



Article scientifique

Article

1916

Published version

Open Access

This is the published version of the publication, made available in accordance with the publisher's policy.

Sur quelques hydrocarbures contenus dans la houille

Pictet, Amé; Ramseyer, Louis; Kaiser, Otto

How to cite

PICTET, Amé, RAMSEYER, Louis, KAISER, Otto. Sur quelques hydrocarbures contenus dans la houille. In: Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 1916, vol. 163, p. 358–361.

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:191844>

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques hydrocarbures contenus dans la houille.*
Note de MM. AMÉ PICTET, L. RAMSEYER et O. KAISER, présentée
par M. Armand Gautier.

Après avoir reconnu que la distillation de la houille sous pression réduite fournit un goudron spécial qui est formé surtout d'hydrocarbures de la série hydro-aromatique (1), nous nous sommes demandé si ces corps existent comme tels dans la houille, ou s'ils sont les produits d'une décomposition ou d'une dépolymérisation provoquée par la chaleur. Pour répondre à cette question, il n'était guère d'autre moyen que de recourir à l'emploi des dissolvants neutres. On sait que de nombreux travaux ont déjà été faits sur l'action que des différents liquides minéraux et organiques exercent sur les charbons fossiles. Depuis Commynes de Marcilly (1862), ces travaux ont été poursuivis presque sans interruption jusqu'à nos jours; les derniers en date sont dus à MM. Vignon, Wahl, F. Fischer et Glund. Mais le but de leurs auteurs était surtout d'établir les pouvoirs d'extraction relatifs des divers solvants, et il n'a été isolé jusqu'ici de cette manière aucun corps défini dont on ait fixé la constitution, ou même la composition.

Nous avons repris ces expériences avec une houille grasse de la Sarre (Maybach) et en employant comme dissolvant le benzol bouillant. Grâce à l'obligeance de MM. F. Hoffmann La Roche et C^{ie}, à Bâle, nous avons pu opérer sur une assez grande échelle. Cinq tonnes et demie de charbon ont été traitées, au laboratoire technique de cette maison, dans des appareils du système Soxhlet.

La houille, préalablement concassée en morceaux de la grosseur d'un pois, a été épuisée pendant 4 jours; la solution a été ensuite réduite à 20 litres par distillation, puis additionnée de 100 litres d'éther de pétrole (point d'ébullition 35°-90°). Il se précipite ainsi une poudre amorphe brun clair (2^{kg},7) que nous n'avons pas encore examinée. Le dissolvant est ensuite chassé au bain-marie; il reste un liquide brunâtre, assez fluide (10^{kg},6). Le rendement total en produits d'extraction est donc très faible (0,25 pour 100); on peut, il est vrai, l'augmenter en pulvérisant plus finement le charbon, mais les opérations subséquentes en sont alors rendues très malaisées.

L'extrait liquide a les plus grands rapports avec le goudron du vide; il possède la même odeur, la même densité, et une composition chimique très semblable. Il contient, comme lui, environ 0,5 pour 100 de substances basiques et 2 pour 100 de corps

(1) *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 779 et 1436; t. 160, 1915, p. 629.

oxygénés à fonction alcoolique, le reste étant constitué par un mélange d'hydrocarbures, dont les uns ($\frac{1}{4}$) sont saturés, et les autres ($\frac{3}{4}$) ne le sont pas.

Pour séparer ces composés, nous avons procédé exactement comme pour le goudron du vide, c'est-à-dire par des traitements successifs à l'acide chlorhydrique, au sodium et à l'anhydride sulfureux liquide. Les hydrocarbures ont été ensuite soumis à une série de distillations fractionnées de 2° en 2°. Nous avons analysé les fractions principales et déterminé leurs poids moléculaires, leurs densités et leurs indices de réfraction. Enfin il nous a été possible d'établir la constitution de quelques-uns des hydrocarbures en les convertissant en dérivés aromatiques bromés ou nitrés déjà connus.

Nous avons pu ainsi isoler et caractériser les composés suivants :

Formule.	Point d'ébullition.	Densité à 20°.	Indice de réfraction à 20°.	Constitution.
<i>Hydrocarbures non saturés.</i>				
C ⁷ H ¹⁰	108-110°	0,7970	1,4444	Dihydro-toluène
C ⁸ H ¹²	135-137	0,8324	1,4697	Dihydro- <i>m</i> -xylène
C ⁹ H ¹⁴	166-168	0,8454	1,4773	Dihydro-mésitylène
C ¹⁰ H ¹⁶	180-182	0,8482	1,4850	Dihydro-prehnétol (?)
C ¹¹ H ¹⁶	200-202	0,8745	1,4948	»
C ¹⁴ H ¹⁶	236-238	0,9593	1,5523	»
C ¹³ H ¹²	251-254	(solide, point de fus.: 109°)		Dihydro-fluorène (?)
<i>Hydrocarbures saturés.</i>				
C ⁸ H ¹⁶ (?).....	118-122	0,7492	1,4076	»
C ⁹ H ¹⁸ (?).....	135-138	0,7551	1,4106	»
C ¹⁰ H ²⁰ (?).....	172-174	0,7759	1,4205	»
C ¹¹ H ²²	190-192	0,7827	1,4250	»
C ¹² H ²⁴	215-216	0,7887	1,4319	»
C ¹³ H ²⁶	227-229	0,7952	1,4370	»
C ³⁰ H ⁶⁰	>300	(solide, point de fus.: 62°-63°)		Mélène

Ces hydrocarbures, extraits de la houille à la température de 80°, sont-ils les mêmes que ceux que l'on obtient par distillation dans le vide à la température de 450°? Il ne nous est pas encore possible de l'assurer en ce qui regarde les hydrocarbures *non saturés*, notre étude des composés correspondants du goudron du vide n'étant pas terminée. Mais nous pouvons être plus affirmatifs au sujet des hydrocarbures *saturés*, du moins de quelques-uns d'entre eux. L'analyse élémentaire des trois premières fractions nous a donné des chiffres un peu trop élevés pour l'hydrogène, ce qui

indique que les carbures en C^nH^{2n} y sont mélangés et d'une petite quantité de carbures en C^nH^{2n+2} ; nous les laissons donc provisoirement de côté. En revanche, pour les trois hydrocarbures suivants, auxquels l'analyse et la cryoscopie assignent, d'une manière certaine, les formules $C^{11}H^{22}$, $C^{12}H^{24}$ et $C^{13}H^{26}$, on constate que leurs propriétés présentent une concordance parfaite avec celles des hydrocarbures de même composition que nous avons retirés du goudron du vide, et qui sont identiques à leur tour aux naphthènes trouvés par M. Mabery dans le pétrole du Canada. En comparant les chiffres de notre Tableau avec ceux qui ont été donnés précédemment (1), on se convaincra qu'il s'agit bien, dans les trois cas, des mêmes composés.

On peut en dire autant de l'hydrocarbure solide $C^{30}H^{60}$, que nous avons trouvé identique en tous points au *mélène* retiré soit du goudron du vide, soit du pétrole de Galicie.

Une partie tout au moins des hydrocarbures du goudron du vide existent donc comme tels dans la houille; la distillation sous pression réduite ne les sépare que par simple volatilisation, sans qu'il y ait phénomène de décomposition pyrogénée.

La houille apparaît dès lors comme une matière hydrocarbonée solide imprégnée d'un liquide chimiquement très voisin du pétrole.

Cette dernière analogie est rendue plus frappante encore par ce fait que cette partie liquide de la houille est, comme la plupart des pétroles, douée du pouvoir rotatoire. Pris dans son ensemble, notre extrait de houille est très faiblement lévogyre ($[\alpha]_D^{20} = -0,08$). Après élimination des alcools par le sodium, il devient dextrogyre ($[\alpha]_D = +0,27$). Une fois les hydrocarbures séparés les uns des autres par traitement à l'anhydride sulfureux et par distillation fractionnée, on observe qu'aucune des fractions des hydrocarbures non saturés n'a d'action sur la lumière polarisée; il en est de même des fractions basses des hydrocarbures saturés, jusqu'à 180° environ. Le pouvoir rotatoire ne réapparaît que chez les fractions supérieures; mais alors il change de signe d'une fraction à l'autre. Ainsi, la fraction 215°-216° ($C^{12}H^{24}$) nous a donné une déviation de $[\alpha]_D = -0,53$, et la fraction 227°-229° ($C^{13}H^{26}$) de $[\alpha]_D = +1,56$. On sait que des phénomènes absolument semblables ont été observés par Engler et Steinkopf (2) chez les pétroles.

(1) *Comptes rendus*, t. 160, 1915, p. 630.

(2) *Berichte der d. chem. Ges.*, t. 47, p. 3358.

Nous n'avons jamais trouvé d'activité optique à aucune fraction du goudron du vide. On doit en conclure que la température de 450° suffit à racémiser les substances volatiles actives contenues dans la houille. On a en même temps la preuve que les matériaux qui l'ont formée n'ont jamais été portés à cette température.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dosage de l'acide phénique dans les phénols bruts du goudron.* Note de MM. **RENÉ MASSE** et **HENRI LEROUX**, présentée par M. Haller.

L'acide phénique, découvert par Runge dans les goudrons de houille, fut surtout étudié par Laurent qui indiqua, en 1841, le procédé de préparation encore suivi aujourd'hui (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. 3, p. 195). Le traitement comprend : 1^o la séparation des phénols contenus dans les huiles à créosote par agitation avec de la soude; 2^o la mise en liberté des phénols bruts par acidification; 3^o l'extraction de l'acide phénique par des rectifications accompagnées de cristallisations.

Les phénols bruts bien préparés, c'est-à-dire privés de naphthaline, forment un produit composé d'eau, d'acide phénique, des crésols (ortho, méta, para), de xylénols et homologues, de matières goudronneuses de nature phénolique.

Les propriétés chimiques de l'acide phénique et des crésols sont si voisines, qu'il est impossible d'utiliser, en vue d'un dosage, l'action de quelques réactifs simples, des halogènes par exemple. Ainsi le procédé au brome, de Koppeschaar, ne peut s'appliquer qu'à un mélange d'acide phénique et d'orthocrésol non souillé de métacrésol.

Par contre, l'examen des caractères physiques des mélanges d'acide phénique et des crésols nous a conduit à un procédé analytique, inspiré d'une méthode indiquée par Duclaux, dont le principe repose sur le fractionnement des liquides (*Traité de Microbiologie*, t. 3, p. 355).

Les points d'ébullition (1) de l'acide phénique, de l'orthocrésol, du métacrésol, du paracrésol sont respectivement, sous la pression de 760^{mm} réduite à 0° : 182° , $191^{\circ},5$, $201^{\circ},8$, $201^{\circ},2$; ceux des xylénols accom-

(1) Ces températures d'ébullition ont été prises en employant un ballon Berthelot et un thermomètre Baudin dont la tige, dans la région intéressée, se trouvait entièrement dans les vapeurs.