

26^{me} Leçon

Phénomènes de fermentation. - Les produits organiques sont transformés par des procédés divers parmi lesquels un rôle particulièrement important est joué par les fermentations, dans lesquelles les transformations se produisent sous l'influence soit d'un organisme vivant (ferment figuré), soit d'un produit sécrété par un organisme vivant (diastase ou enzyme). Les fermentations sont utilisées depuis très longtemps pour préparer les liqueurs dites fermentées (vin, bière, etc..), mais l'étude du mécanisme suivant lequel elle se produisent est de date récente, et a été développée surtout par Pasteur et son école.

Les premières observations ont porté sur la fabrication de la bière.

On sait que la bière est obtenue en partant d'une décoction d'orge germé. Les grains d'orge abandonnés à la chaleur humide germent et l'amidon qu'ils contiennent se transforme en maltose, sucre qui se transforme lui-même ultérieurement en alcool.

Fayen et Tersoz en 1832 en traitant par l'alcool une infusion d'orge germé ou malt, obtinrent la précipitation d'une poudre blanche qui peut être isolée, puis redissoute; la solution ainsi obtenue liquéfie rapidement l'empois d'amidon et le transforme en sucre, surtout si on opère vers 50 ou 60°; ils appelèrent cette substance la diastase. Depuis on a découvert un grand nombre de corps analogues et on leur a donné la dénomination générale de diastases attribuant à chacun d'eux un nom qui caractérise son action; la diastase de Fayen et Tersoz, qui transforme les matières amylacées est l'amylase.

D'autre part, à partir de 1855, Pasteur étudiant d'abord la fermentation lactique (formation de l'acide lactique à partir du lactose) puis la fermentation alcoolique (transformation du glucose en alcool) établit que la marche de ces phénomènes était corrélatrice de l'existence et du développement d'organismes microscopiques qu'il appelle les ferments, le ferment lactique et la levure de bière ou ferment alcoolique.

On sait quelle extension Pasteur a su donner à ces études, établissant d'abord l'inexistence des générations dites spontanées et la nécessité de l'introduction d'un germe pour toute transformation vitale, déduisant de là, la théorie de la contagion, et de l'infection et celle de la vaccination et de l'immunité, faisant enfin, dans les conceptions médicales une véritable révolution dont on connaît les bienfaisants résultats.

Les deux cas qu'on vient de citer sont les premiers exemples connus de fermentation vitale, produite par un ferment figuré et de fermentation diastasique, produite par une diastase, que l'on a appelé parfois, pour marquer ce parallélisme, ferment soluble.

On en a découvert et étudié ultérieurement un nombre considérable. La distinction entre ces deux séries de phénomènes devient d'ailleurs de moins en moins tranchée. D'une part toutes les diastases sont produites par des organismes vivants; d'autre part, on a constaté que dans beaucoup de cas, les ferments figurés agissent en sécrétant une ou des diastases; il paraît même probable que c'est le cas général. Dans le cas de la fermentation alcoolique, Büchner, en 1897, parvint à séparer une diastase, l'alcoolase (ou zymase) qui est normalement contenue à l'intérieur des cellules de levure de bière et ne peut être extraite que grâce à un artifice permettant de déchirer ces cellules en les broyant avec du sable fin. Quand on comprime même fortement les cellules non déchirées, on ne peut en extraire le liquide qu'elles contiennent et c'est ainsi que la diastase était restée inaperçue. L'alcoolase est une diastase endocellulaire. On continue cependant à classer les fermentations en vitales et diastasiques, suivant le procédé d'après lequel on les réalise pratiquement.

Caractères de l'action chimique des ferments et des diastases. Les ferments et les diastases agissent à la façon de catalyseurs; c'est à dire qu'il n'y a aucune corrélation entre la masse de ces corps qui est employée et la masse du produit qui est transformée; la diastase se retrouve sensiblement intacte à la fin d'une transformation et prête à en effectuer une nouvelle; le ferment, organisme vivant s'est développé en quantité, en empruntant au milieu dans lequel il vit, les matériaux nécessaires, mais son développement parfois très marqué est indépendant de la quantité de substance qui a été transformée dans le même temps et qui est généralement beaucoup plus grande que la partie consommée par le ferment.

Comme dans toutes les actions catalytiques, il n'y a pas production d'énergie; les transformations s'effectuent dans le sens d'une diminution de l'énergie utilisable et il y a simplement suppression ou tout au moins réduction des résistances passives.

L'action des diastases et des ferments est spécifique, c'est à dire qu'elle s'applique seulement à certaines modifications de

certaines substances ; chaque ferment, ou chaque diastase peut modifier une ou plusieurs substances, d'une façon déterminée, et reste complètement inactif dans toutes autres circonstances.

Diverses substances produisent un véritable effet anesthésique, et ce sont souvent celles qui agissent d'une façon analogue sur les organismes supérieurs. Ainsi, le chloroforme, l'éther, ralentissent considérablement l'action de la plupart des ferments et même de certaines diastases, mais sans les altérer définitivement.

D'autres corps produisent au contraire une modification définitive et se comportent comme de véritables poisons, et là encore on trouve des substances généralement nuisibles aux organismes supérieurs.

L'action des ferments et des diastases est fréquemment ralentie par les produits auxquels elle donne naissance, mais il suffit d'éliminer ces produits pour que la fermentation reprenne son activité.

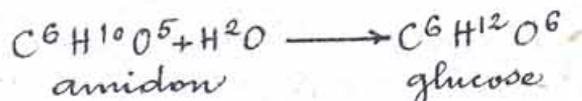
L'action des ferments et des diastases est fortement modifiée par la température. A basse température, à 0° et au dessous, elle est sensiblement nulle. Elle s'accroît quand la température s'élève, mais seulement jusqu'à un certain point, variable pour chaque cas particulier puis diminue ensuite. Quand on arrive aux environs de 80°, environ, les ferments et les diastases sont altérés, et, à une température généralement inférieure à 100°, sont définitivement détruits ou tués. Ce phénomène, facile à prévoir pour les ferments, est plus curieux dans le cas des diastases qui se distinguent à ce point de vue des produits chimiques ordinaires.

Principales diastases.— Les diastases sont très nombreuses, on les classe généralement en groupes d'après la nature de leur action chimique.

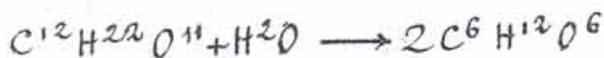
Les plus importantes, produisent des phénomènes d'hydrolyse (ou de saponification) ; on a même cru pendant longtemps que toutes les diastases rentraient dans cette catégorie ; mais on en a découvert depuis qui ont d'autres fonctions, notamment celles qui effectuent des oxydations et qu'on nomme des oxydases.

Les diastases hydrolysantes agissent soit sur les hydrates de carbone, soit sur les corps gras, soit sur les albuminoïdes.

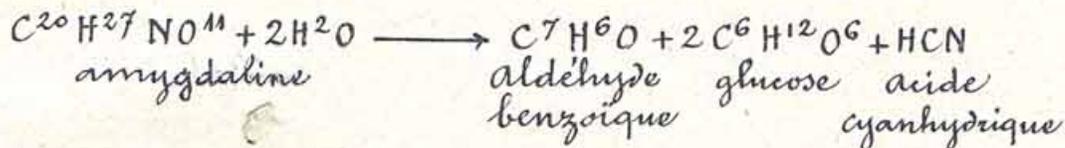
Parmi les premières déjà citées l'amylase, extraite de l'orge germé, et qui saccharifie l'amidon.



La sucrase (ou invertine) qui est sécrétée par la levure de bière et certaines moisissures transforme le saccharose en un mélange de glucose et de lévulose (sucre inverti).



La synaptase (ou émulsine) qui existe dans les amandes, dédouble l'amygdaline contenue dans les amandes amères suivant l'équation.



Les diastases qui attaquent les graisses sont souvent appelées les lipases. On a déjà cité la lipase extraite du ricin, ou ricinase, qui saponifie les graisses avec assez d'énergie pour qu'on l'ait employée industriellement. Le foie sécrète des lipases qui coopèrent à la digestion des graisses.

C'est aussi dans l'organisme animal qu'on trouve surtout les diastases qui attaquent les albuminoïdes et les transforment en peptones et autres produits assimilables. On citera seulement la ptyaline, de la salive, la pepsine du suc gastrique, la trypsiine pancréatique, etc.

Les diastases oxydantes ou oxydases sont beaucoup moins nombreuses jusqu'ici. La première qui ait été nettement caractérisée est la laccase découverte par G. Bertrand dans le suc de l'arbre à laque, et qui détermine l'oxydation et le noircissement de la laque suivant un mécanisme dont on a déjà parlé à propos de la catalyse.

D'autres oxydases produisent les colorations que l'on voit apparaître sur beaucoup de fruits ou de végétaux sectionnés et abandonnés au contact de l'air. Le phénomène bien connu est surtout marqué chez certains champignons (Russule noircissante, Bolet satan); il est produit par une oxydase, la tyrosinase et n'a aucun rapport avec les propriétés toxiques.

On peut enfin signaler les diastases coagulantes et parmi elles, la diastase qui détermine la coagulation de la fibrine du sang et qu'on appelle la thrombine et aussi la présure ou chymosine, qui coagule la caséine du lait. On extrait la présure de la muqueuse stomacale des veaux tués pour la boucherie et l'on emploie pour la fabrication des fromages.

Toutes les diastases rentrent dans la catégorie des composés albuminoïdes et se présentent à l'état colloïdal; on ne peut d'ailleurs les obtenir à l'état de pureté, et quand on ne se contente pas d'utiliser des produits naturels doués de propriétés diastasiques, on se borne à les épurer par l'eau et à précipiter la solution par l'alcool. On obtient ainsi des produits qui ont conservé la propriété diastasique, mais qui ne sont pas définis chimiquement d'une façon précise.

Principaux ferments figurés. Les ferments sont des végétaux microscopiques qui se rattachent soit à la famille des algues, (ce sont les Bactéries), soit à la famille des champignons; on distingue donc les fermentations bactériennes et les fermentations fungiques.

A. - Les bactéries sont classées d'après leur forme en
 a/ Coccus, grains arrondis de 1 à 2 μ de diamètre isolés (micrococcus), réunis en chapelets, (streptococcus), ou en grappes, (staphylococcus).

b/ en Bacilles, batonnets plus ou moins allongés, de 3 à 8 μ .

c/ en Spirilles, (Spirochètes et vibrions), filaments enroulés en spirales pouvant atteindre 40 μ pour les premiers et beaucoup plus court pour les derniers).

La forme d'une bactérie n'est pas immuable et peut varier avec les conditions et le milieu dans lequel elle se trouve. L'examen microscopique ne suffit donc pas, en général, à les caractériser; il faut le compléter de diverses façons, notamment en étudiant la façon dont les bactéries absorbent certaines matières colorantes, en les cultivant sur divers milieux, et même en les faisant agir sur les organismes vivants (Inoculations).

Les bactéries sont des êtres micellulaires; elles se développent par division avec une extrême rapidité; elles sont souvent détruites par l'air, par la lumière, toujours par une élévation de température aux environs de 100°.

B. - Les champignons qui déterminent les fermentations fongiques sont principalement.

a/ des Levures ou Saccharomyces, dont le type est le saccharomyces cerevisiae ou levure de bière, formé par des cellules ovoïdes de 8 à 9 μ de diamètre, isolés ou groupés en chapelets, qui se multiplient par bourgeonnement ou par cloisonnement dans un milieu convenable; en l'absence de l'humidité et des aliments qui leur sont nécessaires, les cellules se dessèchent et deviennent des Spores qui peuvent subsister très longtemps à l'état de vie ralentie et se développent dès qu'on les place dans des conditions favorables.

On trouve de nombreux autres types de levures, notamment à la surface des fruits qui fournissent des liqueurs fermentescibles, le saccharomyces exiguus, qui n'a que 2 ou 3 μ de diamètre, se trouve sur les fruits à cidres ou à poiré; le saccharomyces ellipsoïdus et le saccharomyces apiculatus, très répandus, notamment sur les raisins, etc.

b/ des aspergillius et notamment l'aspergillius orizae qui se trouve sur le riz et détermine la fermentation de ses infusions.

c/ des Penicillium constituent ce qu'on appelle souvent les moisissures développées sur le pain, les fromages, les confitures, etc. Penicillium glaucum est extrêmement répandu.

d/ des Mucor tels que le Mucor racemosus ou Mucor à grappes formant également diverses moisissures courantes.

Les ferments, dépourvus de chlorophylle, ne peuvent se développer que dans un milieu humide susceptible de leur fournir du carbone, de l'azote, et certains éléments minéraux. En l'absence

de l'humidité, ils restent à l'état de spores qui sont très répandus, notamment à la surface des fruits ou des végétaux.

Le développement peut se faire soit au contact de l'air (ferments aérobies) soit seulement en l'absence de l'air (ferments anaérobies).

Pour certains organismes, le développement peut se faire dans les deux conditions, mais alors avec des effets différents. Tel est le cas de la levure de bière qui peut vivre au contact de l'air en consommant le sucre et le transformant en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ et qui, en l'absence de l'air produit la fermentation alcoolique.

Principales fermentations bactériennes. - Un grand nombre de bactéries dites pathogènes interviennent dans les maladies contagieuses; nous n'en parlerons pas. D'autres, sont susceptibles de produire, par fermentation, la transformation de certaines substances usuelles; parmi ces dernières on citera:

La fermentation lactique, produite par le Bacillus lacticus ou ferment lactique, transforme le lactose ou sucre de lait, en acide lactique.

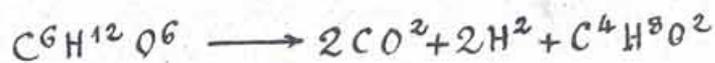
Cette réaction se produit spontanément dans le lait abandonné à l'air, le ferment lactique étant extrêmement répandu. Le lait devient acide et s'aigrit; au bout de quelque temps, l'acide lactique produit la coagulation de la caséine et le lait caille. On évite souvent cette modification, en additionnant le lait d'un peu de bicarbonate de sodium, qui neutralise l'acide lactique à mesure qu'il se produit.

Quand on veut utiliser la fermentation pour préparer de l'acide lactique, on additionne le lait de carbonate de calcium pour neutraliser l'acide qui gênerait l'action du ferment, et l'on obtient du lactate de calcium.

Le Bacillus lacticus est du type aérobie, c'est à dire qu'il ne peut se développer qu'au contact de l'air. En recouvrant la surface du lait d'une mince couche d'huile, on empêche complètement la formation d'acide lactique.

La fermentation butyrique produite par le Bacillus Amylobacter ou ferment butyrique, ou Bacille de la cellulose transforme les tissus végétaux et notamment les matières amylacées, les sucres, et donne comme produit principal de l'acide butyrique (butanoïque) $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}_2$.

Les germes ou spores de ces baillies existent en grand nombre sur les débris végétaux et se développent rapidement quand on place une certaine quantité (fragments de fruits, de pommes de terre, de radis, etc..) dans un flacon complètement rempli d'eau et fermé par un tube de sûreté. L'eau devient laiteuse, il se forme de l'acide butyrique reconnaissable à son odeur (beurre rance). Avec le glucose, par exemple, la réaction est la suivante:



Si on opère au contact de l'air, la fermentation ne se produit pas; le ferment butyrique est du type anaérobie; il ne peut se développer qu'en l'absence d'oxygène.

Cette fermentation joue un rôle important dans la destruction des débris végétaux enfouis, dans le sol ou mieux recouverts d'eau. Comme elle n'attaque pas les tissus lignifiés, on l'utilise dans le rouissage du chanvre qu'on laisse macérer dans l'eau pour détruire tout ce qui n'est pas fibre ligneuse.

Les matières amylacées et sucrées peuvent donc subir au contact de l'air la fermentation lactique, à l'abri de l'air, la fermentation butyrique. Quand au cours d'une fermentation lactique l'air vient à manquer, la formation d'acide lactique s'arrête et la formation d'acide butyrique se produit, car les deux ferments sont toujours présents en abondance. Le rancissement du beurre qui n'a pas été suffisamment pétri et débarrassé du petit lait se produit par fermentation butyrique des parties sucrées incluses dans la masse et isolées de l'air.

La fermentation acétique produite par le Micrococcus aceti; transforme l'alcool en acide acétique ou vinaigre. Ces ferments aérobies se développent à la surface du vin, de la bière, du cidre, etc., abandonnés au contact de l'air, en formant une sorte de membrane ou voile mycodermique, qu'on appelle souvent la mère du vinaigre. C'est pour détruire les ferments acétiques qu'on effectue le soufrage.

Le ferment acétique fixe sur l'alcool l'oxygène de l'air.

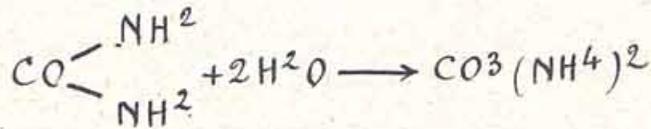


Les anciens procédés de fabrication du vinaigre ont été perfectionnés par Pasteur d'après la connaissance acquise du mécanisme de l'acétification. Au lieu d'attendre le développement spontané de germes dont on ignorait d'ailleurs l'existence, on en sème à la surface de liquides alcooliques disposés dans des vases larges et plats; on renouvelle le liquide au moyen de tubes disposés de façon à ne pas déchirer le voile mycodermique; on maintient la température entre 25° et 30° qui est le degré le plus favorable à l'action du ferment; enfin on ajoute au liquide de très petites quantités de phosphate de sodium et de calcium ($\frac{1}{10.000}$) qui sont nécessaires au développement du mycodermis. Si on en ajoutait trop, la croissance du mycodermis deviendrait trop active et pourrait produire l'oxydation complète de l'alcool en eau et anhydride carbonique. Cette oxydation profonde est produite normalement par un autre ferment, le mycoderma vini qui appartient à la famille des champignons et forme à la surface du vin une couche blanche de fleurs de vin; ce voile plus résistant que celui du mycoderma aceti empêche le développement de ce dernier qui tombe

au fond du liquide et devient inactif en l'absence de l'air.

En semant du *mycoderma aceti*, cultivé préalablement, on évite la présence nuisible du *mycoderma vini* qui se rencontre souvent dans les poussières de l'air en même temps que le *mycoderma aceti*.

Parmi les autres fermentations jouant un rôle important dans les phénomènes naturels; citons encore la ou plutôt les fermentations putrides, qui transforment les matières animales en produits simples, par hydratation et dédoublement; la fermentation ammoniacale, qui se produit souvent en même temps que la fermentation putride transforme les matières azotées en ammoniaque ou sels ammoniacaux. Le cas le plus simple et le mieux connu est relatif à l'urée, contenu dans l'urine et qui sous l'influence du micrococcus ureae et de divers autres ferments passe entièrement à l'état de carbonate d'ammonium.

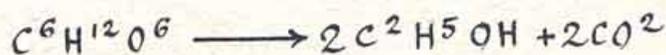


La fermentation nitreuse et la fermentation nitrique, enfin, qui se produisent successivement, fixent l'oxygène de l'air sur les sels ammoniacaux et les amènent à l'état de nitrites, puis de nitrates, qui sont directement assimilables par les végétaux.

L'étude de la fermentation nitrique effectuée par Schloesing et Muntz a permis de comprendre et par suite de systématiser la formation des nitrates dans le sol comme dans les nitreries artificielles et la destruction des matières azotées et ammoniacales. L'épuration des eaux d'égout par épandage et par filtration sur lits bactériens en est une des applications les plus importantes.

Fermentations fongiques. — La plus importante, de beaucoup, est la fermentation alcoolique, qui donne comme produit principal de l'alcool éthylique (éthanol) par l'action de divers ferments sur des hydrates de carbone.

L'équation chimique de la fermentation alcoolique du glucose a été écrite par Gay-Lussac sous la forme suivante:



Mais Pasteur a reconnu qu'il y avait toujours formation de produits accessoires, en proportion régulière dans des conditions déterminées. Ces produits comprennent de l'acide succinique, de la glycérine, des alcools supérieurs, propanol, butanol,

etc., des aldéhydes (furfurool), des éthers, etc.. ces derniers corps en très petites quantités.

Sur 100 gr. de glucose, il y en aurait en moyenne, environ 95 qui seraient transformés en alcool et CO_2 , 2.5 en glycérine, (1) 0,95 en acide succinique, et un peu moins de 1% consommé par la levure, le reste donnant des traces des corps énumérés plus haut. Cela suppose, bien entendu, qu'on utilise de la levure pure non mélangée d'autres fermentés.

On admet aujourd'hui que la fermentation alcoolique est produite par une diastase que secrètent les levures surtout quand elles manquent d'oxygène. En atmosphère constamment renouvelée la production d'alcool est presque nulle, bien qu'il y ait un développement rapide de la levure. La fermentation alcoolique se produit donc en atmosphère confinée.

La fermentation alcoolique est employée de temps immémorial pour la préparation des liqueurs fermentées. Les levures nécessaires existent généralement à l'état de spores sur la surface des végétaux employés pour la préparation des liquides fermentescibles. L'étude du mécanisme de cette fermentation a permis d'obtenir d'importantes améliorations pratiques en employant des levures cultivées et sélectionnées; leur emploi s'est surtout développé dans la fabrication de la bière qui est la plus complexe.

Il faut en effet que l'amidon des grains d'orge soit d'abord transformé par une amylase en sucre dit maltose; puis qu'une maltase transforme ce sucre en glucose; et enfin que ce glucose subisse la fermentation alcoolique dans des conditions différentes suivant le type de bière qu'on veut obtenir; on emploie des levures dites hautes ou basses suivant qu'on cherche une production plus ou moins forte d'alcool. (13 à 15° dans les bières anglaises, 6 à 8° dans les bières lorraines).

La fermentation alcoolique du jus de raisin est généralement produite par les levures elliptique et apiculée dont les spores préexistent en abondance sur les grains de raisin; on tend cependant à préparer les levures sélectionnées, et même à cultiver des levures récoltées sur les grands crus.

Les liqueurs fermentées sont consommées telles quelles ou soumises à la distillation pour en extraire les alcools de bouche (eaux de vie de vin, de cidre, de fruits, etc. rhums ou tafias extraits de la canne à sucre, etc.).

Fabrication industrielle de l'alcool. - La fabrication directe de l'alcool est effectuée par les mêmes procédés en partant de matières moins conteneuses; on emploie surtout:

(1) En opérant en milieu alcalin on peut augmenter considérablement la proportion de glycérine et la porter à près de 30%.

Les mélasses de betterave ou même les betteraves elles mêmes quand leur teneur en sucre est trop faible pour donner du sucre économiquement.

Les pommes de terre, les topinambours, etc.

Les grains de blé, d'orge, de maïs, de riz, etc..

Les fabrications qui ne mettent en jeu que les réactions précédemment indiquées (inversion du saccharose et du maltose pour les ramener à l'état des sucres fermentescibles, saccharification des matières amylacées, etc..) sont montées dans d'importantes usines et dirigées en tenant compte de toutes les conditions indiquées par les études résumées ci-dessus; les liquides fermentescibles, ramenés après analyse à des compositions rigoureusement déterminées, sont ensemencés par des levures pures, préparées en milieu aseptique, maintenues pendant des temps déterminés à des températures constantes, etc.. Ces pratiques qu'on ne peut songer à décrire en détail, ont permis d'améliorer le rendement dans de grandes proportions et de diminuer beaucoup les impuretés formées en même temps que l'alcool.

Séparation de l'alcool. Les liqueurs alcooliques obtenues sont soumises à la rectification dans des appareils distillatoires de très grandes dimensions, basés sur le principe des colonnes de distillation, dans lesquels on multiplie les contacts entre le liquide et sa vapeur au moyen de plateaux qui retiennent les liquides condensés à travers lesquels barbotent les vapeurs. Le perfectionnement de ces appareils a été poussé pour obtenir, avec une consommation de chaleur aussi réduite que possible une séparation parfaite des produits mélangés en diminuant la quantité des produits de tête et de queue contenant les impuretés, plus ou moins volatiles que l'alcool, et qu'il faut éliminer.

On obtient dans les distilleries de l'alcool presque chimiquement pur, et qui, de ce fait, est beaucoup moins nuisible dans la consommation que les alcools de bouche, retirés directement des liqueurs fermentées.

La quantité d'alcool industriel employé pour la préparation des boissons, ne représente, heureusement qu'une fraction assez réduite de la fabrication. L'alcool est un produit employé comme dissolvant, comme élément de préparations chimiques synthétiques, et même comme combustible.

On cherche à développer dans divers pays et notamment en France, ce dernier emploi, pour suppléer aux difficultés d'approvisionnement en combustibles liquides minéraux (essence de pétrole). La recherche de ce carburant national a conduit récemment à d'importantes perfectionnements dans la préparation de l'alcool absolu.

Alcool absolu. La séparation complète de l'eau et de l'alcool ne peut être obtenue par simple distillation.

Le mélange qui bout à température minimum contient environ 4.4% d'eau. Pour séparer cette eau on a, pendant longtemps,

distillé à nouveau sur de la chaux vive en quantité suffisante; le carbonate de potassium sec donne le même résultat et peut être facilement régénéré par chauffage à 140° .

La déshydratation par la chaux a été rendue plus facile et plus complète en faisant passer les vapeurs d'alcool hydraté dans une colonne contenant des fragments de chaux (Procédé Lorientte).

Le carbonate de potassium peut être employé en solution dans la glycérine, qui agit déjà seule comme déshydratant (procédé Marillet). On arrive ainsi à un dispositif commode en faisant couler dans une colonne de distillation de la glycérine saturée de carbonate de potassium de façon qu'elle se déplace en sens inverse des vapeurs; le liquide recueilli en bas de la colonne est déshydraté par chauffage dans un appareil spécial et rentre dans la circulation. On obtient ainsi un fonctionnement continu; l'emploi d'un liquide auxiliaire renforçant l'effet de la colonne de distillation correspond à un principe susceptible d'autres applications.

Enfin, on a proposé de préparer l'alcool absolu en se basant sur les propriétés des mélanges ternaires au point de vue de la distillation. On a constaté, en effet, depuis assez longtemps qu'un mélange en proportions convenables de benzène avec de l'alcool et très peu d'eau donne d'abord à la distillation un mélange ternaire qui entraîne la totalité de l'eau de sorte qu'au bout d'un certain temps il ne reste que du benzène et de l'alcool, qu'on peut séparer par distillation fractionnée.

Ce résultat est facile à interpréter en tenant compte de la forme des diagrammes de vaporisation

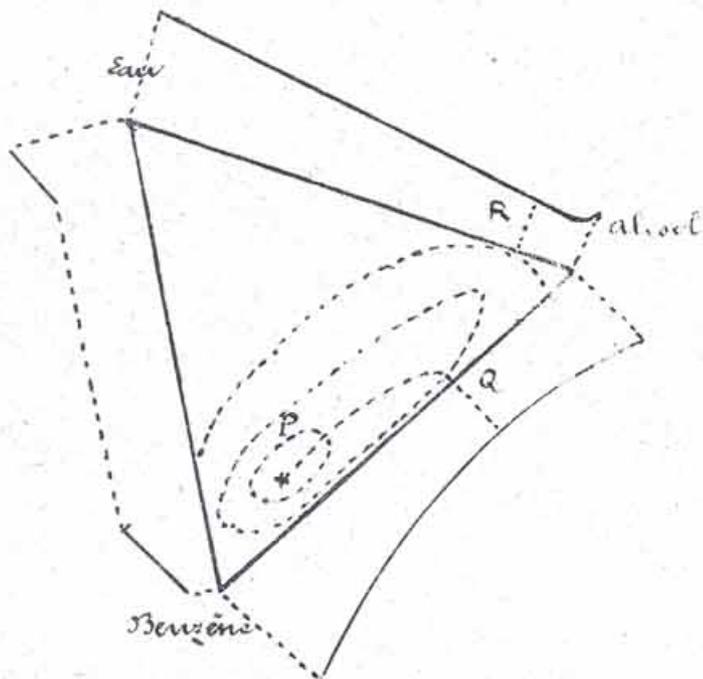


Fig. 50

Les mélanges d'eau et d'alcool présentent un point d'ébullition minimum correspondant à la teneur en eau de 4,4% et à la température de $78^{\circ}1$. Les mélanges de benzène et d'alcool présentent un point d'ébullition minimum correspondant à une température de 68° . Les mélanges ternaires, eau, alcool, benzène, présentent un point d'ébullition minimum pour une composition voisine de eau 7, alcool 18, benzène 75, et à la température de $64^{\circ}5$.

Ces points sont marqués sur le diagramme triangulaire, alcool, Eau, Benzène en P, Q, R (fig. 50)

Si on part d'un alcool aqueux correspondant à la

composition R, tel qu'on l'obtient dans les appareils de distillation à colonne, et qu'on lui ajoute du benzène, de façon à doubler son volume par exemple, il passera d'abord à la distillation du mélange ternaire P, jusqu'à ce que l'eau soit à peu près complètement éliminée, puis le point représentatif à la composition du mélange distillé suivra une ligne telle que P.Q.

À partir du moment où la vapeur atteint la composition Q, il ne reste plus dans le ballon qu'un mélange d'alcool et de benzène qui peut être séparé par rectification en alcool absolu et mélange Q. On peut facilement déterminer la proportion d'alcool qui est ainsi séparé à l'état anhydre. Les mélanges P et Q sont mélangés et rentrent dans de nouvelles opérations. La séparation de l'eau en excès est facilitée par les limites de miscibilité des différents liquides qui sont intéressantes aussi à d'autres points de vue.

Miscibilité dans les mélanges alcooliques.

Si l'eau et l'alcool, d'une part, le benzène et l'alcool absolu d'autre part, sont miscibles en toutes proportions, il n'en est pas de même pour l'eau et le benzène ni pour l'ensemble des trois liquides, eau, benzène, alcool.

Sur le diagramme triangulaire la limite de miscibilité est marquée par des courbes telles que celles qui sont marquées sur la fig. 51, la courbe en traits pleins correspond à la température ordinaire, la courbe pointillée à la température d'ébullition. (tracés schématiques).

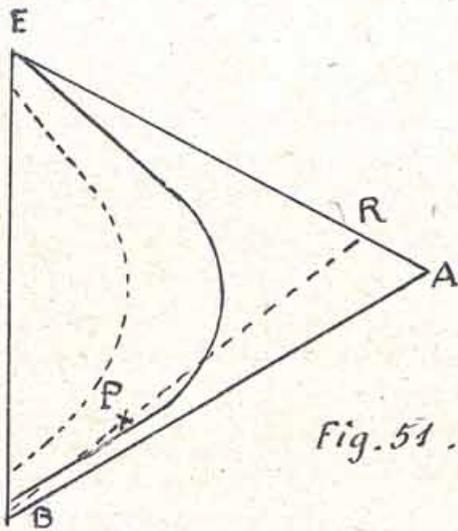


Fig. 51.

Le point P tombe entre ces deux courbes, et on constate en effet que le mélange qui est homogène à chaud se sépare en deux couches par refroidissement.

On voit aussi (en admettant l'exactitude du tracé) que les mélanges de l'alcool de distillation R avec le benzène, qui correspondent aux différents points de la droite BR, sont fréquemment impossibles. C'est pourquoi on a été conduit à faire ces mélanges avec de l'alcool absolu.

On a aussi précisé l'addition de certaines substances qui même en petites quantités déplacent suffisamment la courbe de miscibilité pour qu'elle ne rencontre plus la droite BR. C'est surtout pour les cas des mélanges d'essence minérale et d'alcool qu'on a recherché ces tiers solvants, parmi lesquels on peut citer l'éther, l'alcool butylique, le cyclohexanol, etc.

Même dans le cas des mélanges de benzène ou d'essence avec l'alcool absolu, on a avantage à introduire une petite quantité de ces corps, pour que la stabilité persiste, même au cas où les liquides absorberaient une certaine quantité d'eau par contact prolongé avec l'air atmosphérique.

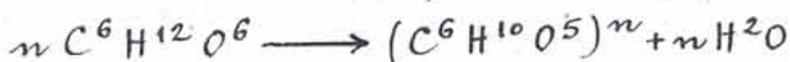
27^e Leçon

Procédés de pyrogénéation. La pyrogénéation ou distillation sèche a été appliquée depuis bien des années à de nombreux produits naturels et a permis d'obtenir une série importante de composés. C'est surtout la distillation sèche du bois et de la houille qui a été développée industriellement; mais l'étude chimique de ce procédé n'a pas été très poussée. Les résultats qu'il fournit sont d'ailleurs complexes; si les molécules simples sont seules stables aux températures très élevées (C^2H^2 , CH^4 , CO), elles ont tendance à se condenser aux températures moyennes (formation de C^6H^6 en partant de C^2H^2). Quand on soumet à la distillation sèche un mélange carboné complexe, on obtient donc en même temps une dislocation des grosses molécules et une association de certaines molécules simples. C'est ce qui explique qu'en partant d'un même produit, on obtienne des résultats très différents suivant les conditions dans lesquelles on opère, par exemple, suivant que l'on opère à la pression atmosphérique ou sous pression réduite. Pour étudier et classer ces variations dont l'importance pratique est considérable, il est donc très utile de se faire d'abord une idée de la constitution des produits naturels soumis à la pyrogénéation, malgré la difficulté que présente cette analyse immédiate.

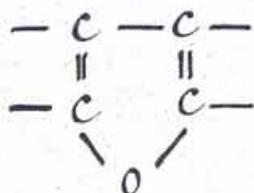
Constitution des tissus végétaux. Les tissus qui forment le corps même des végétaux, dans les interstices desquels circule la sève et qui sont imprégnés des nombreux produits que l'on peut retirer des plantes, gomme, cires, huiles, etc. sont constitués par les celluloses et les lignines. Les celluloses se forment d'abord dans les végétaux jeunes, et c'est l'apparition des lignines qui correspond au durcissement des tiges, à la formation du bois.

En traitant le bois par la liqueur de Schweitzer on peut dissoudre les celluloses et on obtient un résidu de lignines. On peut aussi, par l'action d'un acide agissant à froid, hydrolyser les celluloses et les ramener à l'état d'hydrates de carbone solubles, les lignines n'étant pas hydrolysées dans ces conditions et restant insolubles. Par contre, en traitant par la soude, ou par une solution de bisulfite de calcium à chaud, le bois ou la paille on arrive à dissoudre les lignines et à laisser les celluloses presque intactes. C'est de cette façon qu'on opère

dans la fabrication du papier en partant du bois ou de la paille. On représente la composition des celluloses par la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$. On n'a pu, jusqu'ici, établir exactement leur constitution. On sait seulement, comme on l'a déjà indiqué, qu'elles présentent plusieurs fonctions alcool et peuvent donner des éthers (nitro-celluloses); par contre, elles ne possèdent plus la fonction aldéhyde des hexoses dont elles paraissent dériver par condensation avec élimination d'eau.

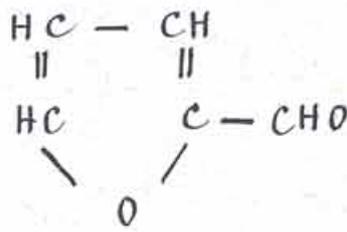
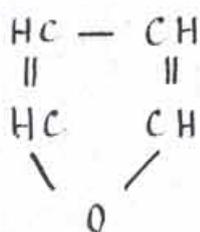


qu'elles peuvent reproduire par hydrolyse. Elles ne donnent aucun produit de transformation appartenant à la série aromatique, et par conséquent ne contiennent pas de noyau aromatique. Par contre, on admet souvent qu'elles doivent contenir un noyau hétérocyclique dit furanique.



parce que, par diverses transformations, et notamment dans la pyrogénéation, elles donnent des produits tels que le

furfurane (1) et le furfurol (2)



Les lignines qui se distinguent des celluloses par leur résistance à l'hydrolyse ont une composition élémentaire qui correspond à une proportion d'hydrogène notablement plus forte que celle des hydrates de carbone, et que l'on représente par la formule $(C^{10}H^{22}O^9)^n$.

On admet que leur constitution comporte un noyau aromatique

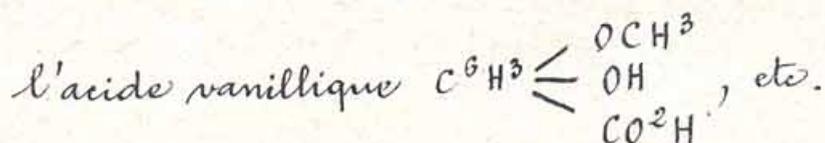
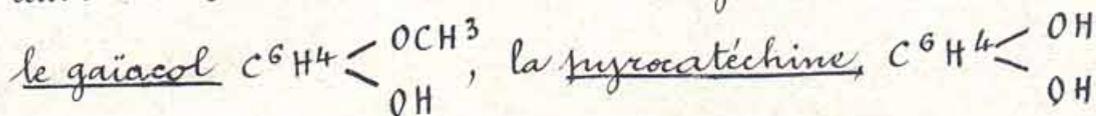
(1) Le furfurane, liquide bouillant à 36° et le méthylfurfurane, ou sylvane, bouillant à 63° , se trouvent dans le goudron de bois de pin.

(2) Le furfurol, liquide à odeur aromatique, bouillant à 162° , se colorant fortement en rouge au contact des acides, ayant nettement les caractères des aldéhydes, a été obtenu en distillant du son avec de l'acide sulfurique.

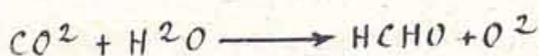
Le méthylfurfurol, ou fucosol est obtenu en distillant des varechs avec de l'acide sulfurique.

parce que, en les soumettant à une action oxydante (O sous pression, dans une solution alcaline, chauffée en autoclave, à 400°) on a obtenu des acides benzoïque et phtalique, et qu'elles forment avec l'acide sulfurique des dérivés sulfonés.

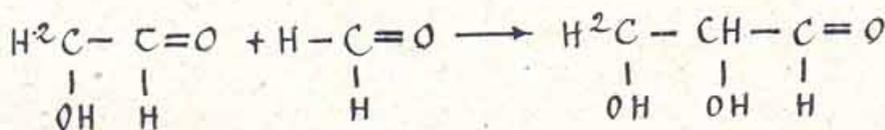
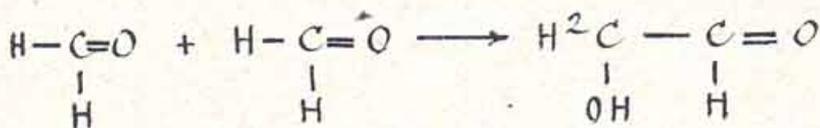
De plus, différentes réactions font ressortir que ce noyau aromatique porte des fonctions phénol, libres ou étherifiées par des groupes méthyle CH_3 , et des chaînes latérales plus ou moins développées. On rattache donc des lignines à des corps qui ont déjà été signalés comme se produisant dans la distillation des matières végétales, notamment.



Formation des produits végétaux. On peut se représenter schématiquement la formation des divers produits qui existent dans les végétaux au moyen des principales réactions de la chimie organique précédemment indiquées. On admet que sous l'influence de la lumière solaire, les plantes à chlorophylle assimilent les éléments de l'anhydride carbonique et de l'eau sous forme d'aldéhyde formique.



qui donne immédiatement lieu à des molécules plus compliquées par la réaction d'aldolisation. (1)



(1) Ce mécanisme a été indiqué pour la première fois par Wurtz, dans les termes suivants.

« L'aldol est un corps très plastique en quelque sorte, et c'est à son caractère aldéhydique qu'on doit attribuer la multiplicité de ses métamorphoses. Il n'y a nul doute que les aldéhydes ne jouent un rôle dans les synthèses naturelles. J'ai déjà émis l'opinion que le glucose pourrait résulter de la condensation de six molécules d'aldéhyde formique par un procédé analogue à celui qui donne naissance à l'aldol. »

Wurtz. Histoire chimique de l'aldol. Conférence faite à la Société Chimique en Décembre 1883.

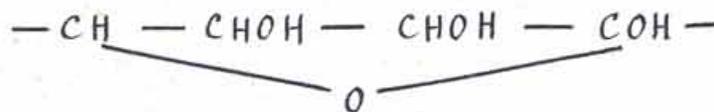
de proche en proche, on obtient ainsi les monoses et notamment les plus importants, les pentoses et les hexoses.

Les premiers corps ainsi formés sont soumis, suivant les circonstances et dans les différentes régions de la plante aux réactions simples d'oxydation, de réduction de déshydratation, etc. Il se forme ainsi des acides, des alcools, dont le pouvoir réactif se neutralise par la formation d'éthers, de graisses, et aussi de glucosides, combinaisons du glucose soit avec des alcools, soit avec des aldéhydes, soit avec des acides, dont on a déjà signalé la fréquence dans le règne végétal.

Les hydrates de carbone se forment par condensation de plusieurs molécules d'hexoses avec élimination d'eau. Si dans la formation d'une telle molécule il y a condensation interne, comme dans les lactones, la réaction se produisant de préférence entre les carbones situés à quatre rangs de distance, on fait apparaître dans la chaîne droite du glucose



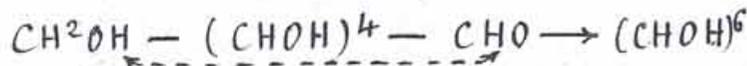
le groupement



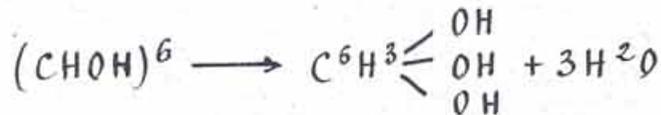
c'est à dire le noyau furannique signalé dans les celluloses.

Par un mécanisme analogue, les pentoses donnent naissance à des pentosanes, moins abondantes que les hexosanes, mais qui paraissent former les gommages végétales (1), les cires, etc. il semble se former aussi des produits mixtes, pento-hexosanes.

Enfin, le glucose peut subir la cyclisation, et donner un corps présentant sur un noyau aromatique six oxyhydroyles; c'est l'inosite que l'on trouve dans certains végétaux.



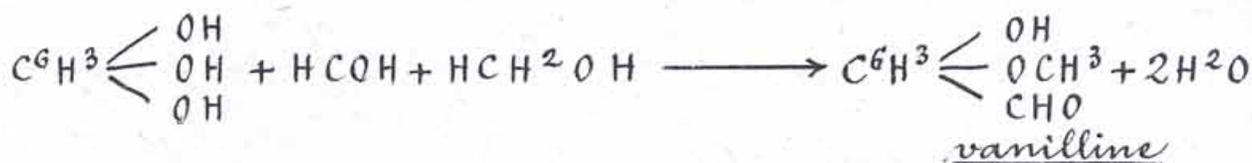
de l'inosite, on passe par élimination d'eau au triphénol.



(1) Le xylane, ou gomme de bois, se rencontre dans un grand nombre de bois; on l'extrait par action prolongée à froid sur la sciure d'une solution étendue de soude; le xylane s'en sépare par addition d'alcool. Par hydrolyse, le xylane donne du xylose qui est un aldopentose.

De même l'arabane qui se rencontre dans la gomme arabique, la gomme de cerisier ou celle du pêcher donne par hydrolyse de l'arabinose, $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$.

et par réaction sur les aldéhydes, alcools, etc.. aux dérivés vanilliques et gaiacologiques



Distillation du bois. — On conçoit que la considération des données relatives à la constitution du bois permette d'orienter la distillation du bois de façon à obtenir le maximum de produits utilisables. Ce travail n'est pas encore très avancé; néanmoins, on a déjà monté des usines dans lesquelles on sépare les celluloses et les lignines; les premières transformées par hydrolyse, en hydrates de carbone solubles sont mises en fermentation et les lignines seules sont soumises à la pyrogénéation, à des températures plus ou moins élevées. Mais le plus souvent encore, on distille le bois dans son ensemble, et on recueille d'une part le charbon de bois, d'autre part les produits liquides condensables.

Ces derniers comprennent principalement de l'alcool méthylique, de l'acétone, de l'acide acétique et de l'acétate de méthyle.

L'opération est effectuée en vase clos. On emploie soit des cornues en fonte, verticales ou horizontales, à fonctionnement discontinu, que l'on charge de bois et dont on déverse le charbon de bois incandescent dans des étouffoirs pour empêcher sa combustion, soit dans de grands fours tunnels chauffés dans leur partie centrale dans lesquels des wagonnets chargés de bois entrent dans une extrémité et sortent par l'autre.

Dans les deux cas, le chauffage est effectué au moyen des gaz dégagés pendant la distillation, qui contiennent des carbures d'hydrogène, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

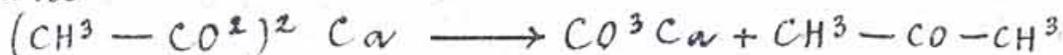
On recueille dans des appareils de condensation successifs, du goudron et des liquides aqueux, et on lave le gaz dans les scrubbers, soit avec de l'eau, soit avec divers solvants (phénol), pour retenir les vapeurs de méthanol qu'il entraînerait.

Le goudron est employé tel quel que on après qu'on en a retiré la créosote il sert soit comme combustible, soit pour l'imprégnation des bois et des cordages.

Les liquides aqueux ou pyroliques bruts sont soumis à la distillation par différentes méthodes, on arrive toujours à traiter par un lait de chaux qui sature l'acide acétique et saponifie l'acétate de méthyle. L'alcool méthylique et l'acétone distillent, l'acétate de calcium reste dans la cornue.

De l'acétate de calcium on peut retirer l'acide acétique en le traitant par l'acide sulfurique; on passe souvent par l'intermédiaire de l'acétate de sodium qu'on peut purifier par cristallisation.

Par distillation sèche de l'acétate de calcium on peut aussi obtenir l'acétone



Produits de la distillation du bois. - L'acide acétique (acide éthanique) est un liquide incolore qui bout à 118° et se solidifie à 17° . On le purifie par distillation en présence de l'acétate de sodium. Il est employé pour la préparation des acétates métalliques, et de divers éthers-sels, employés comme succédanés des essences de fruits, ou comme solvants, notamment l'acétate d'éthyle et l'acétate d'amyle.

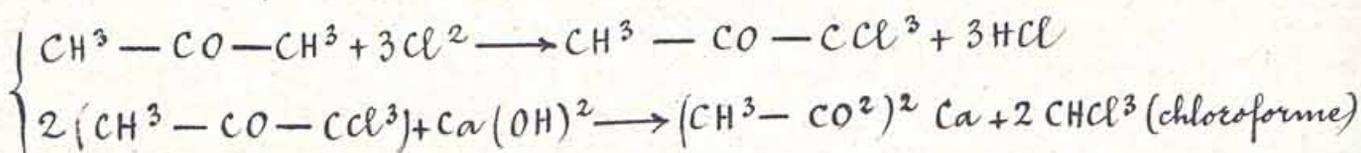
On sait que le vinaigre, dont l'élément actif est l'acide acétique, est obtenu par oxydation de l'alcool soit par catalyse, soit par fermentation. L'acide acétique est aussi préparé industriellement depuis quelques années, en partant de l'acétylène. L'hydrolyse de ce gaz par l'acide sulfurique étendu en présence d'oxyde de mercure, donne de l'éthanal (aldéhyde acétique)



et cet aldéhyde, oxydé par l'oxygène ou même l'air, en présence d'acétate de manganèse ou de cuivre formant catalyseur, sous une pression de quelques atmosphères, donne l'acide acétique.

L'acétone (propanone), liquide incolore, bouillant à 56° ; quand on veut l'obtenir tout à fait pure, on la combine avec le bisulfite de sodium; le composé, purifié par cristallisation, est ensuite décomposé par la soude, et l'acétone séparée par distillation.

On retire aussi de l'acétone des eaux de lavage des laines et de certaines fermentations. Ce corps est utilisé comme solvant des nitrocelluloses (poudres dans fumée, colluloïd) et pour la préparation du chloroforme ou de l'iodoforme.



Ces deux réactions s'effectuent simultanément en chauffant l'acétone avec du chlorure de chaux.

On a de même, en traitant l'acétone par l'iode, en présence de potasse:



L'alcool méthylique (méthanol) liquide incolore, bouillant à 67° est employé à l'état impur, sous le nom de méthylène, comme combustible et comme solvant.

Il sert à la préparation du méthanal ou formol (aldéhyde formique), très employé comme désinfectant et dans la fabrication des bakélites, (substances plastiques isolantes, obtenues par action du formol sur les phénols), et des formols caséines, qui ont des propriétés analogues.

L'alcool méthylique sert aussi à la fabrication du chlorure de méthyle par étherification par HCl sous pression.

Pour purifier l'alcool méthylique, on forme l'oxalate de méthyle, qui cristallise et on le saponifie ensuite par la soude

Composition de la houille. La houille, dont la pyrogénéation fournit le goudron, base de toutes les industries de synthèse organique, provient incontestablement de la transformation lente des végétaux accumulés dont on retrouve encore quelques débris ayant gardé leur forme. On admet aussi que les premières étapes de la transformation donnent des produits tels que les tourbes et les lignites dont on rencontre actuellement de nombreux gisements et que l'on désigne parfois sous le nom de préhouilles.

Les constituants de la houille doivent donc provenir des constituants des végétaux, celluloses, lignines, cires et gommes. On n'a pu arriver encore à définir la succession des réactions probablement très nombreuses et très compliquées qui se produisent, mais on a pu fixer quelques particularités importantes. Il semble notamment que les celluloses donnent naissance en grande partie à des produits gazeux ou solubles et par conséquent s'éliminent; la majeure partie de la houille proviendrait donc des lignines, et il semble bien en effet qu'on y retrouve le caractère des composés aromatiques (formation d'acides benzoïque et phtalique par oxydation) et non le caractère furannique qui correspondrait aux dérivés des celluloses. On distingue seulement, en général, deux étapes de la transformation des lignines (probablement avec intervention partielle des celluloses). Il se produirait d'abord des corps que l'on appelle acides humiques, qui ont comme caractère de se dissoudre dans une solution de soude en lui, donnant une coloration noire, et que l'on trouve en quantités très variables dans toutes les lignites.

Ces acides humiques se transforment ensuite en substances humiques, neutres, insolubles dans la solution de soude, mais qui peuvent le devenir quand on les fond préalablement avec de la soude caustique. Enfin ce dernier caractère disparaît dans les houilles proprement dites, formées de substances insolubles dans la solution de soude et réfractaires à la fusion alcaline.

Les cires et résines, d'autre part, se transforment également et donnent probablement en conjonction avec les matières protéiques, des produits, souvent appelés bitumes, et qui peuvent être extraits par dissolution au moyen de différents solvants, notamment le benzène, le naphthalène, la pyridine, etc.. Ces produits retiendraient au moins en partie, les composés azotés qui retiennent l'azote provenant des protéines et dont la décomposition fournit dans les produits de distillation, l'ammoniacque, les cyanures et bases hétérocycliques, pyridine et quino-
léine.

Ces conceptions n'ont pu être précisées bien nettement jusqu'ici par les nombreuses recherches d'analyse immédiate effectuées sur la houille soit en la soumettant à l'action de divers réactifs et solvants, soit en la traitant par distillation sèche dans des conditions très variées. Cette dernière méthode a donné entre les mains de Dietet surtout d'importants résultats en faisant voir que la distillation à basse température dans le vide donnait des produits très différents de ceux qu'on obtient dans la distillation faite ordinairement à température plus élevée. Dans la distillation dans le vide il se forme très peu de gaz, pas d'ammoniac, et un goudron qui ne contient ni carbures de la série du benzène, ni naphthalène, ni anthracène, ni phénol. Il est formé presque exclusivement de carbures hydro-aromatiques saturés et non saturés, homologues du cyclohexane et du cyclohexadiène, auxquels vient s'ajouter une petite quantité d'alcools de la même série.

La pyrogénéation de ce goudron du vide le convertit en goudron ordinaire. Les produits contenus dans ce dernier ne préexistent donc nullement dans la houille, et ne proviennent pas non plus, comme le supposait Berthelot, de condensations successives de gaz tels que l'acétylène conduisant aux carbures aromatiques. « Ces derniers doivent résulter de la déshydrogénation de substances déjà cyclisées, préexistant dans la houille, et probablement aussi dans les végétaux qui l'ont formée » (1)

Il faut signaler aussi que la composition du goudron du vide se rapproche beaucoup de celle de certains pétroles.

Pratiquement, on se contente de caractériser les houilles, en dosant séparément d'abord les substances étrangères telles que l'eau ou humidité et les matières minérales ou cendres; puis on détermine la proportion du résidu solide qui dans la distillation (effectuée simplement dans un petit creuset) restent à l'état de carbone fixe ou de coke, et celles des matières volatiles qui se dégagent.

On complète parfois ces déterminations empiriques par une analyse élémentaire donnant les teneurs en C et H, et par la mesure du pouvoir calorifique au moyen de la bombe calorimétrique.

Distillation de la houille. — La distillation de la houille ou charbon de terre proposée par Philippe Lebon, dès 1790, fut effectuée d'abord exclusivement en vue de l'obtention d'un gaz combustible employé pour l'éclairage (1829) puis pour le chauffage (1845) et enfin pour la production de la force motrice (moteur à gaz de Lenoir 1860).

La fabrication du coke nécessaire à l'industrie métallurgique nécessite également la séparation des produits fixes et des produits volatils du charbon; mais elle fut effectuée pendant fort longtemps sans se préoccuper de ces derniers (carbonisation en meules ou en stalles

(1) A. Dietet. Conférence faite à la Sté Chimique le 21 Mai 1920

puis en les employant seulement comme combustibles pour le chauffage des fours de distillation. Ce n'est qu'en 1856 que les fours Knal furent disposés pour permettre la séparation et la récupération des produits liquides (goudrons), et depuis un petit nombre d'années que les dispositifs compliqués que nécessite une récupération complète et qu'avait du imaginer l'industrie du gaz pour éviter les dépôts dans les conduites, sont systématiquement appliqués dans les fours à coke.

Les procédés de distillation employés pour la fabrication du gaz, soit pour la fabrication du coke, après être restés longtemps assez différents les uns des autres, tendent aujourd'hui vers un type commun, dans lequel on s'efforce de réaliser les conditions qui sont commandées par la nécessité de pouvoir utiliser pratiquement tous les produits qu'on en retire, le coke solide comme les liquides et comme les gaz combustibles.

Ces conditions correspondent à une distillation à température élevée, 900 à 1000°, atteinte rapidement et maintenue tant que le dégagement gazeux n'a pas cessé.

Appareils de distillation. La houille est distillée soit dans des cornues en terre réfractaire (ou quelquefois en métal) qui peuvent être horizontales, inclinées ou même verticales, (et chauffées extérieurement par divers procédés soit dans des chambres en briques, rendues aussi étanches que possible et dans les parois desquelles sont ménagés des brûleurs à gaz permettant d'élever la température

L'opération est généralement discontinue; on introduit dans la cornue ou la chambre préalablement chauffées le charbon à distiller et on ferme hermétiquement pour éviter les pertes de gaz; quand le dégagement gazeux cesse, on retire le coke formé au moyen de dispositifs mécaniques très variés et on introduit une nouvelle charge.

Avec les cornues verticales, on obtient une marche continue le charbon étant introduit à la partie supérieure et le coke retiré à la partie inférieure; ces appareils sont relativement peu employés.

Le chauffage a toujours lieu au moyen de gaz qui peut être soit du gaz de gazogènes dans lesquels on brûle une partie du coke produit (Usines à gaz) soit du gaz provenant de la distillation (Usines à coke); on effectue la combustion avec de l'air chauffé par récupération de la chaleur des fumées.

La condensation des produits non gazeux s'effectue dans des appareils assez compliqués mais bien connus et dont on rappellera seulement les grandes lignes.

À la sortie de la cornue ou de la chambre, les produits volatils passe dans une colonne montante métallique qui se rattache au barillet, puis dans une série de tubes métalliques formant ce qu'on appelle le jeu d'orgue, refroidis extérieurement par contact avec l'air atmosphérique ou quelquefois par une

pluie d'eau extérieure. Dans la 1^{re} condensation effectuée par ces appareils on recueille la majeure partie des produits facilement condensables sous forme d'eau contenant en solution de l'ammoniacale et des sels ammoniacaux, et de goudron.

Le gaz restant peut passer alors sans inconvénient dans une sorte de ventilateur dit extracteur qui d'une part maintient dans les cornues et chambres une très légère dépression et qui d'autre part donne au gaz une pression suffisante pour qu'il puisse circuler facilement dans les appareils d'épuration et les canalisations.

Le gaz sortant de l'extracteur contient encore du goudron sous forme de gouttelettes très fines en suspension (goudrons véridicaux); on le retire par une 2^{me} condensation qui s'effectue dans un Felouze, ou condenseur à choc dans lequel le gaz passant par de petits orifices avec une assez grande vitesse vient choquer une paroi métallique normale à sa surface, qui est toujours recouverte de goudron et sur laquelle s'arrêtent les gouttes en suspension dans le gaz.

À la sortie de cet appareil le gaz ne contient plus que des corps normalement gazeux dans les conditions de température et de pression où ils se trouvent. Une partie de ces produits peut être encore enlevée par des lavages effectués dans des colonnes de scrubbers ou quelquefois, dans des laveurs rotatifs.

Le lavage avec des huiles extraites par distillation des goudrons provenant des opérations précédentes, permet d'enlever le naphthalène existant dans le gaz à l'état de vapeurs, et même de produire le débenzolage des gaz, c'est à dire de retenir le benzène et ses homologues qui ne peuvent être condensés que par un refroidissement intense. On fait d'ordinaire deux lavages distincts, l'un à une température de 30° environ pour retenir le naphthalène, l'autre avec des huiles plus fluides, à température plus basse, pour effectuer le débenzolage.

Les lavages à l'acide sulfurique permettent de retenir l'ammoniacale; enfin surtout pour le gaz destiné à la distribution urbaine, on effectue une épuration chimique par la chaux et l'oxyde de fer pour retenir l'hydrogène sulfuré et les produits cyanés. Ceux-ci sont quelquefois retenus préalablement par un lavage avec une solution de sulfate de fer.

Traitement des goudrons. - Ce sont les goudrons qui contiennent les produits utilisés par l'industrie chimique. On commence par en faire une distillation fractionnée qui peut s'effectuer soit par opérations discontinues, soit dans des appareils continus, et qui donne, après élimination d'une petite quantité d'eau ammoniacale retenue en suspension, des huiles passant à des températures de plus en plus élevées. On sépare généralement:

Les huiles légères distillant entre 80 et 218°, densité 0,90 à 0,95.

Les huiles moyennes ou à naphthaline distillant de 180° à 260°
 $d = 1.01$.

Les huiles lourdes ou intermédiaires distillant de 218° à 300°
 $d = 1.04$.

Les huiles à anthracène distillant de 270 à 360° $d = 1.07$.
 et il reste dans la cornue du brai qui devient solide à basse température

Une partie de ces huiles est utilisée directement pour le chauffage, dans les moteurs Diesel, pour l'imprégnation des bois, etc.. Le reste est soumis à de nouveaux traitements, distillation, cristallisation et quelques traitements chimiques, pour en extraire les plus importants des très nombreux composés qu'elles contiennent; on en a identifié déjà plus de 200 qui comprennent surtout des carbures de la série grasse, de la série aromatique et hydro-aromatique; des phénols des bases azotées, des composés sulfurés, etc..

La nature et la proportion de ces différents corps varient, comme on l'a indiqué, avec les conditions de distillation. D'une manière générale, plus la température est basse, plus la proportion de goudron obtenue est forte, on peut considérer les chiffres suivants comme donnant un ordre de grandeur des résultats obtenus dans les conditions usuelles de distillation: 1000 Kgr. en houille donnent 700 Kil. de coke, 300m^3 de gaz à 4000 calories après débénzolage, 50 à 55 Kil de goudron plus 8 à 10 Kil. de benzol obtenu directement.

Le benzol contient en moyenne 65 à 70% de benzène pur et 15 à 20% de toluène pur.

Le goudron fournit en moyenne 60% de brai plus caux ammoniacales, 1 à 2% d'huiles légères, 16 à 20% d'huiles à naphthaline, 6 à 7% d'huiles intermédiaires, 10 à 12% d'huiles à anthracène.

Les huiles moyennes et lourdes laissent déposer par refroidissement des carbures solides, naphthalène, anthracène, phénanthrène, etc.. que l'on peut isoler par décantation et essorage puis purifier ultérieurement. C'est surtout la partie liquide des huiles à naphthalène que l'on traite pour en retirer les phénols et les bases azotées

Distillation des pétroles. Les pétroles qui se rencontrent dans divers pays sont, de natures assez différentes, mais tous néanmoins constitués presque exclusivement par des carbures d'hydrogène.

Les pétroles d'Amérique sont formés en majeure partie par les carbures saturés forméniques $C_n H_{2n+2}$, allant jusqu'au terme en C^{16} . Quelques uns contiennent de petites quantités de carbures aromatiques (Cumène, mésitylène, etc..) d'autres (Texas) de petites quantités de carbures acétyléniques.

Les pétroles de Roumanie contiennent aussi beaucoup de carbures saturés, avec une prédominance de produits lourds, et une proportion

appréciable de carbures cycliques.

Les pétroles de Russie sont formés principalement par des hydrocarbures aromatiques.

Les pétroles de Californie et du Japon entièrement avec des carbures saturés des carbures benzéniques.

D'une manière générale, les pétroles sont utilisés à peu près exclusivement comme combustibles, comme huiles de graissage ou comme dissolvants; ils sont donc simplement séparés en produits plus ou moins volatils; mais en les soumettant à l'action de la chaleur on n'obtient pas une simple distillation; il y a généralement modification de la composition, surtout si on élève la température; les produits de densité moyenne tendent à se séparer en produits plus légers d'une part et en produits plus lourds, et même en carbone, d'autre part. Cette particularité qui a conduit d'abord seulement à modifier légèrement les conditions de distillation, tend à être systématisée aujourd'hui dans les procédés dits de cracking, sur lesquels nous reviendrons plus loin.

La distillation s'effectue d'ordinaire en deux temps (1)

On commence par séparer grossièrement:

Les essences légères distillant entre 30° et 150° .

Les pétroles lampants distillant entre 150 et 300°

Les pétroles lourds distillant au dessous de 300°

Chacun de ces produits est ensuite soumis à une rectification plus poussée.

Les huiles légères sont divisées en:

Ether de pétrole distillant de 35 à 60° principalement formé de carbures C^5 et C^6 .

Essence de pétrole distillant de 60 à 90° formée de carbures en C^6 et C^7 ; employée dans les moteurs à explosion.

Ligroïne distillant de 90 à 120° excellent dissolvant des graisses.

Les huiles lampantes sont rectifiées pour en séparer les parties les plus volatils qui les rendent directement inflammables.

Les huiles lourdes, sont souvent soumises aux opérations de cracking, c'est à dire portées brusquement à une température qui provoque la décomposition des carbures et entraîne la formation de carbures non saturés et de carbures de poids moléculaires faibles. A la pression ordinaire, il faut atteindre une température d'environ 800° ; en augmentant la pression, on peut obtenir des résultats analogues à des températures plus basses; on fait intervenir aussi divers catalyseurs. Dans le procédé Burton, l'huile lourde est chauffée à 450° sous 5 atmosphères de pression, avec un peu d'eau.

(1). Il faut signaler cependant que lorsque la teneur en carbures benzéniques est assez élevée on cherche à isoler ces corps en les transformant en composés nitrés faciles à séparer ensuite comme beaucoup moins volatils que les carbures.

28^{me} Leçon

Industrie de synthèse organique. - Les procédés industriels dans lesquels on utilise les réactions de synthèse des produits organiques sont très nombreux et très variés; mais les plus importants reposent presque uniquement sur l'emploi des dérivés du goudron de houille. Tel est le cas des fabrications de matières colorantes artificielles, de parfums synthétiques, d'un grand nombre de médicaments chimiques et aussi de la plupart des explosifs, pour lesquelles on utilise les mêmes matières premières ainsi qu'un certain nombre de dérivés simples dits produits intermédiaires; on aura donc avantage à envisager d'abord les principales de ces corps.

Les produits définis les plus importants que l'on sépare par un traitement convenable des huiles de goudron sont: comme carbures, le benzène, le toluène, les xylènes, le naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène; comme phénols, le phénol benzénique, les créols, les xylols; comme composés hétérocycliques, des bases azotées, la pyridine, la quinoléine, le carbazol, et un composé sulfuré, le thiophène.

Le benzène et le toluène sont isolés et purifiés par distillation en partant d'un mélange de carbures appelé benzol et qui est employé tel quel comme combustible ou comme carburant. Le benzol lui-même est obtenu soit par une première rectification des huiles légères de goudron, soit par débenzolage du gaz qui entraîne la majeure partie des liquides les plus volatils. (1)

Le benzol brut contient en général 75% de benzène; le reste en toluène et un peu de xylènes, plus quelques impuretés, carbures non saturés, produits sulfurés, phénols, etc... qu'on élimine en lavant

(1) Le débenzolage est effectué soit par lavage du gaz au moyen de divers liquides tels que les huiles lourdes de goudron, les hydrures de naphthalène, etc qui absorbent les liquides volatils et les abandonnent ensuite quand on les chauffe, (déessencierement); soit en faisant passer le gaz sur du charbon préparé spécialement pour augmenter son pouvoir absorbant et dit charbon activé; soit simplement en le faisant passer dans un récipient refroidi où les liquides se condensent.

le produit successivement à l'acide sulfurique et à la soude, avant de le soumettre à la distillation.

La naphthaline, se dépose par refroidissement dans les huiles moyennes; le produit solide, essoré, est soumis à une forte compression, à 50° environ, puis traité successivement par l'acide sulfurique et par la soude, pour éliminer les bases et les phénols et lavé à l'eau. Le naphthalène lavé est enfin distillé; on élimine 5 à 6% de produits de tête, à peu près autant de produits de queue; tout le reste passe à température sensiblement constante, est condensé à l'état liquide dans un réfrigérant maintenu à 80°, puis solidifié sur un appareil qui donne des paillettes, livrées au commerce telles qu'elles ou après compression et formation de boules agglomérées.

Le naphthalène pur ainsi obtenu, fond à 80° et bout à 218°; employé directement comme insecticide, il sert aussi de point de départ à de nombreux composés employés comme explosifs, (nitro-naphthalènes), comme matières colorantes (les naphthols et l'acide phthalique servent à la fabrication de l'indigo artificiel, notamment). Les hydrures de naphthaline, (tétraline, décaline, etc.), obtenus par hydrogénation catalytique sont employés depuis quelque temps comme combustibles liquides et carburants.

L'anthracène ne forme qu'une fraction des dépôts solides retirés des huiles dans lesquels il est mélangé avec d'autres carbures, le phénanthrène, le fluorène, etc. et une proportion notable de produits azotés tels que le carbazol $C^{12}H^9N$ et l'acridine $C^{13}H^9N$.

On enrichit progressivement le solide par des lavages avec divers solvants, lavage aux huiles lourdes, lavage aux crésols, lavage à la pyridine enfin, pour éliminer surtout le carbazol, qui peut aussi être dissous dans la potasse. L'anthracène lavé est enfin purifié par entraînement à la vapeur.

C'est un solide fondant à 210°, employé surtout pour la fabrication des anthraquinones, (1) base de la préparation de l'alizarine et des couleurs dérivées.

Le carbazol se sépare de la solution dans la potasse quand on étend celle-ci avec de l'eau bouillante. C'est un corps solide qui fond à 246° et bout à 355°.

Les autres bases azotées contenues dans le goudron de houille et que l'on sépare en les combinant avec les acides, sont principalement l'aniline, la pyridine, la quinoléine. L'aniline est, comme on sait, préparée directement d'ordinaire, et par très grandes quantités, en réduisant le nitrobenzène par l'hydrogène. Elle existe en trop petites quantités dans le goudron pour qu'on l'en retire pratiquement.

La pyridine, C^5H^5N , liquide incolore, miscible à l'eau bouillant à 115°, d'odeur désagréable, est employée comme dissolvant, et

(1) Par oxydation au moyen de l'acide chromique.



sert de point de départ aux recherches pour la synthèse de divers alcaloïdes; elle se retire du goudron et aussi d'un produit analogue obtenu par distillation pyrogénée des os et appelé « huile animale de Dippel ». Ce sont aussi les sources d'extraction de la quinoléine, C^9H^7N , liquide incolore bouillant à 239° et qu'on emploie dans l'industrie des matières colorantes.

Le phénol est retiré principalement des huiles à naphthaline décantées et enrichies par rectification. On les traite par une solution de soude à 10% et on obtient du phénate de sodium qui est traité par l'acide sulfurique ou par l'anhydride carbonique pour saturer la base. Le produit qui se sépare par décantation est un mélange de phénol, de crésols, de xylénols et d'homologues supérieurs. On le soumet à une série de distillations fractionnées qui permettent de séparer ces différents corps.

Le phénol proprement dit forme avec l'eau un hydrate qui cristallise à basse température et permet de le purifier plus complètement.

C'est un solide fondant à 40° et distillant à 182° . Employé comme antiseptique, dans l'industrie des matières colorantes, et, à l'état de dérivé trinitré, ou acide picrique, comme explosif sous le nom de mélinite.

En raison de l'importance de ce dernier emploi, on a dû, au cours de la guerre, mettre sur pied la fabrication synthétique du phénol, qui était fourni en quantités insuffisantes par le traitement des goudrons.

On part du benzène (qui peut lui-même être obtenu à partir de l'acétylène) et on le transforme d'abord en dérivé sulfoné par action de l'acide sulfurique fumant.



On neutralise l'excès d'acide par la chaux et on traite ensuite par le carbonate de sodium ce qui permet d'obtenir le benzène sulfonate de sodium, $C^6H^5SO^3Na$.

Ce corps très soluble est séparé par évaporation à sec. Le produit est soumis à la fusion alcaline, c'est à dire chauffé avec de la soude caustique et un peu d'eau; dans ces conditions, il se forme un phénate.



Ce phénate beaucoup plus soluble à chaud que le sulfite est dissous dans l'eau chaude et traité par SO^4H^2 ; le phénol se rassemble en une couche huileuse à la surface.



Ces opérations s'effectuent avec un rendement de plus de 90%.

Les trois crésols isomères qui existent dans le goudron ne peuvent être séparés complètement par distillation; on isole bien l'ortho-crésol, qui distille à 188°, mais le méta-crésol et le para-crésol passent ensemble à 199°. On cherche à séparer ces deux corps parce que le métacrésol convient seul pour la fabrication du dérivé trinitré, employé comme explosif en mélange avec l'acide picrique sous le nom de crésylite. On passe alors par les dérivés sulfonés, qui se forment simultanément et qu'on traite par la vapeur d'eau; le dérivé sulfoné du méta-crésol est hydrolysé dès 125° environ, tandis que celui du para-crésol résiste jusqu'à 140°.

Les différents crésols sont employés dans la fabrication de certains parfums artificiels.

Le thiophène C^4H^4S existe dans les goudrons de houille et distille en même temps que le benzène, auquel il communique une odeur très désagréable. On le sépare en traitant le mélange par l'acide sulfurique qui attaque très facilement le thiophène en formant un dérivé sulfoné soluble qu'on détruit ensuite par la vapeur d'eau.

Le thiophène est purifié par distillation, il bout à 84°; c'est un corps très intéressant au point de vue chimique par l'analogie de ses réactions avec celles du benzène, et notamment sa résistance à donner des composés d'addition. Il est le point de départ d'une série d'homologues qui, comme lui sont employés pour la production de certains colorants.

Le thiophène réagit sur les métaux et notamment sur le mercure; en agitant longuement le benzène avec du mercure, on enlève les dernières traces de thiophène qu'il contient et on obtient alors un liquide dont l'odeur étherée n'a rien de désagréable.

Produits intermédiaires.— Les matières premières qu'on vient d'énumérer fournissent des produits utilisés ensuite dans les opérations de synthèse quand on les soumet à diverses réactions, déjà signalées antérieurement, et dont les principales au point de vue industriel, sont d'après Wahl⁽¹⁾ la sulfonation, la fusion alcaline, la chloruration, la nitration, la réduction, l'alcoylation, la nitrosation, l'oxydation.

On en citera quelques exemples:

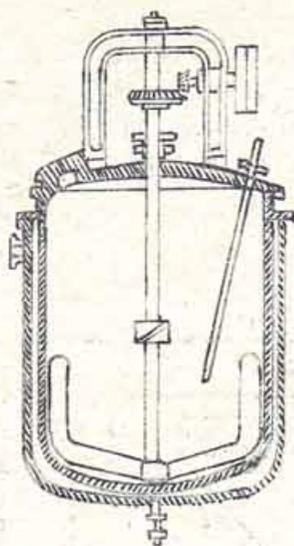
Sulfonation.— (Substitution de SO^3H à H) est obtenue par action directe de SO^4H^2 concentré, ou même additionné de SO^3 , à froid ou à chaud, par simple contact, ou en présence de catalyseurs tels que les sels de mercure, l'acide borique, etc.

L'appareillage, très simple en principe, comme dans la plupart des réactions analogues, comprend de simples cuves, en fonte ou doublées de plomb, munies de serpentins et de doubles enveloppes permettant d'élever ou d'abaisser la température par circulation de vapeur ou d'eau froide, d'agitateurs mécaniques, de tubes de remplissage et de vidage.

La sulfonation s'effectue suivant l'équation:



(1) Wahl.. L'industrie des matières colorantes organiques 1921- page 83.



Marmite à sulfoner

qui a une grande analogie avec celle de l'éthérisation. Comme dans le cas de cette dernière réaction, la transformation est réversible; quoique les résistances passives soient souvent plus grandes. Les acides sulfonés sont décomposables par la vapeur d'eau, et pendant la sulfonation, la réaction s'arrête quand la dilution de l'acide par l'eau formée a atteint un certain degré.

Parmi les acides sulfoniques préparés industriellement, on citera, à titre d'exemple les acides benzène sulfoniques.

L'acide benzène monosulfonique, $C^6H^5SO^3H$, forme des cristaux fusibles à 65° et très solubles dans l'eau. On l'obtient par action de l'acide sulfurique ordinaire qui agit déjà

à froid, mais on accélère beaucoup la combinaison en chauffant légèrement. L'action s'arrête quand le liquide ne contient plus que 76% de SO^4H^2 . On neutralise alors par la craie et on concentre la solution; puis on y ajoute du carbonate de sodium; il se forme un précipité de CO^3Ca et on a une solution qui peut laisser cristalliser le benzène monosulfonate de sodium.

En opérant avec de l'acide fumant, ou mieux en ajoutant de l'oléum au liquide acide quand la première partie de la sulfonation est terminée on obtient l'acide benzène-disulfoné, presque exclusivement le dérivé méta.

On obtient de même de très nombreux dérivés sulfonés, notamment ceux de la naphthaline qui présentent une grande importance. La sulfonation a le grand avantage de donner des produits solubles dans l'eau et qu'on peut soumettre à l'action de divers réactifs notamment les alcalis.

Fusion alcaline. - L'action des alcalis sur les acides sulfonés donne des phénates alcalins, d'où on retire facilement les phénols.

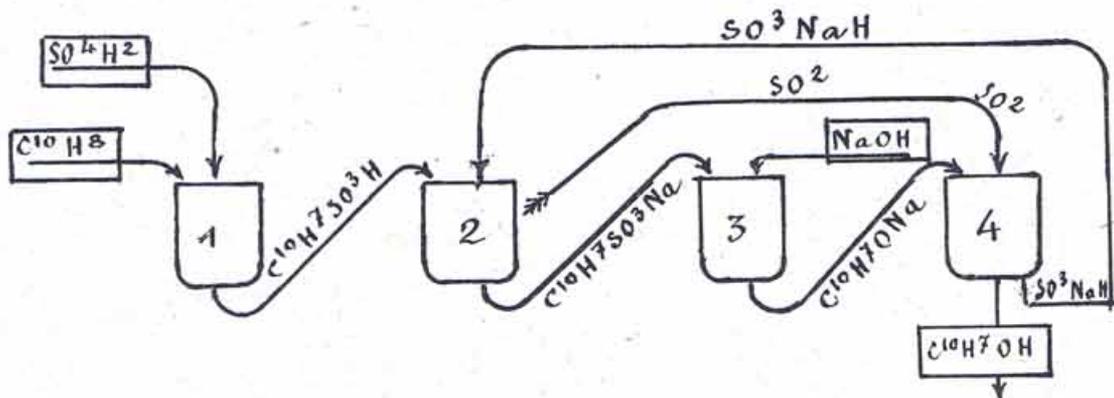
Cette opération s'effectue en autoclave, avec des solutions alcalines concentrées, ou même avec de la soude caustique fondue. Le phénate dissous dans l'eau est traité par un acide ou par CO^2 ou SO^2 qui isole le phénol.

Cette réaction a été appliquée en grand à la préparation synthétique du phénol ordinaire C^6H^5OH en partant du benzène, que l'on transforme d'abord en benzène-monosulfate comme il a été dit plus haut.

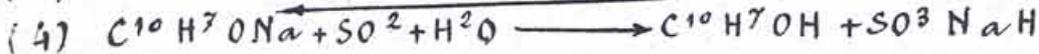
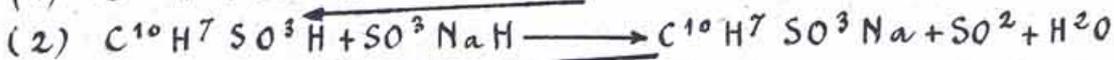
On obtient de même le β naphthol qui est très employé, en

partant de l'acide naphthalène β sulfonique qui se forme par action de l'acide sulfurique moyennement concentré, chauffé à 170° environ (au dessous de 100° il y a encore réaction, mais il se forme surtout de l'acide α sulfonique).

La séparation du naphthol, après la fusion alcaline, est effectuée au moyen de SO_2 ; ce gaz peut être préparé au moyen de sulfite de sodium qui se forme dans la fusion alcaline et la séparation du phénol et qui est ainsi utilisé au moins partiellement. On a alors la série de réactions suivantes qui s'opèrent dans un même atelier.



- (1) Sulfonation (2) Neutralisation
du sulfonique (3) Fusion
alcaline (4) Séparation
du naphthol



Le β naphthol, purifié par distillation dans le vide, est un corps cristallin blanc, fondant à 122° , légèrement soluble dans l'eau chaude. Citons enfin la préparation d'un diphenol la résoïcine, obtenu en traitant par la soude à 300° , l'acide méta-benzène-disulfonique. La résoïcine est soluble dans l'eau; après avoir traité par SO_2 la solution fournie par la fusion alcaline, on l'agite avec de l'éther qui rassemble le diphenol.

Chloruration. - L'halogénéation, dont on a signalé la très grande importance comme moyen de transformation des composés organiques se fait très souvent pour les corps aromatiques, au moyen du chlore; c'est d'ailleurs ce qui a conduit à développer la fabrication industrielle du chlore libre et sa distribution à l'état liquide dans les bouteilles en fer.

A propos de ces réactions, qui sont effectuées dans des récipients métalliques souvent doublés de plomb, ou émaillés, il faut signaler l'intervention

très fréquente de divers catalyseurs, et parfois de la lumière émanant de sources que l'on place à l'intérieur des appareils.

à titre d'exemple, on citera la préparation du chlorobenzène C^6H^5Cl , liquide incolore, à odeur aromatique, bouillant à 130° , que l'on obtient en faisant agir le chlore gazeux sur le benzène en présence de fer et de chlorure de fer. Il se forme d'abord du monochlorobenzène, puis du dichlorobenzène, principalement le dérivé para. Pour éviter ce dernier corps, on évite de pousser à fond l'opération, et on l'arrête quand on pense l'avoir chloruré un peu plus de la moitié du benzène employé. On sépare alors par distillation le benzène non transformé (80°), le monochlorobenzène (130°) et le dichlorobenzène (175°).

Le chlore n'agit presque pas à froid sur le benzène en l'absence d'un catalyseur. Cela permet de réaliser un dispositif à fonctionnement continu dans lequel le benzène d'abord saturé de chlore gazeux passe ensuite sur le catalyseur puis dans un appareil de rectification qui sépare le benzène non transformé qui est ramené au saturateur de chlore.

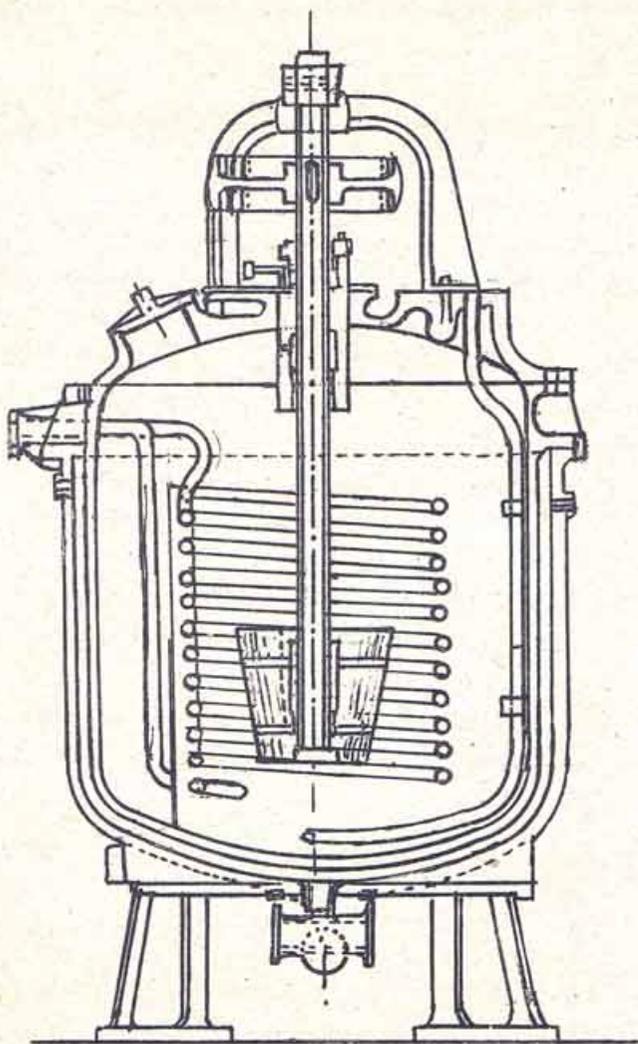
Parmi les produits intermédiaires les plus importants fournis par la chloruration, il faut citer encore les chloro-toluènes et le chlorure de benzyle. Ces corps, comme la plupart des dérivés ont une action suffocante et lacrymogène et c'est ce qui les a fait employer comme gaz de combat par les Allemands qui les trouvaient en abondance dans leurs usines de matières colorantes.

Nitration. La nitration, donne, comme la sulfonation ou l'éthérification, naissance à une molécule d'eau.



On doit donc s'attendre, bien que la réversibilité n'intervienne pas en général, à reconnaître l'influence de la concentration des acides et de la présence de corps avides d'eau, tels que l'acide sulfurique. Les conditions accessoires, qui interviennent dans la pratique industrielle, sont surtout relatives à la possibilité d'actions oxydantes produites par l'acide azotique, actions qui diminueraient le rendement de l'opération si on ne les évitait par divers artifices; on doit chercher en outre à récupérer les acides non transformés et même les vapeurs nitrées en raison du prix élevé des oxydes d'azote; enfin, on s'efforce autant que cela est possible, de réaliser une marche continue.

Les appareils de nitration peuvent le plus souvent, être en fer, car on opère avec des liqueurs concentrées. Ils doivent comporter des dispositifs d'agitation et de refroidissement particulièrement maniables et efficaces, car les réactions ont souvent tendance à s'emballer, si on ne maintient pas la température entre des limites assez étroitement définies pour chaque cas particulier.



Appareil de nitration

Le plus simple des produits aromatiques nitrés, le nitrobenzène, est préparé par quantités importantes en faisant agir sur le benzène, à une température qui ne doit pas dépasser 50° un mélange d'acide nitrique à 45° B avec un volume à peu près égal d'acide sulfurique ordinaire. Quand l'opération est bien menée, on obtient jusqu'à 97% du rendement théorique; le nitrobenzène est séparé par addition d'eau, lavé avec une solution de carbonate de sodium et finalement distillé. C'est un liquide jaunâtre, bouillant à 207° et cristallisant à -3° . Son odeur d'amandes amères l'a fait employer sous le nom d'essence de mirbane.

Si on soumet de nouveau le nitrobenzène à l'action de l'acide azotique en présence d'un excès d'acide sulfurique et en laissant la température s'élever jusque vers 100° , on obtient des dinitrobenzènes; le dérivé méta domine de

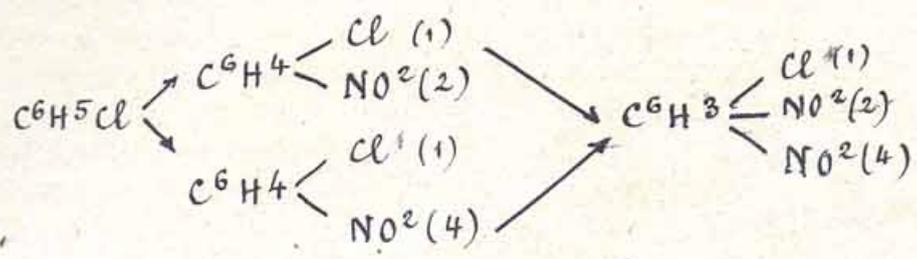
beaucoup; il y a seulement 6 à 7% de dérivé ortho et 1 à 2% de dérivé para. Il est difficile et même dangereux de chercher à obtenir directement le dinitrobenzène sans séparer préalablement, le mononitrobenzène.

On obtient de même les dérivés nitrés des autres carbures, dont plusieurs sont employés comme explosifs. C'est ce qui se produit aussi pour le dérivé trinitré du phénol, acide picrique, qui constitue la mélinite.

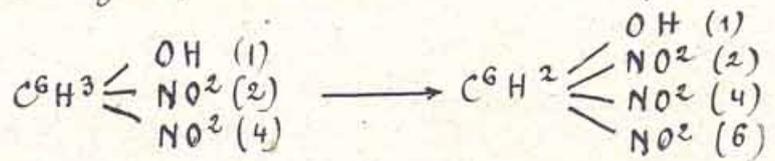
La nitration par contact direct du phénol avec l'acide nitrique donne des phénomènes d'oxydation qui diminuent beaucoup le rendement. On évite cet inconvénient de différentes façons. On peut, par exemple, opérer au sein d'un dissolvant qui ne soit pas altéré par l'acide azotique, tel que le tétrachlorure de carbone; mais ce corps est coûteux et difficile à récupérer. On préfère opérer en passant par un corps intermédiaire qui est soit le chlorobenzène, soit l'acide phénol disulfonique.

Le chlorobenzène soumis à l'action de l'acide nitrique donne d'abord

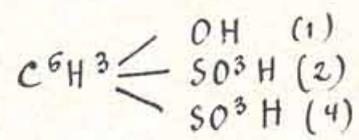
des mononitrochlorobenzène, ortho et para, puis ces deux dérivés disubstitués se transforment en un seul trisubstitué, le dinitro 2,4 chlorobenzène.



Ce corps traité par la soude donne le dinitrophénol qui sous l'action de l'acide azotique concentré à chaud forme le trinitrophénol.

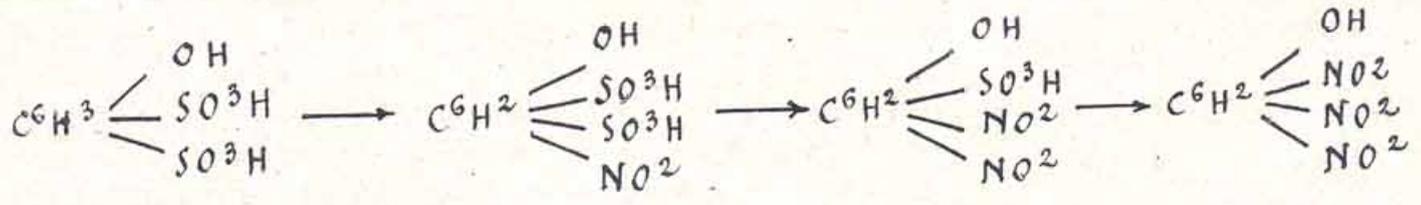


La sulfonation préalable du phénol est beaucoup plus employée dans les fabriques d'explosifs. L'action de l'acide sulfurique sur le phénol donne facilement l'acide phénoldisulfonique.



Ce corps est ensuite traité par l'acide sulfonitrique ou par un mélange de nitrate de sodium et d'acide sulfurique, qu'on ajoute au liquide de sulfonation contenant de l'acide sulfurique en excès.

Dans les deux cas, il semble se former d'abord de l'acide nitrophenol disulfonique, puis, en élevant la température, les groupes sulfoniques sont déplacés et on obtient successivement le dinitrophenol sulfonique et le trinitrophenol (à 110° - 115°).



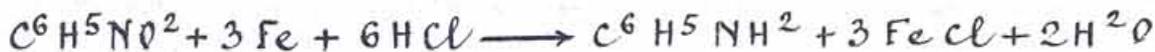
Ces opérations effectuées d'abord sur de petites quantités de matières placées dans des terrines, s'exécutent maintenant dans de grands récipients métalliques revêtus de grès, et en récupérant les vapeurs nitreuses qui se dégagent et qui, soumises à l'action oxydante de l'air dans les colonnes de nitration, régénèrent de l'acide azotique que l'on concentre ensuite.

Réduction. Les réactions réductrices sont principalement

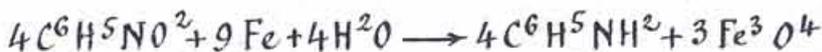
appliquées aux dérivés nitrés qu'elles permettent de ramener à l'état d'amines, en passant, comme on l'a déjà indiqué, par l'intermédiaire des dérivés azoxyques, azoïques, hydrazoïques.

La préparation des amines s'effectue généralement en milieu acide (acide chlorhydrique) en présence de fer, auquel on substitue quelquefois le zinc ou l'étain.

L'aniline, $C^6H^5NH^2$ est obtenue par action sur le nitrobenzène du fer en présence de l'acide chlorhydrique. On a vu d'abord qu'il y avait simplement réduction par l'hydrogène, et qu'on pouvait écrire l'équation.



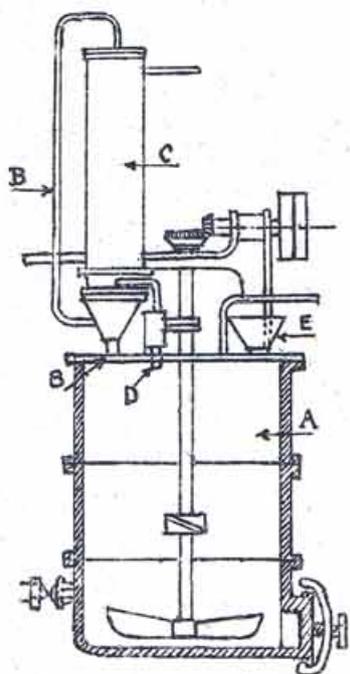
En réalité, on emploie une quantité de fer très inférieure à celle qui correspond à cette réaction et la majeure partie de ce fer se retrouve à l'état d'oxyde. Il se produirait donc diverses réactions conduisant à une oxydation du fer par l'eau et telles que la suivante



La préparation de l'aniline s'effectue dans des appareils en fonte qui atteignent de très grandes dimensions (2 à 3 mètres de hauteur, autant de diamètre). Quand la réduction est terminée, ce qui se constate d'après la disparition de l'odeur du nitrobenzène, on laisse décanter le liquide en aidant à la séparation par action d'un jet de vapeur.

L'aniline est obtenue ainsi avec un rendement de 90%. C'est un liquide incolore, très peu soluble dans l'eau, bouillant à 182° . On obtient des sels d'aniline par action directe des acides. On prépare de même les toluidines par réduction des nitrotoluènes.

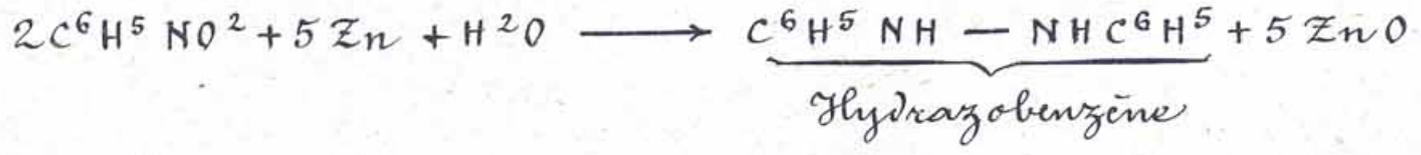
Comme exemple de dérivés hydrazoïques particulièrement importants au point de vue industriel, on citera l'hydrazobenzène qui est obtenu en réduisant le



Appareil de réduction

- A. Marmite en fonte
- B. Tuyau de dégagement des vapeurs.
- C. Réfrigérant tubulaire
- D. Tuyau de retour des produits condensés
- E. Trémie de chargement de la tourmente de fer

nitrobenzène en milieu alcalin par électrolyse ou plus souvent par le zinc et la soude caustique.

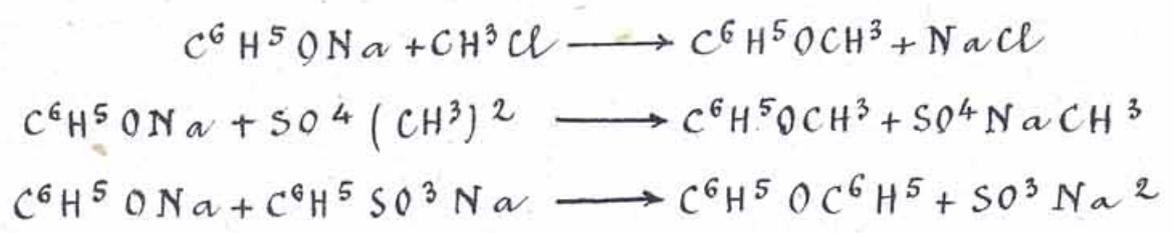


Le zinc est employé en poudre, comme il en faut une quantité considérable, le prix de cette réaction est élevé.

L'hydrazobenzène forme des grains cristallins qui peuvent être retenus sur un tamis fin. C'est un corps blanc fondant à 130°. On l'utilise pour la préparation de la benzidine, point de départ de la préparation de matières colorantes substantives très importantes, et qui se produit, par une simple transposition moléculaire dont on a déjà indiqué le mécanisme.

Il suffit de verser l'hydrazobenzène dans de l'acide chlorhydrique pur concentré et refroidi. Le solide se dissout par agitation; on chauffe ensuite vers 80° puis on ajoute du sulfate de sodium et il se dépose du sulfate de benzidine insoluble. La benzidine séparée de son sulfate par action d'une base, est un corps blanc très peu soluble dans l'eau fondant à 127° et distillant au dessus de 400°.

Alcoylation et Atylation. La substitution à l'hydrogène d'un groupe alcoyle ou alyle est appliquée, pour les dérivés aromatiques, surtout aux phénols et aux amines. Dans le premier cas, on obtient des éthers-oxydes qui se préparent, comme on l'a déjà indiqué par action des phénates alcalins sur les dérivés halogénés ou sulfonés des carbures, ou sur des éthers sels.



Ces réactions sont très faciles et se produisent par simple contact. Les éthers obtenus sont généralement insolubles dans l'eau et se séparent.

L'alcoylation des amines, plus importante au point de vue de la fabrication des matières colorantes, s'obtient en chauffant les amines avec les chlorures alcooliques ou avec un mélange d'alcool et d'acide; il faut opérer en vase clos.

Ainsi en chauffant en autoclave, vers 200°, de l'aniline avec de l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique, on obtient de la méthylaniline et de la diméthylaniline, l'un ou l'autre des produits dominant suivant les proportions

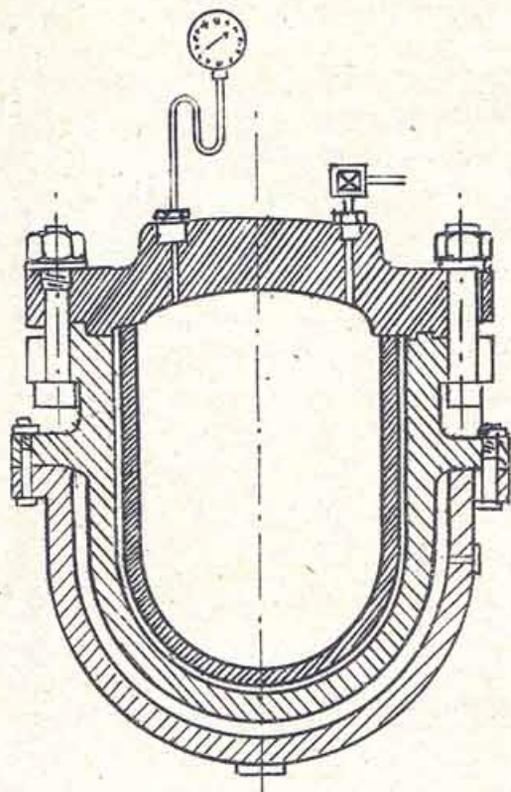
du mélange employé.

La monométhylaniline est un liquide bouillant à 192° qui donne avec l'acide sulfurique un sulfate insoluble.

La diméthylaniline bout sensiblement à la même température que la monométhylaniline ($192^{\circ}6$). On sépare donc les deux corps par des procédés chimiques, en se basant sur la différence de solubilité de leurs sels, et de leurs basicités; l'acide acétique, par exemple, se combine facilement avec la monométhylaniline et pas du tout avec la diméthylaniline.

L'arylation des amines s'obtient par des procédés analogues. Le chlorure de benzyle permet d'obtenir des dérivés importants tels que la dibenzylaniline, $C^6H^5N(CH^2-C^6H^5)_2$, par chauffage de l'aniline avec du chlorure de benzyle.

Le chlorhydrate d'aniline, $C^6H^5NH^2HCl$ chauffé en autoclave avec de l'aniline donne un produit très important, la phénylène diamine $C^6H^5NHC^6H^5$.



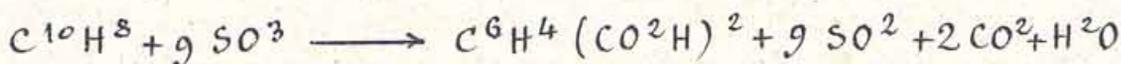
Autoclave avec chemise émaillée

Oxydation... Enfin les phénomènes d'oxydation jouent un rôle assez important dans la préparation des produits dérivés du goudron en permettant d'obtenir notamment des aldéhydes, des acides et des quinones.

On citera seulement :

L'aldéhyde benzoïque C^6H^5CHO et l'acide benzoïque $C^6H^5CO^2H$ qui sont obtenus simultanément par oxydation directe du chlorure de benzyle par le nitrate de plomb, ou par oxydation de l'alcool benzylique $C^6H^5CH^2OH$, préparé en partant du chlorure de benzyle $C^6H^5CH^2Cl$.

L'acide phtalique, $C^6H^4(CO^2H)^2$, base de la fabrication de l'indigo artificiel, s'obtient en chauffant du naphthalène avec de l'acide sulfurique en présence du mercure qui joue le rôle de catalyseur :



La benzoquinone, $C^6H^4O^2$, qui s'obtient sous la forme para

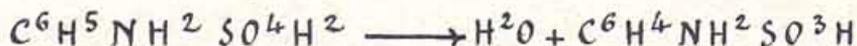
dans l'oxydation d'un grand nombre de corps aromatiques, notamment de l'hydroquinone, et simplement de l'aniline par le bichromate de potassium.

L'anthraquinone, $C^{14}H^8O^2$, base de la fabrication de toutes les matières colorantes anthracéniques et notamment de l'alizarine s'obtient très simplement en oxydant l'anthracène par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, à la température de 100° environ. L'anthraquinone est purifiée par sublimation dans un courant de vapeur; l'anthraquinone bout à 380° .

Produits intermédiaires à fonctions multiples.

La plupart des produits intermédiaires qu'on vient de signaler ne présentent qu'une seule fonction. On en utilise, bien entendu, de plus compliqués, dans lesquels existent plusieurs fonctions. Parmi les plus importants, on se borne à signaler.

Les acides amino-sulfoniques dans lesquels coïncident les groupements fonctionnels $-NH^2$ et SO^3H , le caractère acide de ce dernier dominant le caractère basique de l'amine. L'acide sulfanilique $C^6H^4NH^2SO^3H$ (dérivé para) s'obtient industriellement par chauffage vers 200° du sulfate acide d'aniline.⁽¹⁾



On sépare ce corps en faisant cristalliser le sulfamate de sodium.

Les amines nitrées ou nitranines, qui s'obtiennent soit par nitration des amines, après blocage du groupe NH^2 par alcoylation, ou par réduction partielle des dérivés dinitrés.

Ainsi, la métanitraniline, s'obtient en réduisant le dinitrobenzène par une solution de sulfure de sodium, avec excès de soufre, maintenu à l'ébullition. La nitraniline cristallise par refroidissement de la solution filtrée.

La paranitraniline s'obtient par nitration de la benzylidène aniline.

Les amino-phénols qui s'obtiennent par réduction des nitro-phénols ou par fusion alcaline des acides amino-sulfoniques.

Les acides phénol-sulfoniques, quinone-sulfoniques, qui s'obtiennent par sulfonation directe des phénols, naphthols, quinones, etc..

Enfin des produits plus complexes encore, tels que les acides amino-phénol sulfoniques, etc., dont il est inutile de poursuivre l'énumération.

(1) Correspondant au sulfate acide d'ammonium, $SO^4H NH^4$ ou $NH^3 SO^4H^2$.