs traitant des résines naturelles.

Le copal-congo est une résine relativement peu étudiée au point de vue purement chimique, bien que son importance industrielle soit primordiale.

Les premières études de la constitution chimique du copal sont dues à Schibler ⁽¹⁾. Cette étude porte, entre autres, sur des copals africains, sans spécification plus détaillée de l'origine. L'auteur se borne d'ailleurs à effectuer des distillations fractionnées sur l'huile de copal,

⁽¹⁾ J. J. SCHIBLER, *Ann.*, **33**, 338 (1860).

ainsi que des dosages élémentaires sur les principales fractions.

Friedburg ⁽¹⁾ nous laisse dans la même incertitude sur la résine qui fait l'objet de son étude : il fait des essais de solubilité et d'attaque par des réactifs divers sur un copal qu'il ne désigne pas plus explicitement.

Il est possible qu'il s'agisse du copal-congo, dont on commençait à faire l'exportation à cette époque ⁽²⁾.

La première étude portant vraiment sur le copal-congo est celle de Tschirch et Engel ⁽³⁾.

Tschirch est un des pionniers de l'étude des résines naturelles; il élaborera notamment une méthode générale d'analyse par fractionnement des résines naturelles, qu'il appliqua à la plupart de ces dernières et notamment au copal-congo.

Ces deux chercheurs trouvèrent ainsi pour le copal-congo :

A. Soluble dans l'éther	60 %
1. Extraction par Na ₂ CO ₃ donne les <i>acides congocopaliques</i>	48 à 50 %
2. La solution éthérique évaporée et entraînée à la vapeur d'eau donne, dans le distillat, les <i>huiles essentielles</i>	3 à 4 %
3. et comme résidu, l' <i>α congocopalorésène</i>	5 à 6 %

(1) FRIEDBURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, **12**, 285 (1890).

(2) Notons que l'emploi abusif du terme « copal » pour des résines naturelles ne rentrant pas dans cette classe est très général et présente un écueil constant pour la documentation. C'est ainsi qu'un article de SCHMÖLLING (*Chem. Ztg*, XXIV, 955, 1905) porte comme titre : « Étude des huiles de copal »; en réalité, l'auteur étudie les « copals » Manille et Kauri, qui ne sont ni l'un ni l'autre de véritables copals.

Consulter à ce sujet les remarques très judicieuses de M. E. DE WILDEMAN (*Bull. Inst. R. Col. Belge*, t. IV, n° 2, p. 478, 1933).

(3) TSCHIRCH et ENGEL, *Archiv. d. Pharm.*, 293 (1908).

- B. La partie non soluble dans l'éther se dissout
 dans l'alcool-éther 1/1 35 à 36 %
1. On en extrait par Na_2CO_3 les
 acides congocopaloliques 22 %
 2. Il reste la β *congocopalorésène*. 12 %
- C. Non dissous (impuretés et cendres) 4 à 5 %

Nous avons appliqué la même méthode à deux types de copal-congo, le blanc transparent et un brun transparent.

Si les données qualitatives des deux auteurs purent être vérifiées, par contre les proportions respectives des composants sont assez différentes de celles qu'ils indiquent; ces proportions varient d'ailleurs très notablement d'un type de copal à l'autre.

C'est ainsi que nous avons trouvé :

Partie soluble dans l'éther :

- pour le copal blanc : environ 25 %, se composant de :

huiles essentielles	4,5 %
résènes	4 %
acides	16,5 %
- pour le copal brun : environ 47 %, soit :

huiles essentielles	6 %
résènes	1,5 %
acides	39,5 %

La partie insoluble dans l'éther se comporte très différemment :

- pour le copal blanc : elle se dissout dans l'alcool-éther;
- pour le copal brun : la matière gonfle très fort, absorbant le dissolvant, mais ne se dissout pas.

Il résulte de ces essais que la méthode de Tschirch est peu sûre; cette méthode de séparation par extraction par divers solvants, combinée à des précipitations, n'est pas à recommander pour les analyses de résine, car la quantité dissoute dépend de trop nombreux facteurs ⁽¹⁾.

(1) Voir chapitre I, § 4.

En fait, plusieurs auteurs reprirent les analyses faites par Tschirch et ses collaborateurs sur diverses résines et suivant sa méthode; s'ils retrouvèrent, *grosso modo*, des substances analogues à celles isolées par Tschirch, ils ne purent fournir des chiffres concordant avec ceux des premiers chercheurs ⁽¹⁾.

Pour le copal-congo, l'analyse fut reprise par Bauer et Gonser ⁽²⁾ suivant la méthode de Tschirch; ils purent retrouver, en proportions d'ailleurs différentes de celles indiquées par Tschirch et Engel, l'acide congocopalique d'Engel, auquel celui-ci attribuait la formule $C_{19}H_{30}O_2$; par diverses considérations ils furent amenés à conclure que cette formule devrait être doublée et considérer cet acide comme étant dicarboxylique, de formule $C_{38}H_{58}(COOH)_2$.

Nous verrons plus loin comment l'étude de la pyrogénéation du copal-congo vient confirmer cette hypothèse.

Quant aux oxyacides que Tschirch et Engel isolèrent dans le copal-congo, leur étude n'avait pas été reprise par d'autres auteurs. Il nous a semblé intéressant de vérifier leur existence et cela par une méthode classique d'identification des oxyacides : l'acétylation. En traitant le copal par un mélange d'acide et d'anhydride acétiques, nous avons pu réaliser effectivement un dérivé acétylé du copal; les propriétés toutes spéciales de ce dérivé nous ont poussé à en faire une étude détaillée, qu'on voudra trouver au chap. IV.

A côté de ces deux groupes d'acides : acides dicarboxyliques et oxyacides, le copal-congo comporte encore des résènes et des huiles essentielles.

Par résènes, on entend certains constituants oxygénés de la résine, l'oxygène n'étant ni hydroxylique, ni carboxylique; ces corps sont insaponifiables et en général très

(1) Notamment : RICHMOND, *Philipp. Journ. Sci.*, **5**, 177 (copal Manille); HOSKING, *Rec. Trav. Chim.*, **48**, 622 (copal Kauri); W. NAGEL, *Angew. Chemie*, **46**, 36, 576 (critique générale de la méthode de Tschirch).

(2) BAUER et GONSER, *Chem. Umschau*, **33**, 21, 250.

résistants aux réactifs chimiques. Les résènes, quoique très répandus et présents dans toutes les résines, sont chimiquement très peu connus. On les considère comme les termes finaux d'une série de transformations des constituants terpéniques des résines; de fait, peu abondantes dans les résines récentes, les résènes constituent une portion très importante des résines fossiles.

Les huiles essentielles constituent le dissolvant de la résine pure lors de son exsudation et peut-être même la substance originelle dont celle-ci dérive. Elles disparaissent en grande partie par durcissement de la résine.

Ces huiles essentielles constituent un mélange comprenant notamment des terpènes et des esters aromatiques.

Les huiles essentielles du copal-congo ont été peu étudiées.

Pour être complet, il nous faut encore mentionner les études de Westenberg et de Scheiber.

Westenberg ⁽¹⁾ a soumis à la distillation fractionnée les huiles recueillies par pyrogénéation du copal-congo.

Dans la fraction principale et par déshydrogénation au soufre, il sépare un hydrocarbure de formule $C_{13}H_{14}$ qu'il reconnaît comme étant le pimanthrène ou 1-7 diméthylphénanthrène.

Scheiber ⁽²⁾ étudie la « maturation » des copals, c'est-à-dire leur vieillissement, qu'il considère comme une polymérisation consécutive à une oxydation, menant à la formation de lactones et lactides.

Il ressort de cette rapide revue bibliographique que le copal-congo a été très peu étudié, surtout si on le compare aux autres résines naturelles : la littérature au sujet de ces dernières, quoique dispersée, est considérable.

Il convient de remarquer que cette situation est due en partie au fait que le copal-congo est d'apparition relative-

(1) WESTENBERG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **48**, 580 (1929).

(2) SCHEIBER, *Farbe und Lack*, **2**, 41, 488-489 (1929).

ment récente : il ne commença à être répandu que vers 1900.

La plupart des autres résines sont connues depuis fort longtemps et leur étude, commencée beaucoup plus tôt, est forcément plus avancée.

L'étude de la constitution chimique du copal-congo se trouve, d'autre part, facilitée par les connaissances acquises pour des résines naturelles similaires. Les conclusions auxquelles on est arrivé pour ces dernières peuvent constituer un guide et même des bases à l'étude du copal-congo. Il nous faudrait dépasser de beaucoup les cadres du présent ouvrage si nous voulions indiquer, même succinctement, les recherches effectuées sur les résines naturelles, et notamment sur une des mieux étudiées, la colophane.

Notons pourtant, parmi les développements plus récents, les études très suivies et riches d'enseignement de Tschirch et ses élèves sur un nombre très important de résines naturelles; de Ruzicka et son école sur les polyterpènes et polyterpénoïdes ⁽²⁾; de Bauer ⁽³⁾, Nagel ⁽⁴⁾, Vesterberg ⁽⁵⁾, K. Dieterich ⁽⁶⁾, E. Stock ⁽⁷⁾, ainsi que les travaux de l'Institut du Pin à Bordeaux, sous la direction de M. Vèzes et M. Dupont, et les recherches du « Shellac Research Department » dirigées par M. Gibson.

Ces diverses recherches, quoique n'étant pas dirigées directement sur le copal-congo, sont pourtant de nature à apporter, par analogie, des éclaircissements sur la composition chimique du copal-congo.

(1) Dans le premier volume de son ouvrage : *Die Harze* (Berlin, 1933), TSCHIRCH donne une étude très documentée de l'histoire des recherches sur les résines; cette étude ne comporte pas moins de 100 pages d'un texte très serré.

(2) Publiés d'une façon suivie dans *Helvetica Chimica Acta*.

(3) *Ber. Deutsch. Chem. Ges. et Arch. Pharm.*

(4) *Wissenschaft. Veroffn. des Siemens-Konzern.*

(5) *Ber. et Ann.*

(6) *Ber.* et divers.

(7) *Farbenzeitung et Grundlagen des Lack- und Farbenfaches.*

CHAPITRE III.

ETUDE DE LA PYROGENATION DU COPAL-CONGO.

Nous avons indiqué, dans l'introduction, comment le copal-congo avait vu se restreindre le débouché si intéressant de la fabrication des vernis gras, par la concurrence des résines artificielles. Une des raisons du succès de ces dernières pour cette utilisation est leur emploi facile et sûr. Un vernis gras est constitué essentiellement d'une dissolution de résine dans une huile siccative, la solution étant alors diluée avec des dissolvants volatils. Les résines artificielles pour vernis gras (Albertols, Amberols, Beekacites et autres) sont directement solubles dans les huiles siccatives; les résines naturelles et en particulier le copal-congo sont, à l'état naturel, insolubles.

Le copal-congo exige pour sa solubilisation dans les huiles siccatives un traitement thermique très délicat et difficile à exécuter, qu'on appelle *cuisson* ou *pyrogénéation*.

La pyrogénéation, telle qu'elle se pratique actuellement, consiste à chauffer le copal dans une cuve métallique, généralement en cuivre. La chauffe, très brutale, se fait par le fond et à feu nu.

L'opération tout entière se pratique suivant les règles d'un empirisme absolu : le réglage des feux et de la durée du traitement est confié à un ouvrier spécialisé : de l'habileté professionnelle de ce dernier dépend la réussite de l'opération : une résine insuffisamment cuite précipite par addition de l'huile; une cuisson trop poussée dévalorise le produit et diminue la siccativité du vernis.

Si l'opération a réussi, la résine est devenue soluble

dans les huiles siccatives; sa dureté et son élasticité ont diminué et sa coloration a foncé considérablement. La pyrogénéation industrielle conduit à des pertes très élevées (20 à 30 % du poids de résine mis en œuvre) et dues à la formation de gaz et vapeurs partiellement condensables, mais sans valeur pratique.

Les difficultés soulevées par la pyrogénéation des résines ont incité de nombreux chercheurs bien intentionnés à essayer de supprimer cette opération, notamment par dissolution sous pression ⁽¹⁾ et par l'intervention de solvants intermédiaires ⁽²⁾. Notons que de ce côté tout espoir d'aboutir est interdit: une transformation chimique du copal est, comme nous allons voir, indispensable à l'obtention d'une solution convenable de la résine dans les huiles siccatives.

D'autre part, de nombreuses tentatives ont été faites dans le but d'améliorer la technique de la pyrogénéation: de ces nombreux essais, très peu ont survécu dans la pratique. En réalité, la solution radicale du problème ne pourra être obtenue que lorsqu'on disposera de connaissances suffisantes sur la nature des phénomènes occurrents lors de la pyrogénéation du copal. Ces connaissances sont actuellement très vagues, n'existant qu'à l'état de simples hypothèses. La pyrogénéation est-elle un cracking destructeur ou une distillation partielle ⁽³⁾? S'agit-il uniquement

(1) Dissolution sous pression :

SCHUIZENBERGER, *B. F.*, 16472 (1856).

DE KEGHEL, *Rev. Prod chim.*, février 1923, p. 109.

(2) Dissolvant intermédiaire :

ZINGLER, *B. Fr.*, 105.016 (1874) : térébenthine, sulfure de carbone, etc.

ROY, *B. Fr.*, 290.385 (1899) : tétrachlorure de carbone et autres.

BRECKING, *V. S. A. P.*, 1.262.302 (1916) : huile végétale et soufre.

WILMENDORF, *U. S. A. P.*, 1.003.741 : esthers de l'acide phtalique.

TIXIER, *D. R. P.*, 160.791 (1903) : terpinéol.

LIVACHE, *C. R.*, avril 1908 : alcool amylique acidifié.

TERRISSE, *B. Fr.*, 334.300 (1904) : phénols, crésols, naphthaline.

COFFIGNIER, *B. Fr.*, 497.843 (1919) : naphthaline et huile de copal.

(3) VIOLETTE, *Ann. Gén. civil*, août et septembre 1863.

d'une décarboxylation ⁽¹⁾, ou bien de transformations moléculaires (oxyacides se transformant en anhydrides internes) ⁽²⁾; ou encore d'une dépolymérisation avec intervention de phénomènes colloïdo-chimiques ⁽³⁾...? Autant d'hypothèses. Pourtant, au point de vue purement scientifique, la question est intéressante; au point de vue technique, on ne peut entrevoir d'amélioration vraiment sérieuse de l'utilisation du copal-congo dans la fabrication des vernis, sans une connaissance préalable des lois de la pyrogénéation, de sa raison d'être et des modifications qu'elle apporte dans la constitution de la résine.

A. — Exécution des essais.

1. APPAREILLAGE.

L'appareillage utilisé pour l'étude de la pyrogénéation se compose essentiellement d'une cuve de distillation en

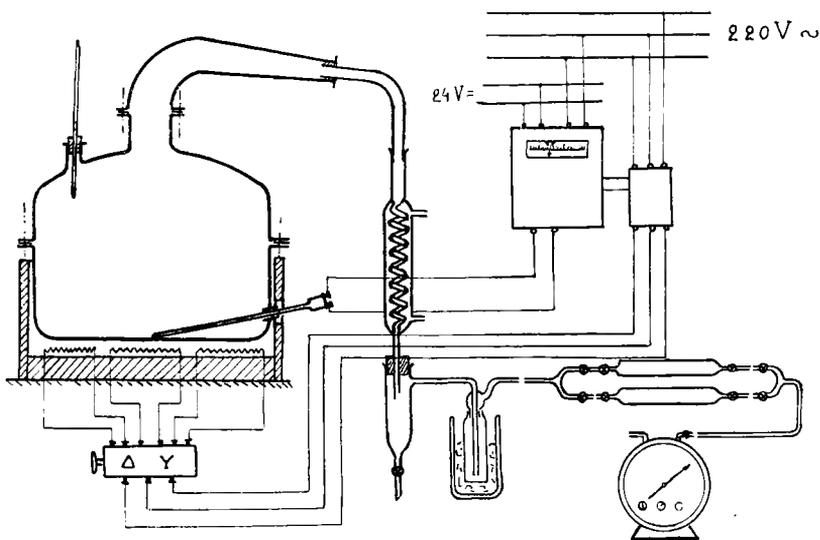


FIG. 2.

- (1) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, **9**, 962 (1926).
 (2) SCHEIBER, *Farb. Zeitung*, **2**, 41 (1929).
 (3) M. DE KEGHEL, *loc. cit.*

acier spécial anticorrosion Krupp V 4 A, de 50 cm. de diamètre et de 40 cm. de hauteur totale.

Une tubulure latérale sert à l'introduction d'un thermoélément relié à un régulateur automatique de température; celui-ci commande une résistance chauffante, constituée de 3 sections de chacune 11 A. sous 220 V.

La cuve est surmontée d'un col de cygne en acier V 4 A qui dirige les gaz et vapeurs vers les réfrigérants et appareils de prise et de mesure des gaz.

Nous avons choisi l'acier spécial pour la construction de la cuve, à cause de sa bonne résistance aux acides du copal et de sa conductibilité; divers autres matériaux, essayés, furent écartés pour diverses raisons; tels le verre (dimensions trop grandes de la cuve), la terre cuite et la fonte émaillée (ne supportent pas des chauffages forts et irréguliers), l'aluminium (est attaqué).

2. MÉTHODE DE TRAVAIL.

Dans chaque essai de pyrogénéation, l'étude porte :

a) Sur la résine : qui est examinée avant et après pyrogénéation, au point de vue de ses caractéristiques physiques et chimiques;

b) Sur les gaz : dont on mesure constamment le débit; des prélèvements successifs d'échantillons sont soumis à une analyse détaillée; on obtient ainsi les diverses compositions des gaz à mesure de leur dégagement;

c) Sur les distillats : recueillis en fractions suivant les progrès de l'opération; on les soumet à un fractionnement ultérieur.

3. CARACTÉRISTIQUES DU COPAL-CONGO UTILISÉ POUR LES ESSAIS DE PYROGÉNATION.

Les divers essais de pyrogénéation ont été effectués sur le copal-congo blanc transparent, cette variété offrant le plus de garantie d'uniformité et d'homogénéité.

Le copal est réduit en morceaux de la grosseur d'une noix; dans chaque essai on traite 2 kilogrammes de résine.

Les caractéristiques du copal-congo blanc transparent utilisé sont :

Densité ⁽¹⁾. — Essai A : 1,043; essai B : 1,042; essai C : 1,045.

D 19/4 = **0,043**.

Humidité ⁽²⁾ : **0,50** %.

Indice d'acide ⁽³⁾. — Essai A : 118; essai B : 114; essai C : 114.

I_A = **114**.

Indice de saponification. — Essai A : 147; essai B : 148,5;

essai C : 140. I_S = **147,5**.

Indice d'esther. — Essai A : 22; essai B : 34,5; essai C : 33.

I_E = **33,5**.

Indice d'acétyle. — Essai A : 84; essai B : 84. I_{ac} = **84**.

Indice d'iode. — Essai A : 136; essai B : 134; essai C : 134.

I_I = **134**.

Indice de réfraction. — n_p à 20° = 1,579.

Point de fusion ⁽⁴⁾. — Essai A : 123°C; essai B : 119°C; essai C :

116°C; pt. fus. = **119°C**.

Il serait trop long d'exposer la marche et les constatations pour chaque essai en particulier. Nous donnons au paragraphe suivant et à titre d'exemple la suite des opérations pour un essai type.

4. ESSAI TYPE DE PYROGÉNATION.

Cet essai a duré 85 minutes. La température a monté progressivement: à la 66^e minute, on a atteint 300°.

(1) Par flottage dans des solutions salines.

(2) Méthode au xylène.

(3) On prend, comme chiffre définitif, la moyenne des deux essais les mieux concordants.

(4) Plus exactement, point de ramollissement; déterminé par la méthode de Nagel (adaptation de la méthode de Kramer-Sarnow).

Voici le tableau résumant la marche de l'opération :

TABEAU I. — MARCHÉ DE L'OPÉRATION.

Temps.	Température °C.	Volume lu en litres.	Prises	
			distillat.	gaz.
0	20°	0	—	—
5	50	2.68	—	—
10	110	3.70	—	—
15	115	4.70	—	—
20	165	11.90	—	<i>a</i>
25	178	14.60	—	—
30	188	16.60	—	—
35	190	28.50	—	—
40	192	32.05	—	<i>b</i>
45	202	33.50	A	<i>c</i>
50	244	45.50	B	<i>c</i>
55	270	57.00	C	<i>d</i>
60	270	62.60	—	<i>e</i>
65	293	67.60	—	—
70	296	87.50	D	<i>f</i>
75	305	97.60	E	<i>g</i>
80	315	103.30	F	<i>h</i>
85	280	109.20	G	<i>i</i>

A. — *La résine pyrogénée.* — Le pyrocopal obtenu par cette pyrogénéation est jaune-brun, transparent, homogène.

Quelques morceaux (environ 40 gr. représentant donc 2 %) n'étaient pas complètement fondus.

Il fut obtenu 1.650 gr. de pyrocopal.

La perte en poids est donc de 350 gr., soit 17,5 %.

Voici les caractéristiques de cette résine :

Densité : D 17/15 = 1,028.

Indice d'acide. — Essai A : 38; essai B : 38. $I_A = 38$.

Indice de saponification. — Essai A : 56; essai B : 55,5. $I_S = 56$.

Indice d'esther. — Essai A : 18; essai B : 17,5. $I_E = 18$.

Indice d'acétyle. — Essai A : 39; essai B : 35. $I_{ac} = 37$.

Indice d'iode. — Essai A : 119; essai B : 119. $I_I = 119$.

Point de fusion. — Essai A : 58°5; essai B : 61°. Moyenne : 59°.

B. — *Les gaz*. — En portant en abscisses le temps, en minutes et en ordonnées les volumes, exprimés en litres, on construit (fig. 3), d'après les valeurs données par le tableau I, la courbe représentant le dégagement total observé des gaz (courbe en trait interrompu). Pour avoir le dégagement réel, il faut en défalquer les volumes dégagés uniquement par l'élévation de température; cette dernière courbe (en trait pointillé) se déduit d'un essai à blanc (cuve chargée de sable sec).

Par différence, on obtient ainsi la courbe des volumes des gaz dégagés par la pyrogénéation (en trait plein). On remarque que le dégagement gazeux devient observable vers 200°; la courbe monte assez régulièrement.

Les analyses des diverses prises de gaz ont donné les résultats suivants ⁽¹⁾ :

TABLEAU II. — ANALYSES DES PRISES DE GAZ ⁽¹⁾.

Prise	CO ₂	C _n H _{2n}	O ₂	CO	(H ₂)	CH ₄	Résidu (N ₂)
c	7	0	18.7	0	1.6	1.4	71.8
d	18.4	0	14.4	0.4	2.2	2	61
e	44	1	7	1.2	1.3	2	43.5
f	65	1.7	3.7	3.7	1.7	2	22.2
g	70	4.4	1.1	10	3.3	3.9	7.3
h	52	7.5	1	20	5.5	8	6.0
i	15.4	8.4	9.2	5.6	6.4	9	45

⁽¹⁾ Les analyses furent faites, pour le CO₂, O₂, CO, C_nH_{2n}, dans un appareil d'Orsat; le CH₄ et l'H₂ furent dosés par la méthode de Jaeger.

D'après ce tableau et en faisant déduction de l'air contenu dans les prises de gaz, on peut dresser le tableau de la composition des gaz dégagés par la pyrogénéation.

TABLEAU III. — COMPOSITION DES GAZ (air déduit).

Prise	CO ₂	CO	C _n H _{2n}	CH ₄	(H ₂)
c	70	0	0	14	16
d	79.6	1.8	0	8.8	9.7
e	89	2.4	2	4	2.6
f	88	5	2.3	2.7	2.3
g	85	12.1	5.3	4.7	4
h	56	21.5	8.1	8.6	5.9
i	35.7	12.2	18.3	19.6	14

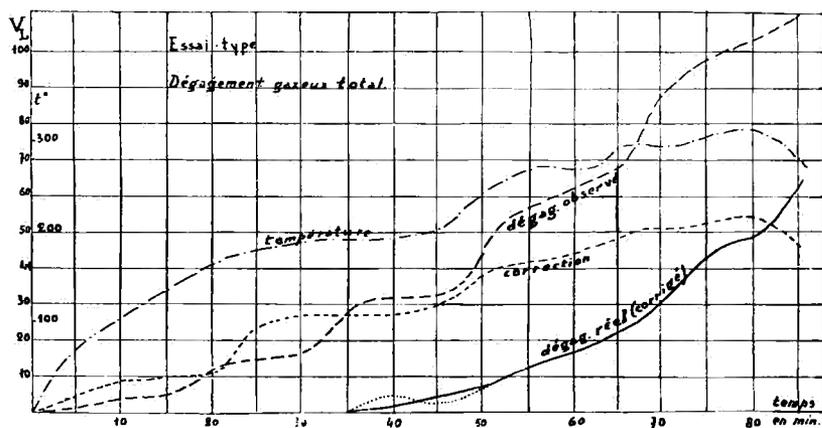


FIG. 3.

TABLEAU IV. — DÉGAGEMENT DES DIVERS GAZ.

Temps min.	Vt.	$\Delta Vt.$	CO ₂			CO			CH ₄			CN H _{2n}			H ₂			Hydrocarb. et H ₂		
			%	ΔV	V	%	ΔV	V	%	ΔV	V	%	ΔV	V	%	ΔV	V	%	ΔV	V
35	0																			
40	2	2	70	1.4		0	0		14	0.3		0	0		16	0.3		0.6		0.6
50	7.2	5.2	70	3.7	1.4	0	0		14	0.7	0.3	0	0		16	0.8	1.1	1.5		1.5
60	17	9.8	88	8.6	5.1	2	0.2	5	0.5	1.0	2	0.2		4	0.4	2.5	1.1	1.2		1.1
70	31	14	88	12.6	13.7	6	0.8	3	0.4	1.5	3	0.4		3	0.4	1.9	1.2	4.6		1.2
80	48	17	50	8.5	26.3	22	3.7	11	1.9	1.9	10	1.7		6	1.0	2.5	2.3	7.5		4.6
85	26.5	14.5	35	5.1	39.9	12	1.7	20	2.9	6.7	18	2.6		14	2	4.9	4.9	16.6		7.5

En tenant compte à la fois de la teneur centésimale des gaz dégagés en CO_2 , CO , $\text{C}_n \text{H}_{2n}$; CH_4 , H_2 (donné par le tableau III) et du dégagement total (dédduit du graphique 4), on dresse le tableau IV qui étudie le dégagement de chaque gaz en particulier.

On y trouve 3 colonnes pour chaque gaz; la première contient le pourcentage de ce gaz à un moment donné; la

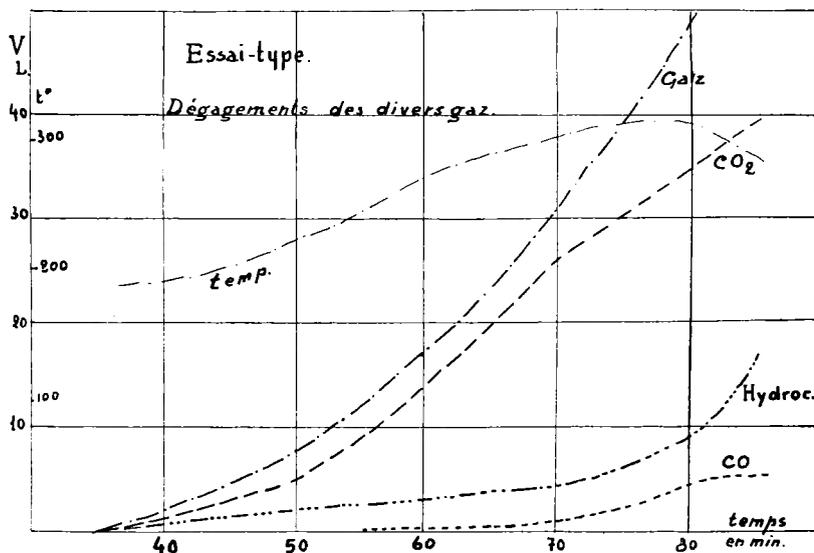


FIG. 4.

deuxième donne le volume dégagé pendant un intervalle de temps déterminé (ΔV); la troisième totalise les volumes dégagés à un instant donné (V).

Le graphique de la fig. 4 est construit d'après les 3^{es} colonnes; il donne par conséquent les volumes de chaque gaz dégagé jusqu'au moment envisagé.

On y voit que la courbe du CO_2 monte régulièrement et rapidement jusqu'à la 70^e minute, correspondant d'ailleurs à l'obtention de la température de 300°. De ce moment-là, la montée est fortement ralentie.

Les autres gaz, oxyde de carbone, hydrocarbures, hydrogène, dont l'importance était minime et l'accroissement très faible, augmentent chacun brusquement. La courbe figurative de la somme des hydrocarbures et hydrogène est caractéristique.

Afin de mettre ces faits en évidence, nous avons dressé le tableau V et le graphique 5, qui montrent l'allure des débits instantanés des divers gaz.

TABLEAU V. — DÉBITS INSTANTANÉS DES DIVERS GAZ.

Temps	CO ₂		CO		Hydrocarbures et hydrogène	
	V	D en L/H	V	D	V	D
35 - 40	1.4	16.8	0	0	0.6	7.2
40 - 50	3.7	22.2	0	0	1.5	9.0
50 - 60	8.6	59.6	0.02	0.12	1.1	6.6
60 - 70	12.6	75.6	0.8	4.8	1.2	7.2
70 - 80	8.5	51.0	3.7	22.2	4.6	25.6
80 - 85	5.1	60	1.7	20.4	7.5	90

Le graphique 5, déduit de ce tableau, est très suggestif.

On voit que le débit du CO₂ monte rapidement, atteint son maximum à la 65^e minute, en même temps que la température atteint 300°. La chute est brusque, puis la courbe remonte : cette remonte s'effectue en même temps que la chute de température.

La courbe de l'oxyde de carbone est inverse de la précédente, sans atteindre toutefois son importance.

La troisième courbe, totalisant les débits des hydrocarbures et de l'hydrogène, présente d'abord une descente très ralentie, pour monter ensuite de façon très rapide.

Le minimum de cette courbe correspond au maximum de celle du CO_2 ; c'est-à-dire que le dégagement des hydrocarbures prend une allure dominante lorsque la température monte au delà de 300° .

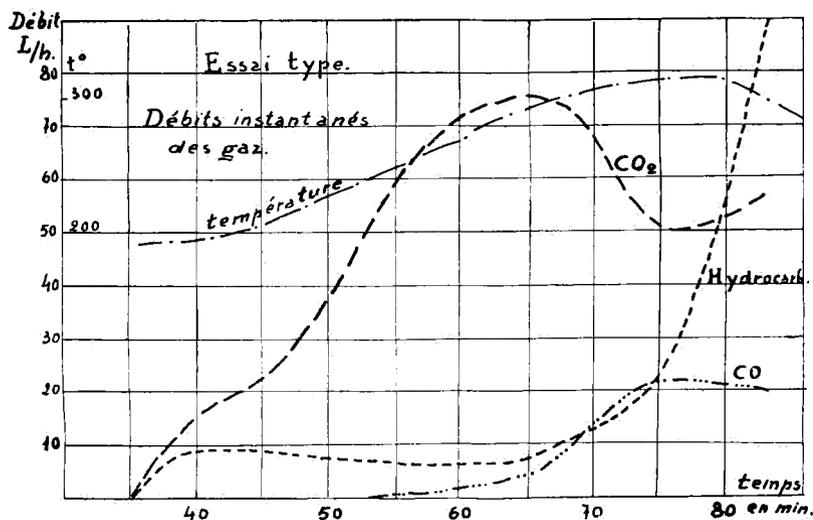


FIG. 5.

C. -- *Les distillats.* — Les distillats recueillis pendant l'essai se divisaient, pour chaque prise, en deux portions très nettes : la portion huileuse et la portion aqueuse.

La portion huileuse présente l'odeur désagréable caractéristique des huiles de copal; sa couleur, de blanche pour la première prise, jaunit progressivement, devient jaune citron, puis jaune orangé. Mais les quantités recueillies sont insuffisantes pour permettre un fractionnement par distillation.

La portion aqueuse renferme probablement divers produits de décomposition solubles dans l'eau, tels que les acides formique et acétique; mais ici également la quantité recueillie est insuffisante pour une analyse.

Il faudra recueillir les distillats de plusieurs pyrogénations, rassembler les prises homologues, afin de disposer de quantités suffisantes pour permettre les analyses.

Voici le tableau des distillats recueillis :

TABLEAU VI. — **DISTILLATS.**

Prise	Temps	Distillat total		Portion aqueuse		Portion huileuse	
		prise	total	prise	total	prise	total
A	44° min.	0.8	—	0.4	0.4	0.4	0.4
B	53 «	3.6	4.4	—	—	3.6	4.0
C	57 «	11.1	15.5	0.3	0.7	10.8	14.8
D	70 «	10.8	26.3	3.9	4.6	7.1	21.7
E	75 «	35	61.3	18	22.6	17.0	38.7
F	81 «	40	101	21	43.6	16.7	57.4
G	85 «	79	190	42	85.6	47.0	104.4
H	87 «	11	201	7.5	93.1	3.5	107.9
I	90 «	—	—	—	—	25.0	132.9

La prise I fut obtenue en chassant par la vapeur d'eau les vapeurs restant dans la cuve; on ne peut donc obtenir une prise séparée pour le distillat aqueux.

Dans un graphique construit d'après le tableau VII on voit les courbes des distillats monter lentement d'abord, jusqu'à la 70^e minute; à cet instant on atteint 300°; les courbes se relèvent, pour ensuite monter très rapidement.

B. — Discussion des résultats obtenus.

1. RÉSULTATS COMPARÉS DES DIVERS ESSAIS.

Pour chaque essai, la méthode suivie fut celle qu'on vient d'exposer pour l'essai préliminaire.

On trouvera ci-dessous, rassemblés sous forme de tableaux, les données les plus importantes recueillies par chaque essai; on remarquera que les essais diffèrent par l'allure de chauffe suivie.

TABLEAU DES PRINCIPALES DONNÉES DES DIVERS ESSAIS.

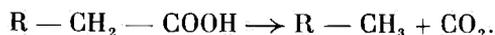
Essai.	ALLURE DE CHAUFFE.	Durée de maintien des températures			RÉSINE PYROGÉNÉE							Perte en poids.	GAZ DÉGAGÉS			Distillats		
		min.	jusq. à 300°	au-dessus de 300°	Aspect	pt. fus. °C.	densité	I _A	I _S	I _I	I _{ac}		lit.	CO ₂	CO	hydro-carbures	lit.	com. com.
1	Copal avant pyrogénéation	—	—	—	blanc transparent	119	1,043	414	147.5	134	84	—	—	—	—	—	—	—
2	Vive	70	15	—	jaune-brun	59	1,028	38	56	119	37	—	—	—	—	—	—	—
3	Lente, à feux doux	130	40	50' à 310°	pyrogénat. incomplète	—	(1,047)	(47)	(67)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	Maintien à 300°, puis pointe jusque 320	50	70	15' à 320°	brun-jaune	79	1,037	51	82	124	—	—	—	—	—	—	—	—
5	Montée contin.	60	0	80' jusque 370°	brun foncé	—	1,034	35.3	56.5	125	45.8	—	—	—	—	—	—	—
6	Montée lente, continue, très poussée, palier à 300°	80	60	50' jusque 350°	—	—	1,027	42.4	65	134	50	—	—	—	—	—	—	—
7	Maintien à 300°, puis à 350°	90	60	en 30' à 350° puis 50' à 350°	brun foncé, collant	—	1,024	40	69.5	134	20	—	—	—	—	—	—	—
8	Maintien à 300°	90	70	—	—	79	1,043	80.8	104.8	113.5	62	10.7	35.38	1.17	1.59	107.4	35.3	—

Dans les colonnes des températures, nous donnons d'abord le temps, en minutes, mis pour atteindre 300°, puis la durée du maintien de 300°; ensuite la pointe finale, caractérisée par le temps mis pour atteindre la température finale et la durée du maintien de celle-ci. Il nous est apparu, en effet, que la température de 300° était critique.

Ces premiers essais font apparaître deux phénomènes essentiels dans la pyrogénéation : une *décarboxylation* et un *cracking*. Nous étudierons séparément chacun de ces phénomènes.

2. LA DÉCARBOXYLATION.

La décarboxylation est un phénomène souvent observé lorsqu'on chauffe des acides organiques; le schéma de la transformation est le suivant :



La réaction est réversible : dans certaines conditions, sous pression notamment, elle peut s'inverser.

Dans le cas de la pyrogénéation du copal-congo, la décarboxylation est indiquée par le dégagement de CO₂ et par la diminution d'acidité de la résine. Il doit donc exister une relation entre ces deux données expérimentales : volume de CO₂ dégagé et diminution de l'acidité. Cette relation s'établit comme suit :

Si nous appelons *d* la diminution de l'acidité totale de la résine par pyrogénéation, exprimée par la différence entre les indices de saponification avant et après pyrogénéation, le volume de CO₂ dégagé, exprimé en litres et représenté par *V*, résulte de la formule suivante, aisément établie, *P* étant le poids de résine, exprimé en kilogrammes :

$$V = \frac{d \times P \times 22,4}{56}.$$

Comme la quantité de résine traitée était de 2 kilogrammes pour tous nos essais, la formule devient

$$V = 0,8 d \dots (I).$$

En appliquant cette formule aux divers essais, on trouve un dégagement de CO_2 plus fort que celui obtenu expérimentalement (voir tableau plus bas); cela provient de la diminution du poids de résine par pyrogénéation; or, le poids de résine étant un facteur intervenant dans le calcul des acidités, il faut tenir compte de la perte en poids, en introduisant une correction dans la formule (I); on aperçoit de suite que ce terme correctif sera

$$\left(1 - \frac{p}{100}\right).$$

p étant la perte en poids exprimée en %.

La formule devient alors

$$V = 0,8 d \left(1 - \frac{p}{100}\right) \dots (II).$$

Voici un tableau donnant les valeurs obtenues par le calcul et par l'expérience :

TABLEAU DES VOLUMES DE CO_2 PROVENANT DE LA DÉCARBOXYLATION.

Essai	Calculé		Obtenu expérimentalement
	d'après I	d'après II	
3	52.4	46	44
4	72	59	57.5
5	66	55	50.4
6	62.4	50	49.3
7	33	31	35

On voit que les volumes de CO_2 calculés par la formule (II) et ceux retrouvés expérimentalement sont suffisamment concordants.

Étudions maintenant la façon dont se produit la décarboxylation. Cette étude se fera le mieux par l'examen de la variation des débits instantanés du CO_2 ; nous reproduisons trois courbes caractéristiques de ces débits (fig. 6).

La température critique de la décarboxylation est envi-

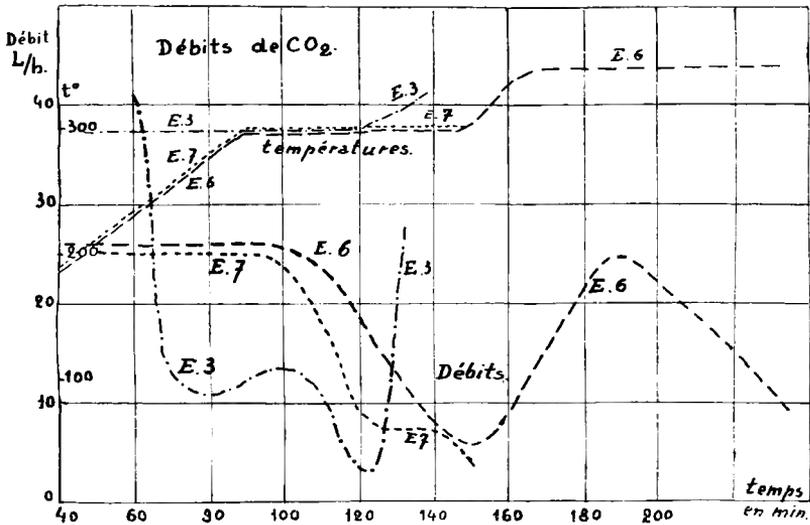


FIG. 6.

ron 300 $^{\circ}\text{C}$; c'est à cette température que le débit du CO_2 devient important.

En maintenant la température de 300 $^{\circ}$ on observe d'abord un dégagement régulier; après un certain temps, le débit diminue d'abord rapidement; ensuite vient un petit redressement, suivi de la chute définitive. Si alors on passe à une température plus élevée (350 $^{\circ}$ par exemple), le dégagement de CO_2 reprend; le débit augmente rapidement.

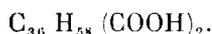
Une semblable allure de la courbe du débit fut observée lors de tous nos essais; l'allure de chauffe agit uniquement

sur l'intensité de ces phénomènes, sans en modifier l'essence. Une chauffe rapide conduit à des maxima très accentués et rapprochés (courbe E 3); un chauffage plus lent conduit à des maxima moins accentués et plus éloignés, comme si la courbe eût été étirée (courbes E 6 et E 7).

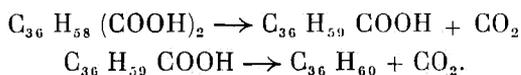
De ces constatations, il faut conclure à l'existence de deux phénomènes successifs de décarboxylation. La première phase, correspondant au premier maximum des courbes de débit, a lieu à 300° C; la seconde phase est très peu développée à cette température; elle ne prend toute son ampleur que vers 350°.

Expérimentalement, on arrive donc à la conclusion que le copal-congo, soumis à la pyrogénéation, se décarboxyle en deux stades. Voyons comment ces faits peuvent s'expliquer théoriquement.

Nous avons vu précédemment (chap. II) qu'on est amené à admettre dans le copal-congo l'existence d'un groupe d'acides dicarboxyliques de formule brute :



On peut dès lors concevoir que les deux groupements COOH, de stabilité différente, sont transformés successivement et que la pyrogénéation comporte les deux réactions successives



La première réaction correspondrait au premier maximum de la courbe de débit du CO₂ et aurait donc lieu à 300° pour le copal-congo blanc; la seconde exige une température de 350°.

3. LE CRACKING.

Un second phénomène observé lors de la pyrogénéation, est le cracking. Ce phénomène est indiqué par le dégage-

ment d'hydrocarbures, gazeux ou liquides, à température ordinaire.

La scission de molécules complexes organiques en molécules plus simples sous l'effet de la chaleur est un phénomène général; les lois en sont peu connues et l'influence de certains facteurs n'est pas nettement déterminée.

Ce qui est intéressant pour l'étude de la pyrogénéation, c'est la relation qui existe entre allure de chauffe et cracking.

Dans tous nos essais, on observe que le cracking reste

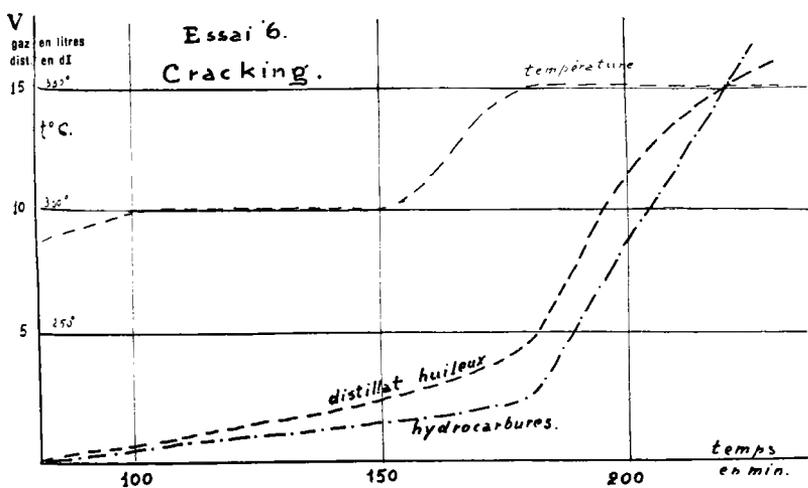


FIG. 7.

peu important, tant que la température ne dépasse pas 300°. A des températures supérieures (330 à 350°), la formation d'hydrocarbures légers devient très intense. La fig. 7 représente des courbes de dégagements d'hydrocarbures gazeux et de distillats huileux, totalisés suivant les progrès de la pyrogénéation; les valeurs indiquées sont celles obtenues à l'essai 6. On y voit la brusque inflexion de ces courbes, correspondant à l'élévation de la température.

Le cracking ne constitue pas un phénomène nécessaire à la pyrogénéation, c'est-à-dire qu'il n'a pas d'influence sur la solubilisation de la résine. Dans l'essai 7, par exemple, le

cracking fut négligeable; néanmoins, la résine traitée est parfaitement soluble dans les huiles siccatives.

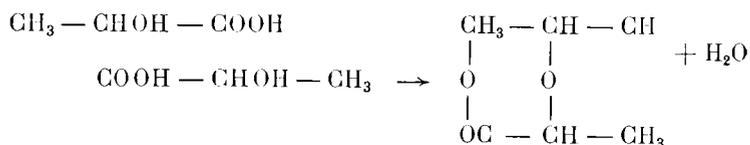
Nous considérons le cracking comme un phénomène nuisible et par conséquent à éviter; il donne lieu en effet à des pertes élevées et conduit à une résine moins dure et plus colorée.

4. LE DÉGAGEMENT D'OXYDE DE CARBONE.

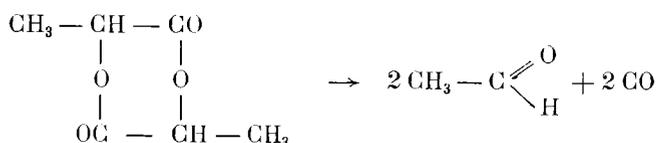
Lors de chaque essai de pyrogénéation, nous avons observé un dégagement de CO. Ce dégagement est peu important lorsque la température ne dépasse pas 310° (1 litre environ pour l'essai 7); mais lorsque le copal est soumis à une température plus élevée (350°), la production du CO devient importante (11 litres pour l'essai 6).

Le dégagement de CO s'explique par la présence dans le copal-congo d'un groupe d'oxyacides (chap. I et IV).

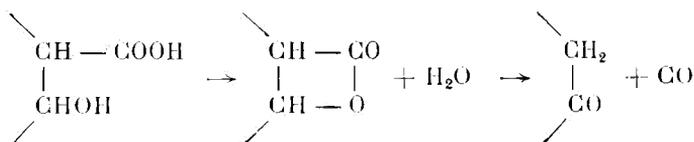
La production de CO lors du chauffage est une réaction caractéristique, présentée par la plupart des oxyacides. Cette réaction se produit en deux phases : la première consiste en la formation d'anhydrides internes aux dépens de deux molécules d'oxyacide, avec perte d'eau. Cette réaction, bien connue pour l'acide lactique, s'écrit



La seconde phase consiste en une rupture de ces anhydrides internes :



Dans le cas du copal-congo, la réaction est évidemment un peu différente, à cause du caractère hydroaromatique de la résine. On peut envisager le schéma suivant :



La formation de ce corps à fonction cétonique est importante pour la constitution chimique du copal; nous le reprendrons plus loin.

Un phénomène très net vient d'ailleurs confirmer cette transformation des oxyacides : la diminution de l'indice d'acétyle de la résine après pyrogénéation.

L'indice d'acétyle pour le copal-congo naturel est de 84; pour une résine ayant subi une pyrogénéation ménagée, il n'est que légèrement abaissé (à 62 pour l'essai 7); une pyrogénéation prolongée à température élevée conduit à un abaissement notable de l'indice d'acétyle (20 pour l'essai 6).

L'abaissement de l'indice d'acétyle démontre la disparition d'une partie de groupements OH, dont cet indice est une expression. Ainsi se confirme l'hypothèse de la transformation des oxyacides du copal-congo en anhydrides internes, puis en corps à fonction cétonique, sous l'effet de la pyrogénéation. Ces réactions deviennent très importantes lorsque la résine atteint une température de 350°.

L'anhydrisation des oxyacides intervient pour une certaine part dans la formation de l'eau recueillie dans les distillats.

Pour résumer ces diverses constatations, voici un tableau comparatif des résultats obtenus par une pyrogénéation trop poussée (essai 6) et une pyrogénéation bien conduite (essai 7).

	ESSAI 6	ESSAI 7
Température finale	350° C	300° C
Aspect de la résine	collante, noire	dure, jaune transparent
Indice de saponification	69.5	104.8
Indice d'iode	134	113.5
Indice d'acétyle	20	62
Dégagement en litres } CO ₂ CO hydrocarbures.	49	35
	11	1
	16.5	1.5
Distillat huileux en ccm.	265	35
Distillat aqueux en ccm.	174	107
Perte en poids.	20 %	10,7 %

C. — Conclusion de l'étude de la pyrogénéation.

L'étude de la pyrogénéation du copal-congo a montré que cette opération a comme réaction principale la transformation des acides dicarboxyliques insolubles en acides monocarboxyliques, solubles dans les huiles siccatives.

D'autres réactions peuvent également se produire; la transformation des oxyacides avec perte d'eau et d'oxyde de carbone, la décarboxylation des acides monocarboxyliques formés par la réaction principale en corps neutres, ainsi que les phénomènes de cracking; ces réactions secondaires sont peu importantes lorsqu'on ne dépasse pas 310° C, température à laquelle la réaction principale s'effectue normalement.

Ces constatations sont très importantes pour la technique de la pyrogénéation; elles montrent l'intérêt qu'il y a à ne pas dépasser la température critique de 310° C. En dépassant cette température, les réactions secondaires prennent une importance très grande; ces réactions sont nuisibles, parce que conduisant à un pyrocopal moins dur, plus coloré et donnant des vernis de moindre qualité et moins siccatifs; en outre elles donnent lieu à des pertes notables.

CHAPITRE IV.

ACÉTYLATION DU COPAL-CONGO.

Mode opératoire.

Dans le chapitre relatif à la constitution chimique, nous avons indiqué l'existence probable dans le copal-congo, d'un groupe d'oxyacides. Nous avons voulu vérifier la présence du groupement hydroxyle dans la molécule de ces acides, par une réaction caractéristique de ce groupement : l'acétylation.

Le copal-congo utilisé dans nos essais est la variété blanche transparente. Par une série d'essais, il fut établi que l'acétylation se fait avec le meilleur rendement en utilisant, pour deux parties de copal, un mélange acétylant composé de dix parties d'acide acétique glacial et une partie d'anhydride acétique, la réaction se terminant après cinq heures de chauffage au bain d'eau.

On décante à chaud le liquide acétique; on reprend le résidu par un peu d'acide acétique, pour en retirer le copal acétylé qui pourrait être retenu.

La solution acétique est alors diluée avec son volume d'eau; on précipite ainsi le copal acétylé. Celui-ci est lavé avec des solutions étendues de carbonate sodique, puis à l'eau; ensuite on sèche, de préférence sous pression réduite.

Environ 40 % de la résine mise en œuvre sont ainsi transformés en dérivé acétylé.

Le dérivé acétylé du copal-congo, que nous appellerons l'*acétocopal*, est une matière jaune clair, résineuse, transparente, plastique, déformable à la main.

L'acétocopal est soluble dans un grand nombre de dis-

solvants organiques, tels que : benzène, toluène, alcool amylique, acétone, acétate d'éthyle, acétate d'amyloxy, trichloréthylène, dibromure d'éthylène, chlorure de benzyle, alcool benzylique, tricrésylphosphate; moins soluble dans l'alcool éthylique, le tétrachlorure de carbone, l'éthylbenzène, le chlorure amylique; très peu soluble dans l'éther ordinaire et l'éther de pétrole.

Caractéristiques de l'acétocopal.

Point de fusion : 66° C ⁽¹⁾.

Point de ramollissement : 34,7° C (par la méthode Kramer-Sarnow).

Densité :

$$D_4^{20} = 1,03900$$

$$D_4^{100} = 0,99683$$

Indice d'acide direct : 121.

Indice de saponification : 257 (après 6 h. chaud).

Indice d'acétyle :

par différence :

$$I_s - I_A = I_{ac} = 136$$

direct (méthode Lewkowitsch) : 131.

Indice d'iode : 129.

Indice de réfraction :

$$N_D = 1,5267 \text{ à } 20^\circ.$$

Réfraction spécifique :

$$R_L = 0,2955.$$

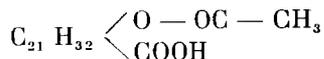
(1) Nous opérons comme suit pour la détermination des points de fusion des matières non pulvérisables : dans un petit cube de 5 mm. de diamètre intérieur, fermé à une extrémité, on introduit la matière à essayer sur une hauteur de 1 cm.; on surmonte de 5 gr. de mercure. On plonge le tube, accolé à un thermomètre, dans un bain chauffé (eau, acide sulfurique, glycérine, etc.). On note la température à laquelle la première gouttelette de matière vient surnager au mercure. Cette méthode convient particulièrement pour les corps non pulvérisables, qui ne changent pas d'aspect par la fusion. Buis employait des tubes plus étroits (danger de capillarité) et surmontait la matière avec de l'eau. La méthode que nous indiquons est plus sûre et plus générale.

Etablissement de la formule de l'acétocopal.

Tschirch et Engel ⁽¹⁾ donnent comme formule des oxyacides du copal-congo :



On en déduit pour le dérivé acétylé :



ce qui se vérifie par l'analyse élémentaire :

	C	H	O
calculé pour $C_{24} H_{36} O_4$:	75	9	16
trouvé	75,39	10,54	14,07

L'indice d'acétyle confirme également cette formule :

calculé : 140

trouvé $\left\{ \begin{array}{l} 136 \text{ (méthode indirecte).} \\ 131 \text{ méthode directe).} \end{array} \right.$

Deux doubles liaisons sont indiquées par l'indice d'iode :

calculé : $I_1 = 130$

trouvé : $I_1 = 129$

Conclusions.

La présence d'oxyacides dans le copal-congo est démontrée par la réalisation d'un dérivé acétylé. Dans les limites d'exactitude assignées à un produit naturel complexe, les déterminations des caractéristiques du dérivé acétylé confirment la formule donnée par Tschirch et Engel pour les oxyacides :



Cette formule peut donc être considérée comme suffisamment approchée.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

Possibilités techniques de l'acétocopal.

L'acétocopal est une matière plastique, aisément soluble dans de nombreux dissolvants. Par évaporation de sa solution, il forme une pellicule adhérente, brillante, transparente, très souple; on peut ainsi envisager son utilisation pour la fabrication de vernis à séchage rapide, soit seul, soit additionné de copal pyrogéné, qui augmente sa dureté.

Nous avons préparé quelques vernis à base d'acétocopal, mis en solution dans des solvants plus ou moins volatils convenablement dosés; voici une formule, à titre d'exemple :

acétocopal	100 parties (en poids).
pyrocopal	100 id.
acétate d'éthyle	100 id.

Ce vernis sèche en trois heures; la pellicule obtenue est lisse, brillante, adhérant fortement au verre, au bois, au cuivre; son élasticité lui permet de subir, sans craqueler, des pliages brusques à angle très vif.

L'acétocopal, par sa solubilité dans les dissolvants utilisés généralement pour les dérivés cellulosiques (nitrocellulose, acétate, butyrate ou benzoyle de cellulose), peut également entrer dans la composition des vernis cellulosiques; ces vernis comportent, comme on sait, une quantité importante de certaines résines choisies pour leur solubilité et spécialement traitées, le plus souvent à poids égal de dérivé cellulosique. Ces additions apportent à la pellicule le brillant et surtout l'adhérence aux divers supports. L'acétocopal remplit parfaitement ces conditions.

Voici, à titre d'exemple, deux compositions de ce genre qui ont donné de bons résultats :

Vernis à la nitrocellulose :

- 10 parties nitrocellulose type vernis;
- 10 parties acétocopal;
- 10 parties acétate de butyle.

Vernis à l'acétate de cellulose :

- 5 parties acétate de cellulose;
- 5 parties acétocopal;
- 20 parties acétate de méthyle;
- 10 parties diacétone-alcool;
- 10 parties alcool éthylique;
- 15 parties benzène;
- 2 parties dichlorhydrine;
- 0,1 partie alcool benzylique.

Ce sont là des perspectives qui paraissent intéressantes. L'acétocopal pourra trouver son utilisation dans des applications où l'on recherche une matière résineuse, plastique, fusible, soluble, brillante, adhérente et résistante aux agents extérieurs.

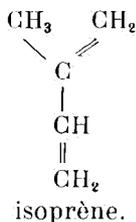
L'acétylation du copal-congo est une voie nouvelle et qui se révèle féconde en résultats pratiques. La transformation, par des méthodes très simples, du copal-congo en une matière jouissant de propriétés toutes spéciales sera sans doute de nature à créer des débouchés nouveaux au copal de notre Colonie.

CHAPITRE V.

**CONSIDERATIONS ET APERÇUS NOUVEAUX
SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DU COPAL-CONGO.**

En se basant sur les données de l'analyse par fractionnement du copal-congo, de l'étude de la pyrogénéation et de l'acétylation, on arrive à des considérations qui apportent quelques éclaircissements sur la constitution chimique du copal-congo.

Des travaux relativement récents, sur les résines provenant des conifères, notamment la colophane, ont conduit Aschan ⁽¹⁾ à émettre l'hypothèse de la formation des acides résiniques à partir de l'isoprène :



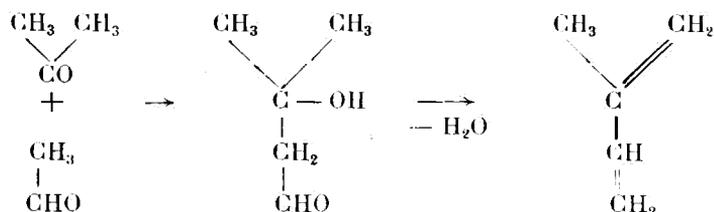
Cet hydrocarbure serait à la base de la formation de molécules plus complexes, soit des polyterpènes supérieurs, soit des acides résiniques.

Ainsi s'expliqueraient les nombreuses analogies relevées entre les terpènes et les résines.

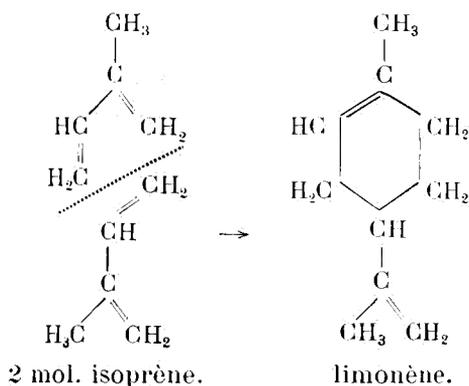
L'isoprène serait formé, toujours d'après Aschan, à partir d'une condensation alcoolique d'acétone et d'aldéhyde acétique, de deux corps qui se produisent par fer-

⁽¹⁾ ASCHAN, *Chem. Ztg.*, 1924, p. 149.

mentation des sucres et dans d'autres réactions enzymatiques. Il se formerait ainsi un glycol qui, par une double déshydratation, très fréquente dans un processus biologique, donnerait l'isoprène :



Le premier pas de la condensation de l'isoprène en molécules plus complexes est la formation soit d'un limonène (dextrogyre ou lévogyre), soit du dipentène, forme inactive des limonènes :

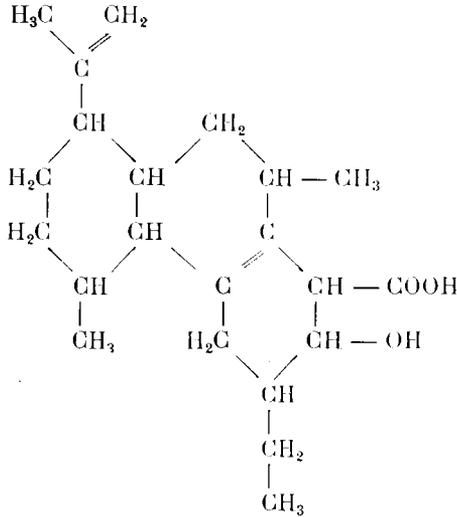


Or, nous avons isolé le limonène *l* dans les huiles essentielles du copal-congo et cela en quantités prépondérantes. On peut ainsi jeter un pont entre les résines des conifères et les résines des légumineuses, groupe auquel appartient le copal : une relation existe donc entre ces diverses résines et plus étroite qu'on ne l'admettait généralement.

La présence du limonène fournit une autre indication intéressante : si l'hypothèse d'Aschan est vraie, et elle est, en effet, vraisemblable et a été confirmée par d'autres

chercheurs ⁽¹⁾, en ce cas on doit retrouver dans la formule des acides résiniques la présence d'une ou plusieurs molécules de limonène.

D'après cela et en se basant sur les travaux de Ruzicka ⁽²⁾, qui ont montré la présence dans de nombreuses résines d'un squelette à trois noyaux condensés, on peut proposer, pour les oxyacides du copal-congo, une formule du genre :

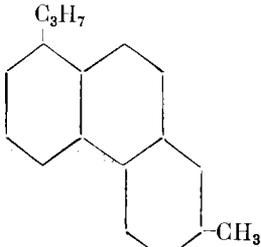


acide congopalolique : C₂₁ H₃₃ OH · COOH.

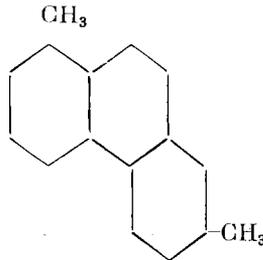
(1) TSCHIRCH, *loc. cit.* — RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, **15** (1932), p. 1300.

(2) Travaux parus dans *Helvetica Chimica Acta*.

Par déshydrogénation, Ruzicka obtient, à partir des acides abiétiques, le rétène et, à partir des acides manilcopaliques, le pimanthrène :



rétène
ou 1-méthyl-7-isopropyl-
phénanthrène.



pimanthrène
ou 1-7 diméthyl-
phénanthrène.

Cette formule de structure satisfait aux caractéristiques déterminées lors de l'étude de l'acétocopal, qui en dérive. En outre, la formule de structure du limonène y est apparente (notamment le premier noyau).

En tout état de cause, la présence du limonène est un chaînon important pour l'étude de la constitution chimique du copal-congo.

L'idée émise par Bauer et Gonser ⁽¹⁾ au sujet des acides congocopaliques de Tschirch, assumant à ces acides une double fonction carboxylique, doit être définitivement admise. L'étude de la pyrogénéation établit de façon très nette la présence de deux groupements COOH, de stabilité différente; la concordance entre les chiffres théoriques et les données expérimentales est convaincante.

On peut également calculer, d'après les données de l'étude de la pyrogénéation, la proportion d'acides dicarboxylés présents dans le copal-congo.

On part, pour cela, des données de l'essai 7, où la première décarboxylation a eu lieu complètement, la seconde n'ayant pas encore commencé.

Il s'est dégagé 35 l. de CO₂, ce qui correspond à

$$\frac{44 \times 35}{23,4 \times 20} = 3,43 \text{ gr. pour } 100 \text{ gr. de résine.}$$

Le poids moléculaire des acides dicarboxylés est de 548, d'après la formule C₃₆H₅₈(COOH)₂. Donc 548 gr. d'acides dicarboxylés donnent, à la première décarboxylation, 44 gr. de CO₂. La teneur du copal en ces acides sera

$$\frac{548 \times 3,43}{44} = 42,7 \text{ } \%.$$

Nous avons donc environ 43 % d'acides dicarboxylés, appelés par Tschirch acides congocopaliques, de formule brute C₃₆H₅₈(COOH)₂. Tschirch et Engel indiquaient une proportion de 48 à 50 %.

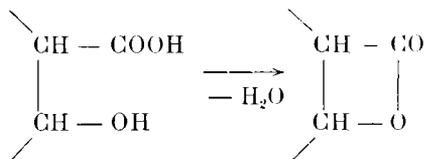
(1) *Loc. cit.*

A côté de ces acides dicarboxylés, l'existence d'oxyacides, envisagée d'abord par Tschirch et Engel, a été nettement établie par l'acétylation. La formation de dérivés acétylés est une preuve certaine de l'existence du groupement fonctionnel hydroxyle.

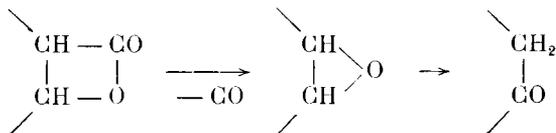
La formule brute que Tschirch et Engel donnent à leurs oxyacides : $C_{21}H_{33}OH COOH$ a été reconnue comme fondée. L'étude de la pyrogénéation apporte une confirmation de l'existence des oxyacides, par le dégagement de CO , qui est un phénomène fréquemment observé lorsqu'on chauffe des oxyacides.

De plus, cette étude permet de formuler des hypothèses fécondes sur les transformations subies par les oxyacides du copal-congo, que nous continuerons d'appeler, suivant la nomenclature de Tschirch, les acides congocopaloliques, pour les différencier des acides non hydroxylés, les acides congocopaliques.

On peut envisager deux stades dans le processus de la transformation des acides congocopaloliques. Dans la première phase, il y a perte d'une molécule d'eau et formation d'anhydrides ⁽¹⁾ :



Dans la seconde phase, il y a perte de CO :



(1) Pour la simplicité de l'écriture, nous supposons les groupements $COOH$ et OH fixés sur deux carbones voisins dans la molécule; bien entendu, ceci n'a aucune influence sur la suite des réactions : les deux groupements pourraient aussi bien se trouver sur des noyaux différents et même appartenir à des molécules différentes. Le schéma des réactions reste le même.

Il subsisterait finalement, dans notre hypothèse, un corps à fonction cétonique, du genre de la cyclohexanone.

On peut aller plus loin et voir dans ce dernier stade de transformation des oxyacides le mécanisme de la formation de *résènes*.

Nous avons vu que par *résènes* on entend généralement des constituants résiniques oxygénés insaponifiables, insolubles dans les solutions alcalines, chimiquement inertes; ces corps renferment de l'oxygène, mais celui-ci n'est ni hydroxylique, ni carboxylique. Tschirch croit que ce sont des oxypolyterpènes; d'après lui, le copal-congo renferme environ 12 % de *résènes*. D'autre part, un indice de carbonyle a été relevé pour les résines contenant des *résènes* ⁽¹⁾.

On peut donc envisager que les oxyacides du copal-congo donnent naissance à des corps oxygénés, l'oxygène étant renfermé dans le radical carbonyle. La formation de ces corps carbonylés se fait rapidement aux températures de la pyrogénéation; il est également possible qu'elle se fasse lentement dans la résine même, aux conditions normales de température : là serait peut-être l'origine de ces *résènes*, dont la constitution chimique et la formation sont restées très obscures ⁽²⁾.

⁽¹⁾ L'indice de carbonyle indique la quantité d'oxygène présent sous forme de groupement CO (cétonique ou aldéhydique).

⁽²⁾ « Il faut admettre que nous ne savons pratiquement rien à leur sujet » : H. BARRY, *Natural Varnish Resins*. London (1932).

CHAPITRE VI.

AVENIR DU COPAL-CONGO.

Le copal-congo est un produit naturel de toute première valeur. Mais pendant trop d'années on s'est contenté de ramasser ce magnifique présent de la nature, de le nettoyer superficiellement et de le livrer ainsi au consommateur, qui, mal éclairé, lui faisait subir une mise en œuvre pour le moins rudimentaire.

Cette façon d'agir a porté sa condamnation en elle-même : l'apparition des résines synthétiques, qui, fruits d'études scientifiques très poussées, de présentation avantageuse et d'une utilisation technique aisée, sans cesse adaptées aux nouveaux besoins, ont rapidement conquis aux dépens du copal-congo une place importante sur le marché des résines. Les progrès des résines synthétiques ont fait sentir, tardivement, le besoin d'études scientifiques sur le copal-congo.

Ces études seront longues et difficiles. Cependant, elles sont indispensables et seules capables de faire regagner au copal-congo le retard accumulé par de nombreuses années d'inertie.

Déjà quelques points sont acquis, comme, par exemple, certains aperçus sur la constitution chimique et les caractéristiques physiques du copal-congo; les données recueillies permettent de sérieux espoirs de progrès.

L'étude de la pyrogénéation jette une vive lumière sur le mécanisme de cette opération et laisse entrevoir la possibilité d'exploiter techniquement les conclusions émises. Par une pyrogénéation préalable et rationnelle, on affranchirait le fabricant de vernis d'un traitement difficile et

hasardeux en même temps qu'on améliorerait la présentation de la résine et sa classification en un nombre restreint de types de pyrocopals standardisés.

La préparation de dérivés acétylés constitue une orientation nouvelle, qui ouvre de grands horizons et qui montre qu'on entre peut-être dans une nouvelle période, où la résine naturelle ne serait plus vendue comme une matière première brute, mais sous forme d'un produit intermédiaire, préparé en vue de l'utilisation spéciale à laquelle on le destine.

On n'en est qu'aux débuts de l'étude scientifique du copal-congo, mais déjà celle-ci se montre féconde et laisse entrevoir des voies qui permettront bientôt à la résine naturelle de notre Colonie de reprendre sur le marché une place prépondérante.

Il est à souhaiter que le travail entamé soit continué dans des directions strictement scientifiques, avec toute la méthode et toute la persévérance voulues; il est hors de doute qu'à la suite de ces efforts, le copal du Congo belge sera appelé à jouer un rôle de premier plan parmi les résines tant naturelles qu'artificielles et deviendra ainsi une source de prospérité toujours grandissante pour la Colonie.

BIBLIOGRAPHIE DU COPAL-CONGO.

A. — Documentation générale.

- J. PIÉRAERTS et F. DUCHESNE, Le Copal. (Revue *Congo*, 2^e année, t. II, n^o 4, p. 453, nov. 1921; 3^e année, t. I, n^o 2, p. 208 février 1922.)
- L. PYNART, Le Copal et son exploitation au Congo belge. (*Bulletin agricole du Congo belge*, vol. XV, n^o 2, juin 1924.)
- Major G. VERVLOET, *Le Copal du Congo*. Edité par la « Société Coloniale Anversoise », Anvers, 1932.
- J. BAYER, Le Copal. (*Bulletin de Renseignements de l'Office colonial*. Bruxelles, avril 1922.)
- ED. DE KEYN, *Les Gommés copales d'Afrique*. Ed. Vanderauwera, Bruxelles, 1899.
- CH. COFFIGNIER, *Les Vernis*. Ed. Baillièrre, Paris, 1921.

B. — Documentation scientifique et technique.

- A. TSCHIRCH und E. STOCK, *Die Harze*, t. I et II (III à paraître). Berlin, 1933.
- *Harze und Harzbehälter*. Berlin, 1906.
- H. WOLF-BERLIN, *Die Natürlichen Harze*. Stuttgart, 1928.
- T. HEDLEY BARRY, *Natural Varnish Resins*. London, 1932.
- VEZES et DUPONT, *Les Résines*. Paris, 1921.
- K. DIETERICH, *Analyse der Harze*. Berlin, 1900.
- E. STOCK, *Die Grundlagen der Lack- und Farbenfabrikation*.
- VON WIESER, *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches*.
- A. TSCHIRCH et ENGEL, Kongo-Kopal. (*Arch. Pharm.*, 1908, p. 293.)
- BAUER et GONSER, Kongo-Kopalsauere. (*Chem. Umschau*, 33, 21, p. 250, octobre 1926.)
- E. STOCK, Der Copalschmelzprozess. (*Farbenzeit.*, 15, 923, 1910, et 37, 484.)
- PEARCE, Preparation and properties of esters of Congo and Manila-copal. (*J. Eng. Chim.*, 19, 2, 285, 1927.)
- BRENDEL, Esterification of Congo-copal. (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 43, 3, 863, 1924.)
- BOTTLER, Ueber Afrikanische Kopale. (*Zeitsch. f. Nahrungsm.*, V, 1-5, 1892.)
- SCHIEBER, La maturation des copals. (*Farbe u. Lack*, 2, 41, 488, 1929.)
- E. MERTENS, Recherches sur le copal du Congo. (*Bull. de l'Institut Royal Colonial Belge*, IV, 1, 1933.)
- E. DE WILDEMAN, Quelques considérations sur les résines dénommées « copals ». (*Ibid.*, IV, 2, p. 478, 1933.)

**

N. B. — Nous ne pouvons donner ici que les travaux intéressant directement le Copal-Congo; les études sur les autres résines naturelles sont bien plus nombreuses et leur énumération dépasserait les cadres du présent mémoire.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION...	5
CHAPITRE I. — <i>Caractéristiques physiques et chimiques du copal-congo.</i>	9
1. Classification ...	9
2. Caractéristiques physiques et chimiques ...	11
a) Méthodes ...	11
b) Résultats ...	11
c) Discussion...	11
3. Fluorescence aux R. U.-V. ...	13
a) En morceaux ...	14
b) En poudre... ..	15
c) En solution ...	15
d) Conclusions ...	16
4. Solubilité du copal-congo ...	16
5. Coloration et âge... ..	19
CHAPITRE II. — <i>Etat des connaissances sur la constitution chimique...</i>	22
CHAPITRE III. — <i>Etude de la pyrogénéation...</i>	28
A. — Exécution des essais ...	30
1. Appareillage ...	30
2. Méthode ...	31
3. Caractéristiques ...	31
4. Essai type... ..	32
B. — Discussion des résultats ...	40
1. Résultats comparés ...	40
2. Décarboxylation ...	42
3. Cracking ...	45
4. Dégagement de CO ...	47
C. — Conclusions ...	49
CHAPITRE IV. — <i>Acétylation</i> ...	50
Mode opératoire... ..	50
Caractéristiques de l'acéto-copal ...	51
Établissement de la formule de l'acéto-copal ...	52
Possibilités techniques ...	53
CHAPITRE V. — <i>Considérations et aperçus nouveaux sur la constitution chimique du copal-congo</i> ...	55
CHAPITRE VI. — <i>Avenir du copal</i> ...	61
BIBLIOGRAPHIE... ..	63
TABLE DES MATIÈRES ...	64

LISTE DES MÉMOIRES PUBLIÉS

COLLECTION IN-8°

SECTION DES SCIENCES MORALES ET POLITIQUES

Tome I.

- PAGÈS, R. P. *Au Ruanda, sur les bords du lac Kivu (Congo belge). Un royaume hamite au centre de l'Afrique* (703 pages, 29 planches, 1 carte, 1933) . . . fr. 125 »

Tome III.

1. PLANQUAERT, R. P. M., *Les Jaga et les Bayaka du Kwango* (184 pages, 18 planches, 1 carte, 1932) . . . fr. 45 »
 2. LOUWERS, O., *Le problème financier et le problème économique au Congo Belge en 1932* (69 pages, 1933) . . . 12 »
 3. MOTTOULLE, le Dr L., *Contribution à l'étude du déterminisme fonctionnel de l'industrie dans l'éducation de l'indigène congolais* (48 pages, 16 planches, 1934) . . . 30 »

Tome IV.

- MERTENS, R. P. J., *Les Ba dzing de la Kamtsha (1^{re} partie · Ethnographie)* (381 pages, 3 cartes, 42 figures, 10 planches, 1935) . . . 60 »

Tome V.

- 2 VAN REETH, E. P., *De Rol van den moederlijken oom in de inlandsche familie* (Verhandeling bekroond in den jaarijkschen Wedstrijd voor 1935) (35 bl., 1935) . . . 5 »

SECTION DES SCIENCES NATURELLES ET MÉDICALES

Tome I.

1. ROBYNS, W., *La colonisation végétale des laves récentes du volcan Rumoka (laves de Kateruzi)* (33 pages, 10 planches, 1 carte, 1932) . . . fr. 15 »
 2. DUBOIS, le Dr A., *La lèpre dans la région de Wamba-Pawa (Ucle-Nepoko)* (87 pages, 1932) . . . 13 »
 3. LEPLAE, E., *La crise agricole coloniale et les phases du développement de l'agriculture dans le Congo central* (31 pages, 1932) . . . 5 »
 4. DE WILDEMAN, E., *Le port suffrutescent de certains végétaux tropicaux dépend de facteurs de l'ambiance!* (51 pages, 2 planches, 1933) . . . 10 »
 5. ADRIAENS, L., CASTAGNE, E. et VLASSOV, S., *Contribution à l'étude histologique et chimique du Sterculia Bequaerti De Wild.* (112 pages, 2 planches, 28 fig., 1933) . . . 24 »
 6. VAN NIESEN, le Dr R., *L'hygiène des travailleurs noirs dans les camps industriels du Haut-Katanga* (248 pages, 4 planches, carte et diagrammes, 1933) . . . 45 »
 7. STEYAERT, R. et VRYDAGH, J., *Etude sur une maladie grave du cotonnier provoquée par les piqûres d'Helopeltis* (55 pages, 32 figures, 1933) . . . 20 »
 8. DELEVOY, G., *Contribution à l'étude de la végétation forestière de la vallée de la Lukuga (Katanga septentrional)* (124 pages, 5 planches, 2 diagr., 1 carte, 1933) . . . 40 »

Tome II.

1. HAUMAN, L., *Les Lobelia géants des montagnes du Congo belge* (52 pages, 6 figures, 7 planches, 1934) . . . 15 »
 2. DE WILDEMAN, E., *Remarques à propos de la forêt équatoriale congolaise* (120 p., 3 cartes hors texte, 1934) . . . 26 »
 3. HENRY, G., *Etude géologique et recherches minières dans la contrée située entre Ponthierville et le lac Kivu* (51 pages, 6 figures, 3 planches, 1934) . . . 16 »
 4. DE WILDEMAN, E., *Documents pour l'étude de l'alimentation végétale de l'indigène du Congo belge* (264 pages, 1934) . . . 35 »
 5. POLINARD, E., *Constitution géologique de l'Entre-Lulua-Bushimaie, du 7° au 8° parallèle* (74 pages, 6 planches, 2 cartes, 1934) . . . 22 »

Tome III.

1. LEBRUN, J., *Les espèces congolaises du genre Ficus L.* (79 pages, 4 figures, 1934) . . . 12 »
 2. SCHWETZ, le Dr J., *Contribution à l'étude endémiologique de la malaria dans la forêt et dans la savane du Congo oriental* (45 pages, 1 carte, 1934) . . . 8 »
 3. DE WILDEMAN, E., TROLLI, GREGOIRE et OROLOVITCH, *A propos de médicaments indigènes congolais* (127 pages, 1935) . . . 17 »
 4. DELEVOY, G. et ROBERT, M., *Le milieu physique du Centre africain méridional et la phytogéographie* (104 pages, 2 cartes, 1935) . . . 16 »

Tome IV.

1. JADIN, le Dr J., *Les groupes sanguins des Pygmées* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1935) (26 pages, 1935) . . . 5 »
 2. JULIEN, Dr P., *Bloedroeponderzoek der Efé-pygmeeën en der omronende Negerstammen* (Verhandeling welke in den jaarijkschen Wedstrijd voor 1935 eene eervolle vermelding verwierf) (32 bl., 1935) . . . 6 »

SECTION DES SCIENCES TECHNIQUES

Tome I.

1. FONTAINAS, P., *La force motrice pour les petites entreprises coloniales* (188 p., 1935) . . . 19 »
 2. HELLINCKX, L., *Etudes sur le Conal-Congo* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1935) (64 pages, 7 figures, 1935) . . . 11 »

COLLECTION IN-4°

SECTION DES SCIENCES NATURELLES ET MÉDICALES

Tome I.

1. ROBYNS, W., <i>Les espèces congolaises du genre Digitaria Hall</i> (52 p., 5 pl., 1931). fr.	20 "
2. VANDERYST, R. P. HYAC., <i>Les roches oolithiques du système schisto-calcaireux dans le Congo occidental</i> (70 pages, 10 figures, 1932)	20 "
3. VANDERYST, R. P. HYAC., <i>Introduction à la phytogéographie agrostologique de la province Congo-Kasai. (Les formations et associations)</i> (154 pages, 1932)	32 "
4. SCAËTTA, H., <i>Les famines périodiques dans le Ruanda. — Contribution à l'étude des aspects biologiques du phénomène</i> (42 pages, 1 carte, 12 diagrammes, 10 planches, 1932).	25 "
5. FONTAINAS, P. et ANSOTTE, M., <i>Perspectives minières de la région comprise entre le Nil, le lac Victoria et la frontière orientale du Congo belge</i> (27 p., 2 cartes, 1932).	10 "
6. ROBYNS, W., <i>Les espèces congolaises du genre Panicum L.</i> (80 pages, 5 planches, 1932)	25 "
7. VANDERYST, R. P. HYAC., <i>Introduction générale à l'étude agronomique du Haut-Kasai. Les domaines, districts, régions et sous-régions géo-agronomiques du Vicariat apostolique du Haut-Kasai</i> (82 pages, 12 figures, 1933)	25 "

Tome II.

1. THOBEAU, J. et DU TRIEU DE TERDONCK, R., <i>Le gîte d'uranium de Shinkolobwe-Kasolo (Katanga)</i> (70 pages, 17 planches, 1933)	50 "
2. SCAËTTA, H., <i>Les précipitations dans le bassin du Kivu et dans les zones limitrophes du fossé tectonique (Afrique centrale équatoriale). — Communication préliminaire</i> (108 pages, 28 figures, cartes, plans et croquis, 16 diagrammes, 10 planches, 1933)	60 "
3. VANDERYST, R. P. HYAC., <i>L'élevage extensif du gros bétail par les Bamponbos et Baholos du Congo portugais</i> (50 pages, 5 figures, 1933)	14 "
4. POLINARD, E., <i>Le socle ancien inférieur à la série schisto-calcaire du Bas-Congo. Son étude le long du chemin de fer de Matadi à Léopoldville</i> (116 pages, 7 figures, 8 planches, 1 carte, 1934).	40 "

Tome III.

SCAËTTA, H., <i>Le climat écologique de la dorsale Congo-Nil</i> (335 pages, 61 diagrammes, 20 planches, 1 carte, 1934)	100 "
---	-------

Tome IV.

1. POLINARD, E., <i>La géographie physique de la région du Lubilash, de la Bushimate et de la Lubi vers le 6° parallèle Sud</i> (38 pages, 9 figures, 4 planches, 2 cartes, 1935)	25 "
2. POLINARD, E., <i>Contribution à l'étude des roches éruptives et des schistes cristallins de la région de Bondo</i> (42 pages, 1 carte, 2 planches, 1935).	15 "
3. POLINARD, E., <i>Constitution géologique et pétrographique des bassins de la Kotto et du M'Bari, dans la région de Bria-Yalinga (Oubangui-Chari)</i> (160 pages, 21 figures, 3 cartes, 13 planches, 1935).	60 "

SECTION DES SCIENCES TECHNIQUES

Tome I.

1. MAURY, J., <i>Triangulation du Katanga</i> (140 pages, fig., 1930)	fr. 25 "
2. ANTHOINE, R., <i>Traitement des minerais aurifères d'origine filonienne aux mines d'or de Kilo-Moto</i> (163 pages, 63 croquis, 12 planches, 1933)	50 "
3. MAURY, J., <i>Triangulation du Congo oriental</i> (177 pages, 4 fig., 3 planches, 1934).	50 "

Sous presse.

LAMAN, K.-E., <i>Dictionnaire kikongo-français</i> (in-8°).
LEPLAE, E., <i>Les plantations de café au Congo belge. — Leur histoire (1881-1935). — Leur importance actuelle</i> (in-8°).
BITTREMIEUX, R. P. L., <i>La Société secrète des Bakhimba au Mayombe</i> (in-8°).
ANTHOINE, R., <i>L'amalgamation des minerais à or libre à basse teneur de la mine du mont Tsi</i> (in-4°).