

50376
1959
9

50376
1959
9

N° D'ORDRE : 26

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

FRANÇOIS VALADON

INGÉNIEUR ENSCL - LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{RE} THÈSE

IDENTIFICATION ET DOSAGE DES ACIDES
BENZENEPOLYCARBOXYLIQUES DANS LES PRODUITS
D'OXYDATION POUSSÉE DE LA HOUILLE

2^E THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

15 JUILLET 1959

Soutenues le ... devant la Commission d'Examen

MM. H. LEFEBVRE *Président*

J. E. GERMAIN }
J. HEUBEL } *Examineurs*

SCD LILLE 1



D 030 256665 8

50376
1959
9

50376
1959

- UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES -

9

Doyen

M. LEFEBVRE, Professeur de Chimie appliquée et Chimie
Houille

Assesseur

M. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielles

Doyens honoraires

MM. CHATELET
PRUVOST

Professeurs honoraires

MM. ARNOULT
BEGHIN
CAU
CHAPELLON
CHAUDRON
CORDONNIER
DECARRIERE
DEHORNE

MM. DOLLE
FLEURY
P. GERMAIN
LAMOTTE
LELONG
Mme LELONG
M. MAZET

MM. A. MICHEL
NORMANT
PARISELLE
PASCAL
PAUTHENIER
PREVOST
ZAMANSKY
WIEMANN

Professeurs

MM. BONNEMAN, Chimie et Physico-
chimie industrielles
BROCHARD, Physique
CCASIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques générale
rales
DEHEUVELS, Analyse supérieure
et Calcul des Probabi-
lités
DEHORS, Physique industrielle
Mlle DELWAULLE, Chimie minérale
MM. DESCOMBES, Calcul différentiel
et intégral
DUPARQUE, Géologie et Minéralogie
J. GERMAIN, Chimie générale et
Chimie organique

MM. HEIM DE BALSAC, Zoologie
HOCQUETTE, Botanique gé-
nérale et appli-
quée
KAMPE de FERIET, Méca-
nique des
Fluides
KOURGANOFF, Astronomie
PARREAU, Mathématiques
POITOU, Algèbre supé-
rieure
ROIG, Physique générale
WATERLOT, Géologie
houillère

Professeurs sans chaire

MM. BONTE, Géologie appliquée
DEFRETIN, Zoologie
DELATTRE, Géologie
GLACET, Chimie

MM. LEBEGUE, Chimie agricole
et Botanique
P.C.B.
MARTINOT-LAGARDE, Mécani-
que des Fluides
PEREZ, Physique P.C.B.
SAVARD, Chimie générale

Maîtres de conférences

MM. ARNAL, Physique
CERF, Mathématiques
HEUBEL, Chimie
HOUILLO, Zoologie
LEBRUN, Radioélectricité
et électronique

Mlle MARQUET, Mathématiques
MM; MARION, Chimie
MONTREUIL, Chimie biolo-
gique
ROSEAU, Mathématiques
TILLIEU, Physique théo-
rique



Maîtres de conférences

M. TRIDOT, Chimie appliquée M. WERTHEIMER, Physique

Mme BOUCHEZ..... Secrétaire

A mon Maître

Monsieur J.E. GERMAIN

Professeur à la Faculté des
Sciences de Lille

Respectueux hommage

A mes Parents

A ma Femme

A mes camarades de laboratoire

AVANT PROPOS

Avant d'exposer le présent travail qui a été effectué de 1956 à 1959 au Centre de Carbochimie de la Faculté des Sciences de Lille,

nous prions Monsieur le Doyen LEFEBVRE, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour le bienveillant intérêt qu'il a témoigné envers notre travail et l'honneur qu'il nous fait en présidant notre Jury de Thèses.

Qu'il nous soit permis d'exprimer à Monsieur GERMAIN notre bien vive reconnaissance pour le soin et l'efficacité avec lesquels il a constamment dirigé nos efforts, et pour la bienveillante amitié qu'il nous a témoignée ainsi qu'à tous ses élèves.

Nous remercions également Monsieur HEUBEL qui a accepté de juger notre travail.

Nous ne saurions enfin oublier d'exprimer notre gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui matériel qui nous a permis d'effectuer ce travail.

PLAN

- Chapitre I Aperçu des travaux sur l'oxydation de la houille
Les acides benzenepolycarboxyliques identifiés
-
- Chapitre II La préparation des acides solubles
Introduction
I La réaction
 1° acides humiques - acides solubles
 2° Les facteurs principaux de la dégradation
II Les techniques
 1° Le charbon
 2° Les autoclaves
 3° L'oxydation
 4° L'extraction des acides solubles
 5° Le dosage des carbonates
III Les résultats
-
- Chapitre III Identification des acides benzenepolycarboxyliques présents dans les acides solubles par chromatographie sur papier
I Les essais antérieurs
II La révélation des tâches
III Les quatre systèmes solvants - application aux acides solubles

I° Recherche des acides benzoïque
et phtaliques

2° Recherche des acides de fonction-
nalité plus élevée

a) système phénol

b) système butanol

c) système éthanol

d) chromatographie bidimen-
sionnelle

IV Résultats

V Essai d'application quantitative

VI Partie expérimentale

I° Préparation d'acides

a) acide prehnitique

b) acides naphthalène-carbo-
xyliques

2° La technique chromatographique

a) les éluants

- système butanol

- système éthanol

b) la chromatographie en
une seule dimension

c) la chromatographie bidi-
mensionnelle

3° Essai de dosage des tâches

Chapitre IV La chromatographie sur colonne

I Les essais d'analyse des produits d'oxy-
dation de la houille par chromatographie
sur colonne

- II Recherche et mise au point d'une méthode
- I° Etude préliminaire de la méthode classique de séparation des acides
 - 2° Les principes de nos recherches
 - 3° La chromatographie des sels d'ammonium sur gel de silice
 - 4° La chromatographie des sels d'ammonium sur Célite
 - 5° La chromatographie des sels de potassium sur Célite
 - Dosage des mélanges d'acides benzenepolycarboxyliques

III Application aux acides solubles

IV Partie expérimentale : chromatographie des sels de potassium sur Célite

Chapitre V Essai de résistance à la décarboxylation du mellate de sodium

I Les travaux antérieurs

II Nos essais

III Partie expérimentale

Conclusion

Bibliographie

CHAPITRE I

APERCU DES TRAVAUX SUR L'OXYDATION DE LA HOUILLE LES ACIDES BENZENEPOLYCARBOXYLIQUES IDENTIFIES

On peut obtenir des produits solides à partir d'un charbon pulvérisé par action ménagée d'un oxydant puissant tel que l'oxygène sous pression en milieu alcalin, le bichromate, le permanganate de potassium, l'acide nitrique, l'eau oxygénée, l'ozone.... Ces produits sont solubles en milieu alcalin et on a constaté qu'ils étaient formés principalement d'acides organiques. Des revues générales de tous les travaux effectués dans ce domaine ont été publiées (25), (26), (27).

Parmi d'autres acides, on a caractérisé quelques uns des acides benzenepolycarboxyliques qui sont en tout au nombre de douze : tableau n° I

- l'acide benzoïque	(I)	: monocarboxylique
phtalique	(II)	; orthodicarboxylique
isophtalique	(III)	: metadicarboxylique
téréphtalique	(IV)	: paradicarboxylique
hemimellique	(V)	: 1,2,3, tricarboxylique
trimellique	(VI)	: 1,2,4, "
trimesique	(VII)	: 1,2,5, "
prehnitique	(VIII)	: 1,2,3,4, tetracarboxylique
mellophanique	(IX)	: 1,2,3,5, "
pyromellique	(X)	: 1,2,4,5, "
pentacarboxylique	(XI)	
mellique	(XII)	: hexacarboxylique



LES ACIDES BENZENEPOLYCARBOXYLIQUES

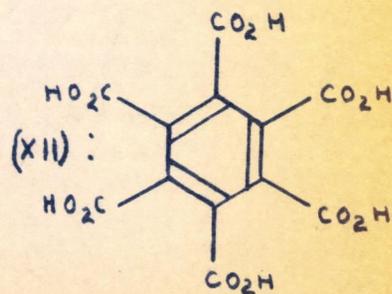
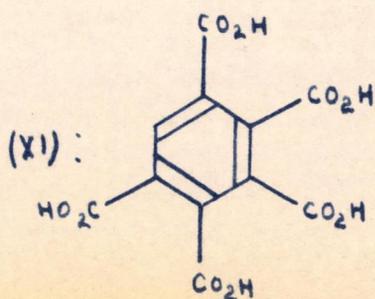
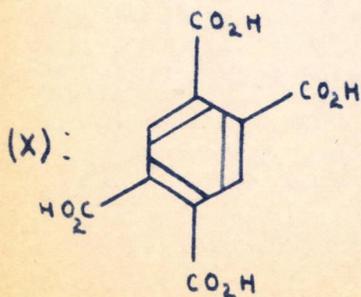
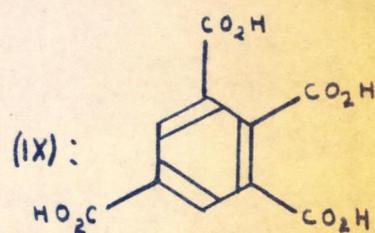
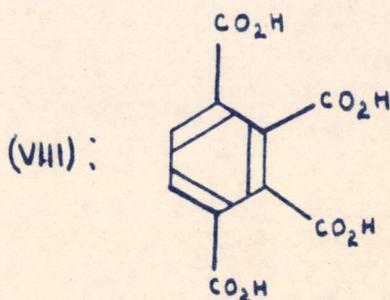
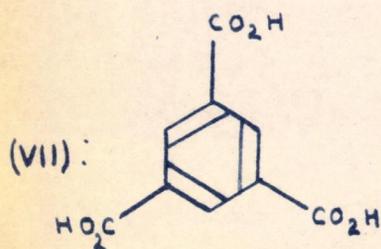
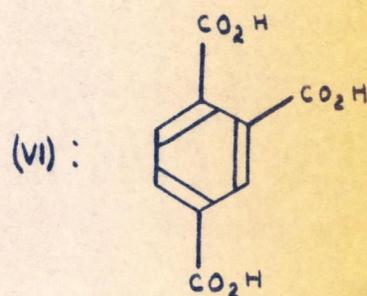
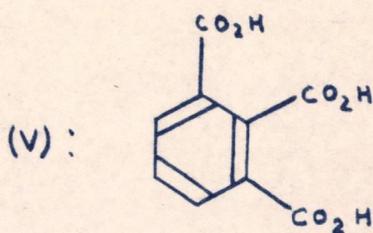
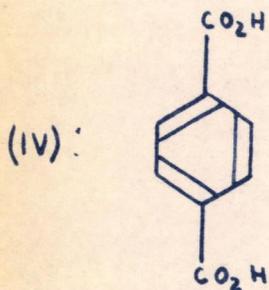
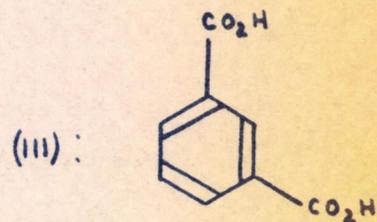
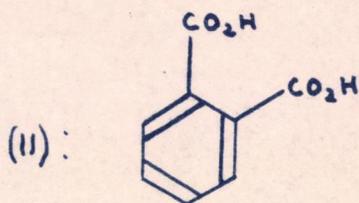
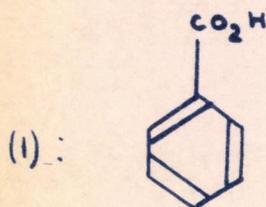


Tableau n° 2

Resultats obtenus par divers auteurs dans l'analyse des produits d'oxydation de la houille

Ref	Charbon	Conditions d'Oxydation	R ^t en poids en Acides	R ^t en carbone en CO ₂	Acides Aliphatiques	Acides Benzéno-polycarboxyliques (*)											Acides Poly-nucléaires	Divers	
						I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI			XII
1	Bitumineux	NO ₃ H conc			oxalique														trinitroresorcinol
2	Bitumineux	H ₂ SO ₄ conc														5			
3	Charbon de bois	NO ₃ H conc ClO ₃ K																19	
4	Flambant sec	NO ₃ H			oxalique succinique butyrique caproïque														
5	Maigre	Air 60atm Na ₂ CO ₃ 200° 250°				0.3	0.6	0.25							0.45	x			
6	Bitumineux	"				0.35	x	0.3				0.9			0.6				
7	Acides humiques régénérés	NO ₃ H 30%	25%		acétique oxalique succinique						x?	x						picrique	
8	Acides humiques d'un Flambant sec Kessler	NO ₃ H 50%	71.5%									0.5		0.5	1	0.5			
9	Extrait benzène de Flambant sec Morwell	MnO ₄ Kalc 1atm		41.3%	acétique oxalique succinique		x	x	x	x	x		x	x	x	x		peu	
	Estevan	"		42.4%	"		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	
	Busty (à coke)	"			acétique - oxalique		x	x	x		x		x	x	x	x		x	
	Witbank	"			"		x						x	x	x	x		x	
	Canmor	"			"		x		x				x		x	x		x	
10	Bitumineux de Pittsburgh	NO ₃ H N 32 jours	34%												0.2	1			
	son coke à 500°	MnO ₄ Kalc		45.0%	acétique oxalique					x					x	x			
		"		40.7%						x					x	x			
11	Edenborn	O ₂ 25atm 225° 18 ^h	15 à 20%						x		x		x		x				
12	charbon Assam de l'Inde	ClO ₂ puis MnO ₄ Kalc			oxalique succinique maleïque butyrique tartrique					x					x	x			
13	Australien "Proprietary"	MnO ₄ Kalc	67.0%		oxalique succinique		0.81	0.42	0.10	1.30	3.30		0.56	1.70	0.20	10.84	3.51		
14	du Transvaal	NO ₃ H	60%		succinique		x											picrique	
15	Pocahontas	O ₂ 60atm 270° 3 ^h	50%		acétique oxalique		x	x			x		x		x	x			
16	Brauchstrasse MV=20%	NO ₃ H 110° 5 jours	13.9%		0.61					0.93			2.9		1.5	0.79		non séparés: 5.1 picrique: 1.92	
	Bismarck MV=31%	"	32%		1.7					1.5			5.4		3.6	1.7		13 4.9	
	Brassert MV=35%	"	43%		2.5					2.5			7.0		4.4	1.8		16 8.9	
	Zweckel MV=37%	"	45%		5.0					3.1			8.5		4.6	1.5		13 9.2	
		NO ₃ H 160° 2 ^h	57.8%		6.6					5.2			8.0		5.2	5.4	0.12		22 5.2
17				30%	oxalique 27% formique acétique 3% supérieurs	x	x			x	x		x				5	non identifiés: 40	
18	cf 15	cf 15		cf 15									x	x	x	x		phtalanes biphenyls	
19		NO ₃ H 35% 150° 5 atm		41.5%	(*) 6.5% glutarique adipique succinique	x	x	x	x	x		(*)	x		x	(*) 5.5	(*) 2	(*) 8.0 naphthaléniques phénanthroniques	(*) picrique 6.5 non séparés 52.0
20					oxalique	x		x				x		x					

(*) Les acides identifiés sont repérés par une croix dans la colonne correspondante, ou bien, par un chiffre qui indique le rendement en poids par rapport au charbon de départ. Par contre, dans la référence 19, les chiffres donnés sont en pourcentage par rapport au poids total des produits obtenus.

Tous les modes d'oxydation ont eut des fortunes diverses et sont encore appliqués actuellement. On peut en gros, distinguer deux orientations dans les tentatives :

- l'une, industrielle, cherche une source d'acides aromatiques pour la synthèse de polyesters : acide phtalique (plastifiants, vernis,...); acide terephthalique (resines filables).

- l'autre, de caractère théorique, essaye de remonter par étapes jusqu'à la structure du charbon, espérant peut-être mettre en évidence un "monomère", suivant l'exemple fameux de l'analyse du caoutchouc par oxydation comme l'a fait Harries.

Le premier essai a été jusqu'ici un échec total ; quant au second, il ne progresse depuis trente ans que bien lentement.

L'analyse des produits d'oxydation d'un charbon a été entreprise par un grand nombre de chercheurs : ils ont donné des résultats souvent dissemblables, ce qui est certainement dû pour une part aux différents modes d'oxydation, mais aussi à la complexité extrême des produits de départ et à la difficulté de caractérisation des composants purs obtenus.

Diverses méthodes d'analyse ont été appliquées : fractionnement par solvants (I5) (I6), fractionnement par sels métalliques, distillation sous vide des esters (9) (II) (I3), hydrogenolyse des esters et distillation des carbures (I8), chromatographie (I4) (2I) (I9)...

Un certain nombre de résultats sont groupés dans le tableau n° 2.

En outre, Montgomery et Holly ont décarboxylé autant que possible le mélange et ont obtenu divers produits :

benzène, naphthalène, biphenyl, indane, phenanthrène, toluène, methyl-naphthalène, benzophenone... A partir de leurs données et en estimant à 270 la masse molaire moyenne des acides benzenepolycarboxyliques, on calcule que ces acides constituent environ 30% de leur mélange initial (2I)

De l'ensemble des résultats, il ressort que :

- l'acide benzoïque est rarement mentionné
- les acides dicarboxyliques le sont presque toujours, surtout l'acide phtalique.
- les acides tricarboxyliques figurent toujours, sauf l'acide trimesique obtenu uniquement dans des travaux assez anciens.
- les acides tetracarboxyliques sont le plus souvent cités par groupe de deux.
- l'acide pentacarboxylique est presque toujours indiqué en d'assez fortes proportions.
- l'acide hexacarboxylique par contre ne figure que rarement dans les analyses récentes.

A côté des acides benzenepolycarboxyliques, on trouve des acides aliphatiques et des acides aromatiques polynucléaires.

D'après toutes les tentatives entreprises jusqu'à maintenant, il est évident que l'enigme de la nature des produits d'oxydation de la houille est en premier lieu un problème de méthodes. Notre but a été d'explorer un domaine restreint, celui des acides benzenepolycarboxyliques, par la voie de la chromatographie. Certaines des méthodes citées plus haut faisant durer plusieurs mois une seule analyse, nous nous sommes efforcé de mettre au point des modes opératoires rapides. Enfin, nous avons recherché particulièrement la certitude dans nos identifications ; nous avons été servi en cela par les caractères particuliers

des spectres des acides benzenepolycarboxyliques dans
l'ultra-violet.

CHAPITRE II

LA PREPARATION DES ACIDES SOLUBLES

Nous avons oxydé en autoclave par l'oxygène sous pression, une suspension dans la soude aqueuse d'un charbon flambant gras (à 38% de matières volatiles) finement pulvérisé.

L'oxydation alcaline par l'oxygène gazeux avait été initialement étudiée par F. Fischer et ses collaborateurs (22) ; ils opéraient en présence de carbonate de soude 2.5 M à 200-400°, avec un barbotage d'air à la pression de 60 Kg/cm².

Une grande partie des travaux américains a été accomplie suivant ce mode d'oxydation (II), (23), (24). L'attaque du charbon était faite par l'oxygène pur sous des pressions de 7 à 25 Kg/cm² dans le premier travail, puis de 63 Kg/cm² dans l'installation pilote montée par la suite; de plus, à quelques rares exceptions près, les chercheurs américains ont toujours utilisé de la soude caustique.

Nous avons suivi un mode opératoire assez proche, qui avait été mis au point par ailleurs en vue de l'oxydation d'un charbon de Bruay (28).

I La réaction

I⁹ Acides humiques - Acides solubles

Lors de l'attaque oxydante, il se forme principalement des groupes carboxyles et le charbon passe progressivement dans la solution alcaline par dégradation profonde. Après acidification, les structures "macromoléculaires" ainsi formées deviennent insolubles dans l'eau et donnent une boue visqueuse très colloïdale. Ces produits sont appelés improprement "acides humiques" ; on adjoint souvent le qualificatif "régénérés" pour réserver le terme acides humiques à certains intermédiaires hypothétiques du processus de houillification des végétaux.

Les acides humiques sont noirs (structure graphitoïde) et fortement hygroscopiques.

Ils se dégradent à leur tour progressivement et finissent par donner des produits solubles en milieu acide. Ce sont les "acides solubles". Il est évident que la transition est continue et régulière ; les conditions opératoires, lors de l'acidification de la solution alcaline produite par oxydation, font varier quelque peu les quantités d'acides humiques. Ceci n'avait qu'une faible importance dans notre cas, car la dégradation était suffisamment poussée pour que nous n'obtenions qu'une très petite quantité de ces acides insolubles.

Dans l'état actuel de nos connaissances, les acides solubles seraient un mélange assez complexe : acides

aliphatiques divers, acides aromatiques de la série du benzène, du naphthalène ... Il existe peut être d'autres groupes fonctionnels que le groupe carboxyle, quinone par exemple ? (pour les acides humiques : réf. 29)

Les acides solubles peuvent être attaqués à leur tour, mais plus lentement, par l'oxygène et la soude, le terme final de la dégradation étant le carbonate de sodium.

2°) Les facteurs principaux de la dégradation

L'influence de divers facteurs avaient été étudiés complètement par ailleurs (28). Nous n'avons fait varier dans nos expériences préparatives ni la quantité de charbon introduite par unité de volume d'autoclave, ni la quantité de soude, ni son titre, ni la pression de l'oxygène introduit au départ. Nous nous sommes efforcé de plus de maintenir une durée de réaction constante.

Nous n'avions donc que deux variables à notre disposition : la température et l'agitation.

La température n'est qu'imprécisément définie la réaction est très exothermique ; il se produit à un certain seuil, une oxydation auto-accélérée. La mise en contact des trois phases joue alors un rôle prépondérant : nous avons remarqué qu'une forte agitation provoquait une brutale montée en température (fig I).

L'inertie thermique de l'autoclave entraîne une imprécision importante dans la détermination de l'instant

initial, donc de la durée de la réaction.

On ne peut évidemment partir du moment de mise en route du chauffage, l'allure de celui-ci dépendant obligatoirement de la température qu'on essaye d'établir.

Il est donc insuffisant de définir un produit de nos oxydations par la température à laquelle il a été préparé ; nous avons déterminé le taux global de dégradation en mesurant le pourcentage de carbone passé à l'état de carbonate de soude.

II Les techniques

I°) Le charbon : Nous avons oxydé du flambant gras de Bruay dont voici l'analyse :

Analyse immédiate (sur charbon sec)

Cendres : 3.60%

Indice de matières volatiles : 37.80%

Analyse élémentaire (sur charbon pur)

C : 84.3%

H : 5.8%

O : 8 %

N : 1.7%

S : 0.8%

2°) Les autoclaves : nous avons deux autoclaves à notre disposition, tous deux en acier inoxydable :
- l'un, vertical, d'une capacité de 1 litre, à agitateur central portant une double pale, animé électromagnétiquement

d'un mouvement de va- et -vient de période 1/2 seconde environ.

-l'autre, horizontal, d'une capacité de 6 litres, agité par balancement suivant une faible amplitude à la période 2 secondes environ.

3°) L'oxydation : nous avons opéré de la même façon dans les deux autoclaves, ainsi que pour la récupération des produits d'ailleurs, à un facteur 6 près pour les quantités et les volumes.

Dans l'autoclave I litre, nous avons mis en présence : 25 g de charbon

400 cm³ de soude 5N

Après une légère agitation destinée à bien humidifier le charbon (sinon, danger d'explosion), on charge d'oxygène sous une pression à froid de 85 Kg/cm². L'absence de fuite ayant été contrôlée, on met en route le chauffage et l'agitation. Pour une réaction exothermique comme celle-ci, et pour l'intervalle de températures dans lequel nous avons travaillé, il faut pour atteindre la zone désirée, environ trente minutes à l'autoclave I litre car il est chauffé fortement, tandis que deux heures sont nécessaires pour obtenir le même résultat avec l'autoclave de grande capacité (courbes temps, température, pression : fig. 1).

Nous avons effectué des oxydations à des températures allant de 230° à 280°. On maintient aussi bien que possible (à 5° près) la température pendant deux heures

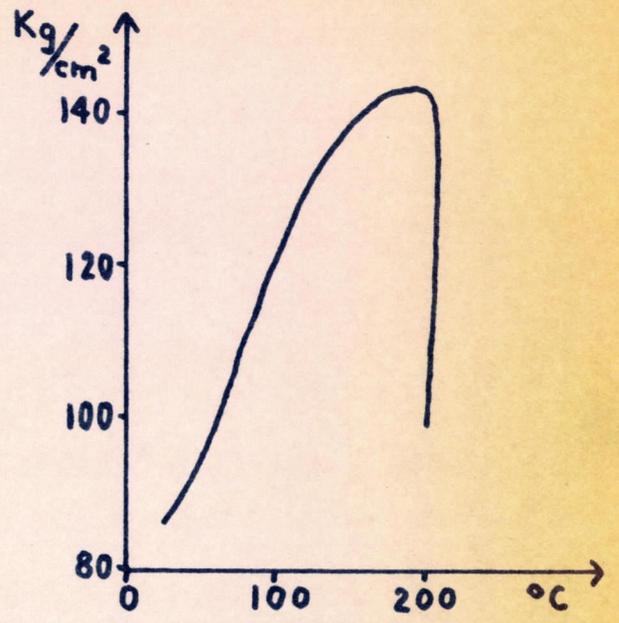
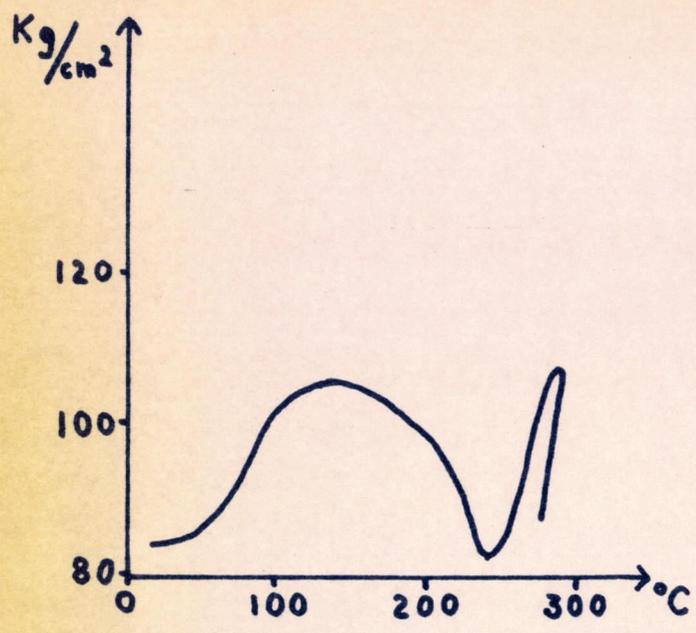


AUTOCLAVE 7L

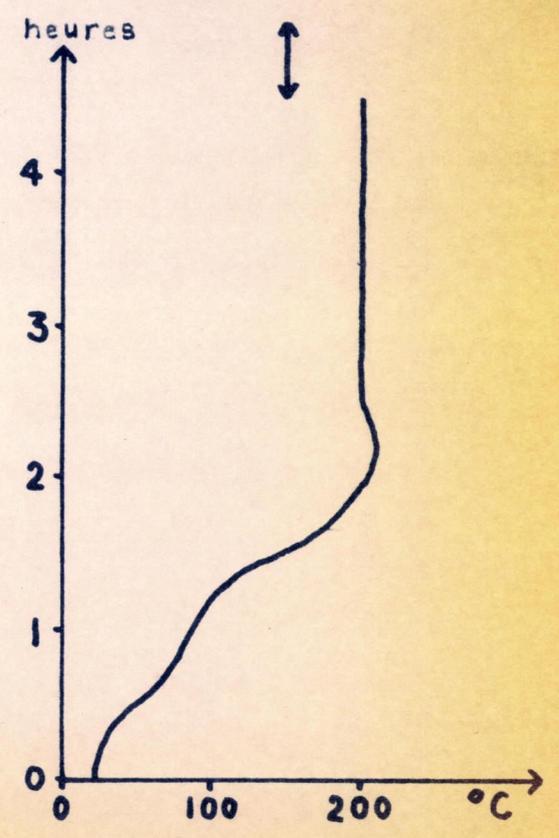
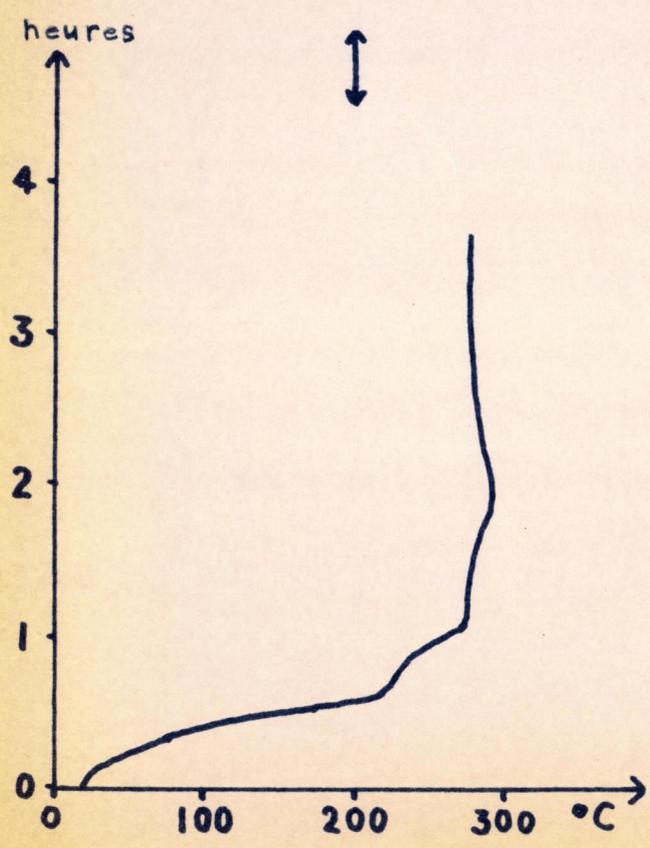
chauffage rapide
agitation forte

AUTOCLAVE 6L

chauffage lent
agitation faible



PRESSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



TEMPERATURES EN FONCTION DU TEMPS

(COURBES INVERSEES)

et demi, puis on coupe le chauffage et on arrête l'agitation.

La pression résiduaire à froid dépend des conditions d'oxydation. On lâche le gaz et on ouvre l'autoclave qui contient une solution à peu près limpide, de couleur variant du rouge brun au jaune verdâtre suivant le degré de dégradation. Si celui-ci est élevé, les carbonates ont commencé à cristalliser au fond de l'autoclave.

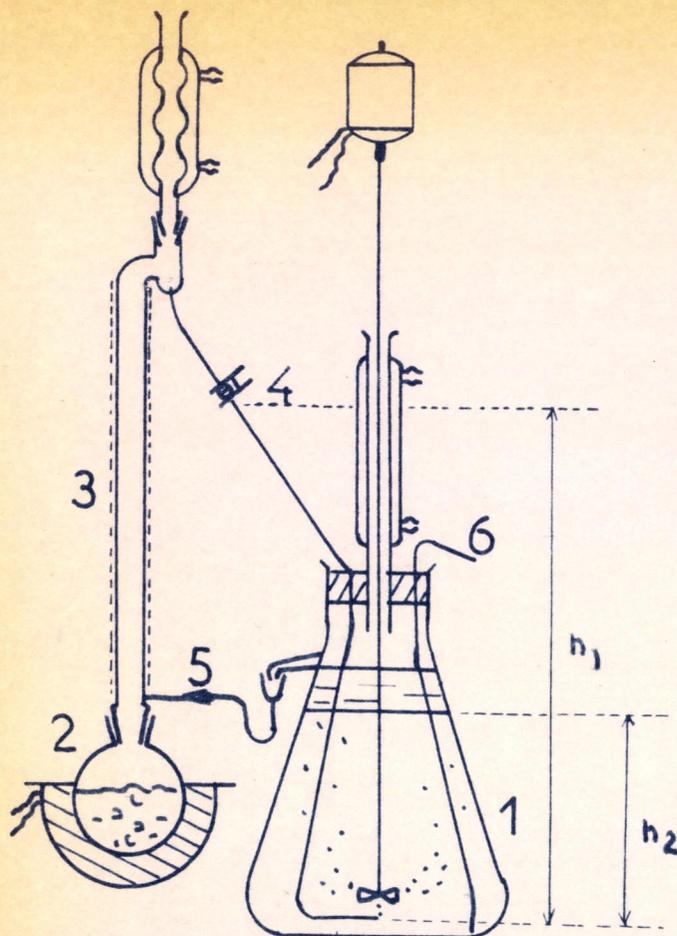
4°) L'extraction des acides solubles.

La solution alcaline est maintenue 12 heures à 15° : la majeure partie du carbonate cristallise. On le filtre, ainsi que les cendres, et la solution est acidifiée par de l'acide chlorhydrique 22° B (On peut préalablement concentrer par évaporation à l'ébullition). Il se produit une vive effervescence et les acides humiques coagulent en surface. On atteint ainsi pH 0.

On extrait ensuite en continu pendant 7 heures par 250 cm² de méthylethylcétone (appareil fig 2). Les extracteurs liquide-liquide léger étant à volume fixe, il est souvent nécessaire de concentrer, à demi-volume environ, avant d'introduire dans l'appareil ; dans ce cas il est prudent de contrôler le pH.

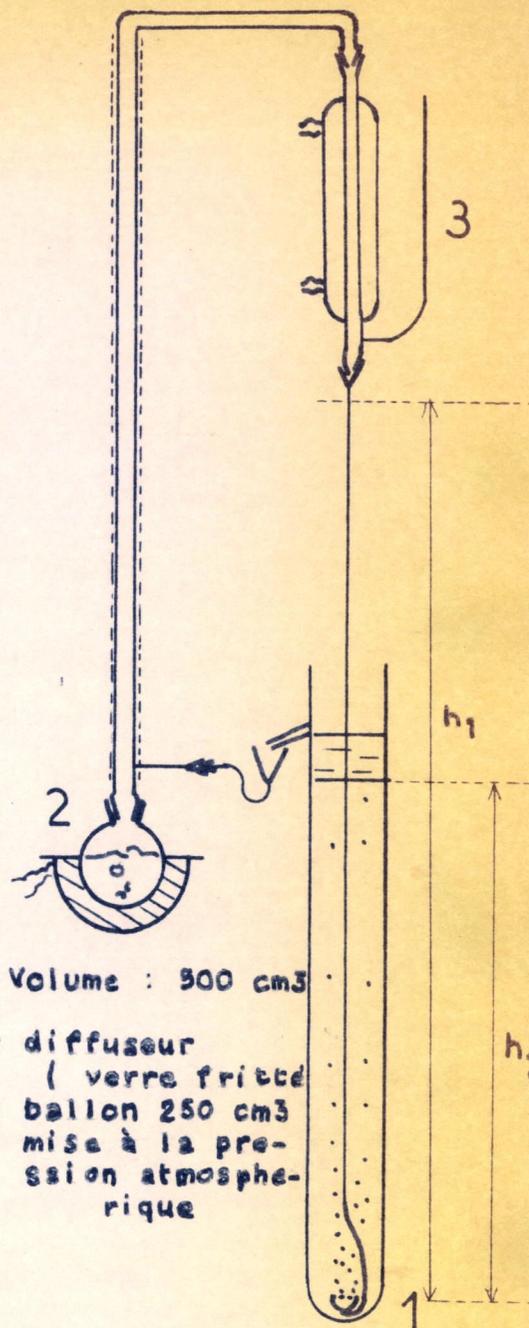
L'extrait est évaporé et le résidu est séché dans une étuve à vide à 95° pendant 3 heures. On ne risque pas alors la formation d'anhydrides.

Fig n° 2



Volume à extraire : 2 500 cm³

- 1 : fiole à vide 3 000 cm³
- 2 : ballon 500 cm³
- 3 : cordon chauffant
- 4 : rodage sphérique
- 5 : rodage n° 1
- 6 : tube de vidange (par aspiration)



Volume : 500 cm³

- 1 : diffuseur (verre fritté)
- 2 : ballon 250 cm³
- 3 : mise à la pression atmosphérique

$$\frac{h_1}{h_2} \geq \frac{d_{\text{extrait}}}{d_{\text{extracteur}}}$$

EXTRACTEURS LIQUIDE (2 500 à 500 cm³) - LIQUIDE LEGER

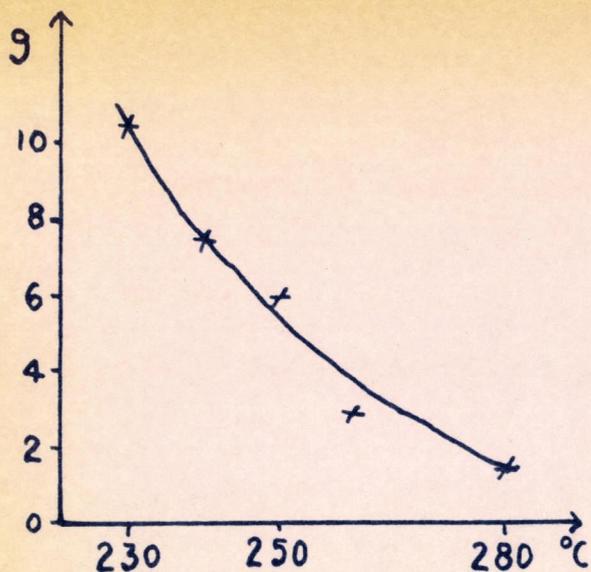
5°) Le dosage des carbonates

On nous en avait communiqué le principe (28): on acidifie et on détermine le poids de gaz carbonique dégagé par une prise connue de la solution alcaline tirée de l'autoclave. Au lieu d'opérer par absorption du gaz, nous avons utilisé l'appareil fig. 3 dont la perte de poids après acidification donne directement la valeur cherchée. Le ballon a un volume de 50 cm³ : il contient la prise amenée à 15 cm³ par de l'eau. La cheminée contient à la partie supérieure un tampon de laine de verre destiné à retenir les quelques gouttelettes d'eau entraînées. Le réservoir d'acide renferme 6 cm³ d'acide sulfurique 66°B dont l'hydratation par l'humidité atmosphérique est empêchée par une tétine en caoutchouc perforée. L'ensemble rempli pèse moins de 100 g. La prise est de 15 cm³ de la solution alcaline.

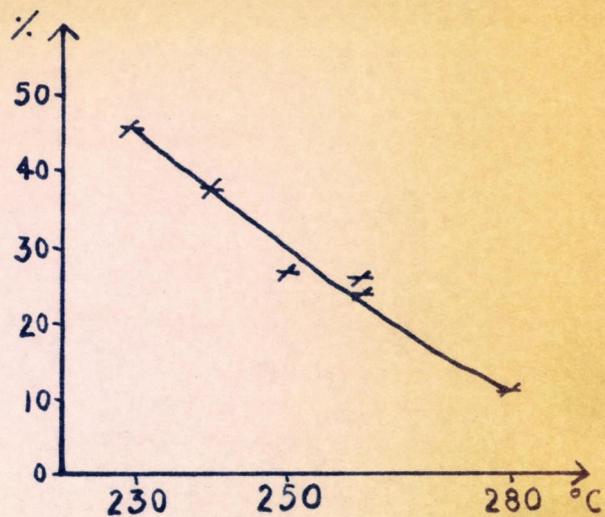
Nous avons de même dosé les carbonates cristallisés avant l'ouverture de l'autoclave : il suffit de les recueillir avec les cendres, d'essorer et de rendre le tout homogène au mortier. On pèse et on prend une prise d'essai de 3 g.

La perte de poids est d'environ 1 g, l'imprécision ne dépasse pas 1/100. Nous avons contrôlé cet appareil avec du carbonate pur et nous avons repris une mesure sur solution et sur carbonate par absorption du gaz carbonique sur potasse et ascarite : la concordance est excellente, à condition de suivre les précautions suivantes : l'acide doit être ajouté lentement, le contenu du ballon en fin de réaction doit être amené aux environs de

RESULTATS DES OXYDATIONS



Poids d'acides solubles pour 25 g de charbon en fonction de la température

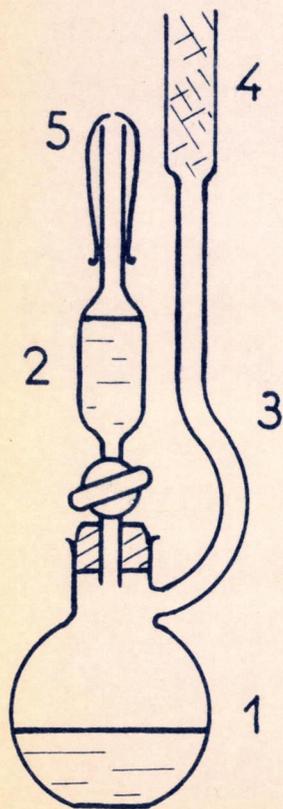


% de carbone dans les acides solubles par rapport au carbone initial en fonction de la température

Fig n° 3

DOSAGE DES CARBONATES

echelle : 1/2



- 1 : échantillon
- 2 : H_2SO_4
- 3 : cheminée
- 4 : laine de verre
- 5 : tétine de caoutchouc

100° afin d'éliminer complètement le gaz carbonique dissous et pour la deuxième pesée, l'appareil doit avoir repris la température ambiante.

Connaissant le taux de carbonate de la solution et des cristaux formés dans l'autoclave, ayant de plus vérifié que les gaz résiduaux ne contenaient que de l'oxygène pur et pas de gaz carbonique, il est immédiat de déduire le pourcentage de carbone initial resté à l'état organique.

III Les résultats

Dans l'autoclave de 1 litre, pour 25 g de charbon :

Manipulation	Température	carbone carbonates	carbone soluble	pois d'acides
I	230°	54%	46%	10.5 g.
2	240°	63%	37%	7.5
3	250°	73%	27%	6
4	260°	76%	24%	3
5	260°	74%	26%	3
6	280°	89%	11%	1.5

⌘ Ceci inclue le carbone des acides humiques

Ces résultats sont résumés dans les courbes fig. 4.

Les acides solubles se présentent sous la forme d'écaillés, difficilement réductibles en poudre car ils absorbent très vite l'humidité atmosphérique en s'agglomérant. Cette très forte hygroscopicité est surtout marquée pour des produits de dégradation peu poussée, ce qui semble

indiquer qu'elle serait due à des composants proches des acides humiques qui sont eux très hygroscopiques.

Les acides solubles obtenus à 230° sont rouge orangé alors que ceux obtenus à 280° sont jaune.

Ils ont une odeur répugnante due sans doute aux acides aliphatiques inférieurs.

Ils brûlent péniblement en donnant un important dépôt de carbone. Ils contiennent un peu de matières minérales entraînées lors de l'extraction par la méthylethylcétone.

Leur solubilité dans l'eau est totale ; moyenne dans les solvants polaires tel que l'alcool, l'acétone ; nulle dans le benzène, le chloroforme...

Le dosage au pHmètre par la soude decinormale a donné comme valeur de l'équivalent : 74 g. pour les produits d'une oxydation à 280°.

Toutes ces caractéristiques sont bien en accord avec celles données par d'autres chercheurs sur des produits similaires.

CHAPITRE III

IDENTIFICATION DES ACIDES BENZENEPOLYCARBOXYLIQUES PRESENTS DANS LES ACIDES SOLUBLES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

I Les essais antérieurs

La séparation des acides benzenepolycarboxyliques entre-eux a fait l'objet de plusieurs études, dont aucune ne semble avoir résolu complètement le problème.

En 1952, Clingman et Sutton ont publié une note (30), indiquant que par des éluants formés d'éthanol, d'ammoniaque et d'eau, on pouvait séparer des mélanges de quelques acides de cette série, à la condition qu'ils soient en petit nombre et de fonctionnalités différentes.

En 1954, une étude plus complète de Beck (31) a permis une meilleure séparation, mais dans laquelle la révélation des taches est obtenue par vaporisation sur le chromatogramme, d'un indicateur coloré, ce qui semble interdire toute application à des produits d'oxydation de la houille du fait de la présence d'acides de nature complètement différente.

Cependant, cette méthode d'analyse a partiellement servi à des déterminations quantitatives des acides benzenepolycarboxyliques dans des acides solubles (19),

mais il faut noter que les résultats ont été donnés sans aucune justification, le mode opératoire devant être précisé par la suite.

Or, à notre connaissance, seule une note préliminaire extrêmement brève a été publiée en 1955 (32).

Enfin, en 1957, une méthode de séparation sur colonne par partage a été trouvée (38) ; l'identification étant faite par dosage acidimétrique, il serait très difficile d'en obtenir une application directe aux acides solubles.

Nous avons utilisé la méthode mise au point au centre de Carbochimie de Lille (33) : utilisation en chromatographie descendante sur papier d'élants¹¹ éthanol-ammoniaque, butanol-acide acétique-eau, phénol-acide formique-isopropanol-eau, permettant une séparation totale à l'exception de deux groupes de deux acides. Nous avons trouvé un autre système solvant : ethanol-ammoniaque-eau, différent de ceux mentionnés par (30), ce qui nous a permis de mettre au point une méthode de chromatographie bidimensionnelle donnant une séparation totale et très claire.

II La révélation des taches

Il n'a pas été possible de trouver une réaction colorée spécifique pour distinguer ces acides. Mais on a remarqué (33) qu'un éclairage du papier par la lumière ultra-violette révélait ces acides benzenepolycarboxyliques, mononucléaires, en taches sombres sur fond bleuté. Nous avons constaté que les acides polynucléaires,

qui se trouvent certainement dans les produits d'oxydation de la houille, apparaissaient en tâches fluorescentes.

Nous avons vérifié cette hypothèse en faisant la synthèse de quelques acides naphthalènegarboxyliques qui nous ont donné, après chromatographie, des tâches fluorescentes situées à des Rf voisins de ceux des acides benzènegarboxyliques de même fonctionnalité.

La source de lumière ultra-violette était une lampe Mineral-light, de forte puissance, qui n'émet pratiquement qu'une seule longueur d'onde : 2530 Å.

La fluorescence ayant lieu pour une structure naphthalénique est à fortiori probable pour les structures encore plus condensées. La propriété d'absorber les rayons ultra-violet sans fluorescence visible est donc spécifique du noyau benzénique.

Il est ainsi possible d'étudier sélectivement la présence des acides benzènegarboxyliques, faisant abstraction des autres acides, dans la mesure où une trop grande quantité de ces acides n'entraîne pas une fluorescence intense masquant les tâches sombres recherchées.

Nous avons donc identifié les acides benzéniques dans des produits d'oxydation poussée, où les acides polynucléaires sont en faible concentration, et nous avons vérifié que jusqu'à la température d'oxydation de 230°, limite de lisibilité des chromatogrammes, la disposition des tâches n'était pas modifiée.

Dans le cas où la chromatographie ne porte que sur des acides benzène polycarboxyliques purs, on a constaté (33) que ce mode de révélation permettait de détecter jusqu'à 2.5 - 5 microgrammes d'acides, soit environ 5% de la quantité introduite couramment en analyse.

III Les quatre systèmes solvants - application aux acides solubles.

I°) Recherche des acides benzoïque et phtaliques :

Elle a été effectuée dans le système de solvants : éthanol-ammoniaque aqueuse à 35%, dans les proportions volumétriques 70% - 30%.

Ces essais ont toujours été négatifs pour les acides solubles à part quelques cas où on a noté une très faible tâche correspondant aux acides phtaliques.

2°) Recherche des acides de fonctionnalité plus élevée :

a) système solvant : phénol- isopropanol- acide formique-eau (85-5-10-100)

Ce système classe les acides par nombre de carboxyles : il démontre (fig 5) la présence dans les acides solubles d'acides tri, tetra, penta et hexacarboxyliques.

b) système solvant : butanol- acide acétique eau. Nous avons utilisé un éluant préparé directement en une seule phase de proportions : 55% - 15% - 30%.

Il donne une très bonne séparation des acides mellique et pentacarboxylique (fig 5) ; les acides pyromellique et prehnitique ne sont pas séparés, mais il apparaît à leur niveau une tâche allongée très intense à ses deux

extrémités.

La chromatographie d'un mélange synthétique de ces deux acides conduit exactement au même résultat.

L'acide mellophanique est bien séparé ; une tâche correspondant aux acides hemimellique et trimellique est aussi apparue.

Enfin, l'acide trimesique, bien séparé dans ce système, est absent du mélange d'oxydation.

c) système solvant : ethanol-ammoniaque-eau
53% d'ethanol à 97°, 40% d'ammoniaque à 34% en NH₃, 7% d'eau.

Les chromatogrammes (fig 5) séparent bien tous les acides supérieurs, à l'exception peut-être des acides pyromellique et mellophanique, le premier donnant une trainée derrière la tâche principale. Les acides hemimellique et trimellique sont aussi très bien différenciés.

d) chromatographie bidimensionnelle :

Par développement d'une seule tâche d'échantillon placée dans un coin de la feuille de papier, d'abord dans un sens par le système butanol, puis dans l'autre, après séchage, par le système ethanol, on obtient une excellente séparation très claire de tous les acides.

C'est ce procédé qui a été appliqué systématiquement dans la suite.

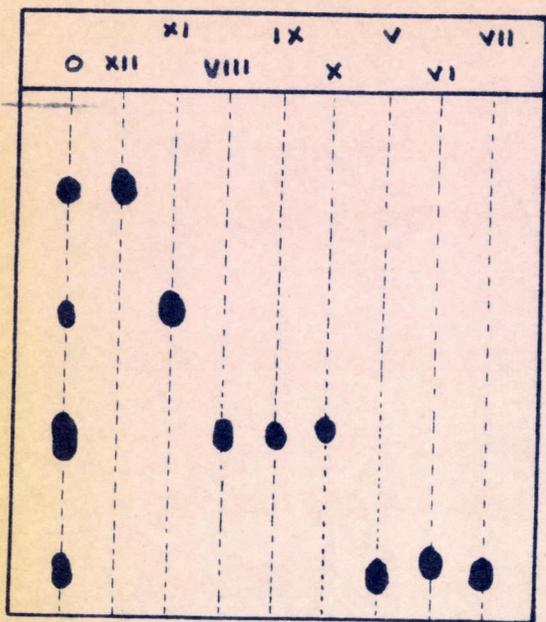
IV Résultats

Tous les essais précédents ayant été repro-

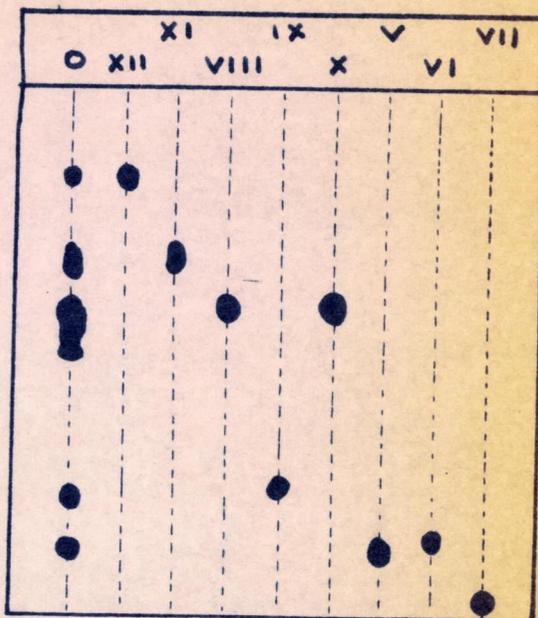
Fig n° 5

ASPECT DES CHROMATOGRAMMES

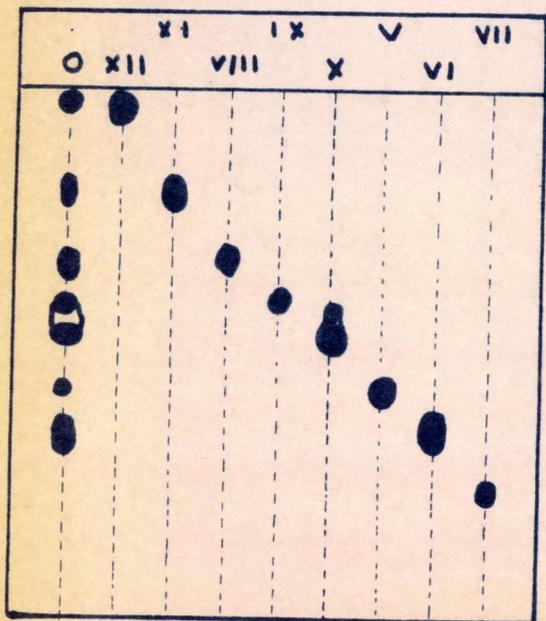
Nomenclature des acides : voir tableau I
 O : oxydation de la houille



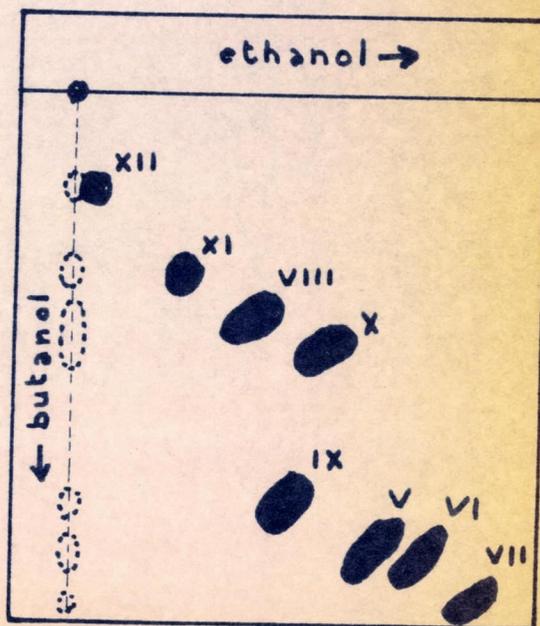
système phénol-isopropanol-
acide formique-eau



système butanol-acide
acétique-eau



système éthanol-ammoniac-
eau



2 systèmes : chromatogra-
phie bidimensionnelle

duits un très grand nombre de fois, on conclue à la présence dans les produits d'oxydation de la houille étudiée entre 230° et 280°, des acides

- mellique
- pentacarboxylique
- prehnitique
- mellophanique
- pyromellique
- hemimellique
- trimellique

Les acides trimesique, phtaliques et benzoïque sont absents ou présents à l'état de traces.

Quand on compare ces résultats à ceux obtenus par d'autres chercheurs, on remarque que :

- La présence simultanée de tous ces acides n'a jamais été mentionnée.

- Nous sommes en accord avec le petit nombre de travaux signalant la présence de l'acide mellique.

- Nous sommes par contre en désaccord avec la plupart des analyses, car elles indiquent l'acide phtalique.

- Il est normal de ne pas obtenir d'acide trimesique, d'acide iso et terephtalique dans nos échantillons solubles en milieu acide, puisque ces acides y sont presque insolubles.

Notons à ce propos que nous avons trouvé pour la solubilité de l'acide trimesique dans l'eau : 0.27 g/100 cm³ et non 2.69 ainsi qu'il est indiqué dans les

tables de constantes.

Si ces acides ont été produits dans nos réactions, ils ne se trouvent pas dans les "acides solubles" mais dans les "acides humiques"...

- Il n'est pas surprenant de ne pas trouver d'acide benzoïque, car il n'a été que très rarement caractérisé.

En résumé, c'est donc par une richesse en produits de fonctionnalité élevée que se caractérise notre mélange.

Enfin, la composition ne semble pas beaucoup dépendre de la température de réaction, ce qui indiquerait qu'elle est caractéristique du charbon de départ.

V Essai d'application quantitative

De nombreuses études quantitatives par chromatographie sur papier ayant été effectuées en chimie biologique, nous pensions pouvoir doser par ce moyen les acides identifiés, du moins dans des produits d'oxydation très poussée. Les tâches d'acides séparés en chromatographie bidimensionnelle, après avoir été découpées, ont été éluées par de la soude aqueuse et les extraits ont été comparés au spectrophotomètre à des solutions étalons. Les densités optiques données par l'extinction d'un faisceau monochromatique de lumière ultra-violette dans les régions d'absorption des acides benzénopolycarboxyliques (de 2000 à 2500 Å) sont proportionnelles aux concentrations de ces acides.

L'échec a été total pour les acides suivants : mellique, pentacarboxylique, prehnitique, mellophanique ; dans nos chromatogrammes, une tâche ne correspond pas à la totalité de l'acide mis au départ mais à sa majeure partie. Il reste entre le point de départ et la tâche, une trainée d'importance variable d'un essai à l'autre ; elle peut, pour certains acides et dans les cas les plus défavorables, contenir une proportion d'acide allant jusqu'à la moitié de la quantité introduite. On retrouve en effet la totalité de cette quantité, par le dosage de la tâche elle-même et du chemin parcouru depuis le point de départ.

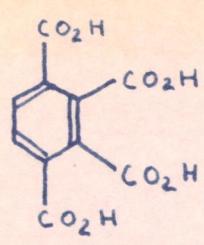
VI Partie expérimentale

I°) Préparation d'acides

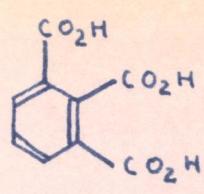
a) acide prehnitique : il s'agissait de préparer quelques grammes de cet acide à un grand degré de pureté, laquelle était contrôlée par chromatographie sur papier, tous les autres acides benzenepolycarboxyliques ayant été synthétisés par ailleurs. 15 g d'acétyl-acenaphtène (tableau N° 3 : formule III) ont été attaqués en autoclave, à 165°, par 180 g de permanganate dans 400 cm³ d'eau, durant 4 heures. Le résidu de bioxyde a été soigneusement lavé, et, après acidification le filtrat a été extrait par de la méthyl ethylcétone. Le résidu de l'évaporation de l'extrait, (5,5g), a donné deux tâches en chromatographie : une d'acide hemimellique (II) qu'il était normal d'attendre dans les produits de cette réaction et une autre tâche, nouvelle celle-ci, celle de l'acide cherché (I). On a pu suivre



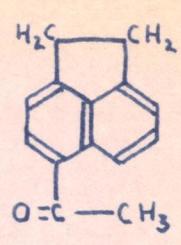
Tableau n° 3



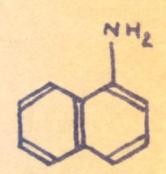
(I)



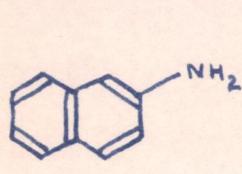
(II)



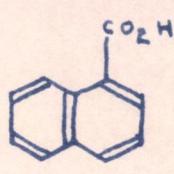
(III)



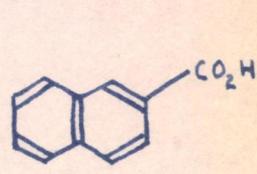
(IV)



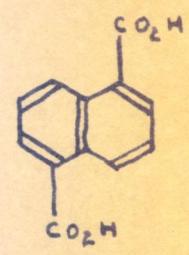
(V)



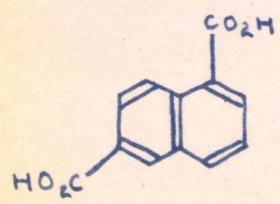
(VI)



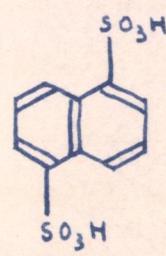
(VII)



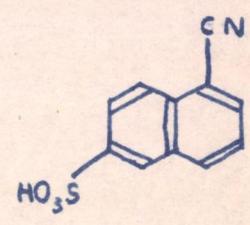
(VIII)



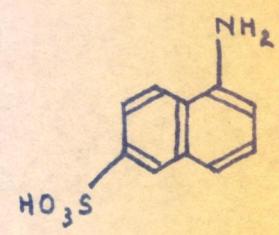
(IX)



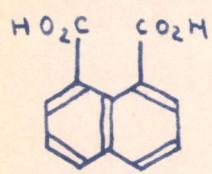
(X)



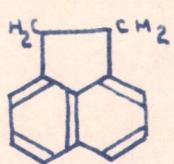
(XI)



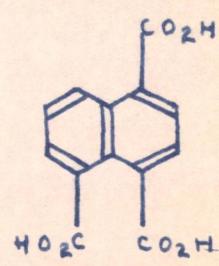
(XII)



(XIII)



(XIV)



(XV)

l'enrichissement donné par des recristallisations dans très peu d'eau à l'aide de la chromatographie, ce qui nous a donné quelques grammes d'acide prehnitique de pureté certaine.

b) acides naphthalènegarboxyliques

Ces acides devant servir à des essais purement qualitatifs nous n'avons pas cherché un degré de pureté élevé ni un rendement intéressant. Nous sommes partis des amines et des acides aminosulfoniques commerciaux que nous avons traités par des méthodes classiques.

L'α et la β naphtylamine (IV), (V), nous ont donné les deux monoacides (VI), (VII), par diazotation, action sur le cyanure de potassium, suivie d'une hydrolyse sulfurique du nitrile formé (39). Nous avons obtenu de bons rendements dans la réaction de Sandmeyer par l'utilisation d'un tampon phosphaté.

Les diacides I-5 (VIII) et I-6 (IX) ont été préparés à partir de l'acide naphthalène disulfonique I-5 (X) et de l'acide cyano I-naphthalène-sulfonique 6 (XI) (lui-même obtenu comme précédemment à partir de l'acide aminosulfonique (XII) par la réaction de Sandmeyer). Les sulfonates de baryum sont chauffés à 500° sous vide en présence de ferrocyanure de potassium (40) : de très faibles quantités de dinitriles des acides (VIII) et (IX) subliment.

Le diacide I-8 (XIII) a été formé par oxydation de l'acenaphtène (XIV) par une solution de permanganate

te à 5% pendant 2 heures.

Nous avons échoué dans la préparation de trinitriles, et, seule, l'oxydation permanganique à 100° d'acetyl-acenaphtène (III) nous a permis d'accéder à un triacide, l'acide naphtalène tricarboxylique 1-4-5 (XV) (4I)

2° La technique chromatographique

a) les éluants

-système butanol-acide acétique-eau : le procédé classique de préparation de cet éluant consiste à mettre en présence chacun des trois composants en assez grandes quantités (33) ; il se produit une séparation en deux phases et, seule, la phase supérieure est retenue.

Peu commode ni économique, ce mode opératoire entraîne des variations très importantes de la composition pour des écarts très faibles de la température à cause de l'influence très grande de ce facteur sur l'équilibre de demixtion.

Nous avons préparé directement la phase organique, soit volumétriquement dans l'ordre donné : 55%, 15%, 30%.

La température de demixtion de cette phase est de quelques degrés inférieure à la température la plus basse pouvant être atteinte dans la salle de travail. La température de chromatographie n'a alors qu'une importance réduite, car il n'y a jamais demixtion.

Nous pensons que c'est la modification de

l'éluant lors de la demixtion qui a incité divers auteurs à donner une importance exagérée au facteur température en chromatographie sur papier.

Nous avons constaté que dans ce système, on pouvait déposer les échantillons indifféramment, soit à l'état d'acides libres dans l'eau, soit en solution dans l'ammoniaque diluée. La disposition des tâches n'est pas modifiée, bien que le premier cas soit légèrement favorable à l'obtention de tâches bien rondes. Il est donc probable que les acides sont déplacés de leurs sels d'ammonium par l'acide acétique. Cependant, pour les acides de fonctionnalité élevée, il reste peut-être un peu d'ammonium, car en vaporisant sur le chromatogramme du réactif de Nessler, nous avons vu apparaître les tâches de ces acides, déjà révélées par ultraviolet, en orangé très pâle...

- le système éthanol-ammoniaque-eau a donné lieu à des études très intéressantes :

Des mélanges d'ammoniaque concentrée et d'éthanol peuvent donner des séparations, mais sur un temps très long.

L'adjonction d'un peu d'eau (ce qui revient à diluer l'ammoniaque) produit une migration accélérée des tâches.

Un éluant formé d'eau (20%) et d'éthanol (80%) a un effet chromatographique, mais les taches s'étièrent en "comètes" très longues, la séparation est donc quasi nulle.

Nous avons essayé les proportions volumétriques d'éthanol à 97°, d'ammoniaque à 28°B (34% en NH₃) et d'eau suivantes : 50-30-20 : l'acide mellique ne migre presque pas ; l'acide pentacarboxylique est bien isolé, mais tous les autres acides sont en groupe compact dans le tiers inférieur de la feuille.

45-45-10 : l'étalement est un peu meilleur, mais l'acide prehnitique est encore très proche des deux autres tetracarboxyliques.

55-35-10 : la répartition sur la feuille est bien régulière.

53-40-7 : ces proportions ont été retenues.

Il n'a jamais été possible d'obtenir la séparation des acides mellophanique et pyromellique.

b) la chromatographie en une seule dimension

On opère sur papier Whatman n° 3 ou 4.

Les échantillons sont déposés en haut de la feuille, en solution soit dans l'eau, soit dans l'ammoniaque diluée au 1/10. Dans le cas des acides solubles, la concentration de ces solutions est de 0.4 g de mélange pour 10 cm³ ; on en dépose 0.5 centièmes de cm³ à l'aide d'une micropipette, ce qui correspond à 200 microgrammes. Dans le cas des acides de référence, on ne dépose que le quart de cette quantité.

La température de la salle de chromatographie reste voisine de 16° ; la durée de développement des chromatogrammes est de 15 heures pour les systèmes butanol

et éthanol et de 24 heures pour le système phénol.

Les chromatogrammes sont séchés à l'air, puis dans une étuve à 90°. Ils sont ensuite révélés par ultraviolet dans l'obscurité. Nous avons constaté un fait inexplicable : un papier trop sec ne permet pas la révélation des acides benzenepolycarboxyliques : ils apparaissent en tâches bleutées. Une exposition à l'atmosphère, ou plus rapidement à un jet de vapeur d'eau, donne au chromatogramme son aspect définitif.

A durée de chromatographie constante, la position des tâches dans les chromatogrammes, est variable d'un essai à un autre, mais dans des limites peu étendues.

Il arrive fréquemment que les tâches déposées sur les bords latéraux de la feuille, migrent beaucoup moins vite que si elles avaient été déposées dans la partie médiane. Cela provient peut-être d'un gradient de température à l'intérieur de la cuve, ou d'une tension inégale du papier, ou encore d'un régime d'écoulement de l'éluant plus important vers le centre, bien qu'apparemment le front soit presque rectiligne.

Malgré cet inconvénient occasionnel, nous aurions pu donner un tableau de Rf ou des Rg, si nous n'avions pas constaté qu'il n'aurait été valable que pour un temps de développement bien défini, ce qui en aurait écarté tout intérêt. En effet, lorsque les tâches, au cours de leur migration, se rapprochent de la partie inférieure de feuille, elles progressent d'autant plus lente-

ment qu'elles en sont plus proches. Ceci pouvant peut-être s'expliquer par une diminution progressive de la quantité d'éluant ruisselant sur la feuille ?

Les Rf vont donc en décroissant quand on augmente la durée de chromatographie ; il est alors impossible de leur attribuer une signification. Quant aux Rg, définis par rapport à un acide quelconque, ils vont soit en croissant, soit en décroissant suivant les positions respectives des tâches.

c) la chromatographie bidimensionnelle

Une tâche d'un échantillon du produit à étudier ou d'un mélange d'acides témoins synthétiques est déposée en haut et à gauche d'une feuille de papier Whatman, n° 3 de préférence. On développe comme d'ordinaire d'abord dans le système butanol, puis, après un séchage soigné, suivant l'autre dimension, dans le système éthanol-ammoniaque-eau. Les tâches obtenues sont assez larges, mais elles sont si bien différenciées que la certitude est absolue.

3°) Essai de dosage des tâches

Nous avons cherché si la quantité d'acide contenue dans une tâche quelconque obtenue par chromatographie d'un acide synthétique, était bien celle qui avait été déposée au départ.

Tous les acides ont été préalablement séchés à 90° dans une étuve à vide.

Nous avons étalonné la micropipette et nous avons trouvé que l'erreur n'excédait pas 2% par défaut.

Pour le dosage, les tâches sont découpées, ainsi que des morceaux de papier voisins ne comportant pas de tâche ; tous sont traités de la même façon, par 10 cm³ de soude N/100, dans des piluliers de même volume : agitation pendant 3 heures et centrifugation.

Les solutions obtenues sont comparées au spectrophotomètre à des longueurs d'onde bien définies pour chaque acide.

Nous avons vérifié l'efficacité de l'éluion en déposant des acides sur des morceaux de papier qui ont ensuite été élués et dosés. Nous avons ainsi récupéré :

acide mellique	: 101%
pentacarboxylique	: 101%
prehnitique	: 94%
mellophanique	: 105%
pyromellique	: 93%
hemimellique	: 93%
trimellique	: 100%

La chromatographie de chacun des acides a ensuite été effectuée en bidimensionnelle sur les quantités 100, 50 et 25 microgrammes.

Nous avons récupéré (moyenne de quatre essais) :

	100 mmg	50 mmg	25mmg	Amg
acide mellique	60	18	10	232
pentacarboxylique	61	27	15	223
prehnitique	65	32	19	230
mellophanique	33	31	26	225
pyromellique	87	49	29	235
hemimellique	98	50	30	220
trimellique	102	61	35	235

Il ressort de ce tableau que la récupération est loin d'être régulière : quelquefois on trouve un grand excès, le plus souvent c'est un déficit important qui est indiqué. Nous avons cherché où se trouvait la quantité de produit non retrouvé dans le cas de l'acide mellophanique en chromatographie à une seule dimension, système butanol. Nous avons déposé en haut de la feuille 100 microgrammes d'acide. Après chromatographie, on notait une tâche assez nette reliée au point départ par une légère trainée sombre. Nous avons prélevé deux bandes de papier, l'une vierge, l'autre contenant le point de départ, la trainée, la tâche et un petit espace blanc au delà de cette tâche. Nous avons découpé tous ces éléments en 6 fractions égales et opéré la même division sur la bande témoin.

Il ne restait plus qu'à éluer et comparer ; ce qui nous a donné :

fraction 1	: point de départ	:	11	microgrammes
2	: trainée	:	4	"
3	: "	:	6	"

fraction 4 : trainée	:	9 microgrammes
5 : tâche	:	70 "
6 :	:	0

On retrouve donc exactement la quantité totale d'acide mellophanique introduite. Une si bonne concordance est sans aucun doute partiellement fortuite, car l'analyse chromatographique sur papier est loin d'être aussi précise.

CHAPITRE IV

DOSAGE DES ACIDES BENZENEPOLYCARBOXYLIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE

I Les essais d'analyse des produits d'oxydation de la houille par chromatographie sur colonne

La méthode chromatographique sur colonne a été surtout envisagée pour l'étude de produits de dégradation ultérieure des acides : hydrogènyolyse, décarboxylation... On l'a aussi employée à former des coupes parmi les produits bruts en vue d'une étude chimique ou physicochimique des grandes fractions obtenues.

Une étude directe intéressante des acides solubles est celle de Montgomery et Holly (21) par chromatographie de partage sur gel de silice ; les éluants sont ceux qu'on emploie couramment dans l'étude des acides aliphatiques : chloroforme-butanol. Les pics sont décelés par dosage acidimétrique. Les résultats sont limités à l'acide benzoïque et aux acides phtaliques.

Signalons une étude tout à fait analogue de Fishwick : bien que séparant relativement bien les acides benzènepolycarboxyliques, elle n'a pu sans doute être appliquée aux acides solubles à cause de la révélation acidimétrique des pics.(38)

Notons enfin une tentative de séparation

dans une étude récente de Lawson et Ward. (44)

II Recherche et mise au point d'une méthode

1°) Etude préliminaire de la méthode classique de séparation des acides.

Nous avons d'abord appliqué à nos mélanges la méthode très détaillée publiée par Bové et Raveux (43) : séparation des acides libres sur colonne de silice imprégnée d'acide sulfurique, par des éluants butanol-chloroforme. Par dosage des fractions à la soude en présence de phénol-phtaleine, nous avons bien obtenu des pics, mais en regroupant les fractions et en les chromatographiant sur papier après concentration, nous avons constaté que chacun des acides benzène polycarboxyliques était étalé sur un très grand nombre de ces fractions, qu'ils se chevauchaient les uns les autres et ne correspondaient pas aux pics précédemment repérés. Nous n'avons pas expliqué la présence de ces pics ; l'un d'eux très important provient sans doute de l'élution de l'acide sulfurique de la phase stationnaire.

2°) Les principes de nos recherches.

Nous avons recherché une méthode permettant de séparer aussi bien que possible les acides benzène polycarboxyliques depuis les tricarboxyliques (acide trimésique exclu) jusqu'à l'acide mellique.

Pour déceler les acides dans les fractions obtenues par chromatographie sur colonne, nous nous étions fixé d'utiliser une méthode spectrophotométrique dans

l'ultraviolet, afin d'éviter les ennuis donnés par une acidimétrie : prise d'essai très élevée, impossibilité de distinguer les divers acides entre eux... Nous espérions pouvoir négliger la présence possible d'acides polynucléaire en utilisant une longueur d'onde à laquelle ces acides n'auraient qu'un spectre peu important ; mais l'examen des caractéristiques spectrales de l'acide naphthoïque nous a montré que cet espoir était vain :

Solution ammoniacale à 3 mg/l

A	D	A	D	A	D
3000	0.02	2600	0.08	2350	0.90
2900	0.08	2500	0.08	2300	0.97
2800	0.12	2450	0.17	2250	0.90
2700	0.10	2400	0.54	2200	0.68

En comparant ces valeurs à celles que donnent les acides benzènepolycarboxyliques publiées dans (33), on constate que dans la plupart des cas des densités optiques analogues ne seraient obtenues qu'avec des concentrations de l'ordre de 15 mg/l... Nous ne pouvions donc espérer arriver à doser les acides à noyau benzenique simple que si les polynucléaires n'étaient présents qu'à l'état de traces ou que s'ils se chromatographiaient en dehors de la zone de passage des acides benzènepolycarboxyliques.

Il nous fallait réaliser des éluants à partir de solvants commerciaux transparents dans l'ultra-violet assez lointain, sans qu'il soit nécessaire de les purifier longuement. Ainsi le chloroforme, les alcools supérieurs

à partir du propanol, les cétone, les acides, les éthers, les esthers... absorbent fortement. Pratiquement il ne restait à notre disposition que l'alcool éthylique et l'eau. Nous avons trouvé que l'alcool commercial à 97° était largement suffisant.

Cette limitation dans les éluants avait une conséquence importante : il n'était pas possible d'utiliser une phase mobile de solubilité dans l'eau croissante comme le voudraient les usages de la chromatographie de partage ; nous étions obligé de n'utiliser que des éluants entièrement solubles dans l'eau.

A la lueur des essais faits en chromatographie sur papier on pouvait en déduire qu'il ne serait pas possible de trouver une méthode opérant sur les acides libres, mais que par contre, on pouvait espérer aboutir en chromatographiant les acides à l'état de sels, les coefficient de partage semblant se prêter assez bien à une séparation fondée sur l'alcool éthylique.

3°) Chromatographie des sels d'ammonium sur gel de silice.

L'idée première a été de transposer sur colonne la chromatographie sur papier éthanol-ammoniaque-eau. Nous avons utilisé du gel Mallinckrodt 100 mesh. 30 g étaient imprégnés de 15 cm³ d'ammoniaque diluée d'eau au 1/10. On passait 6 éluants de volume : 350 cm³, comprenant, le premier 7% d'ammoniaque (à 34%), le dernier, 32% d'ammoniaque et 18% d'eau.

Les premiers essais se sont révélés très prometteurs mais nous avons rencontré d'insurmontables difficultés en essayant de les reproduire. La silice devait être préalablement sédimentée pour éliminer les fines. Il était ensuite très difficile de la sécher à un degré bien uniforme : les divers lots obtenus ne différaient apparemment que très peu et cependant, à l'usage, ils se révélaient complètement dissemblables. Des détails opératoires infimes entraînaient, soit un retard des pics lors de l'élu-tion, soit au contraire, un départ de l'échantillon dans les premières fractions.

Il se produisait de plus un traînage important pour chacun des pics. Nous avons fait à ce propos une remarque (fig 7) : considérons le cas d'un pic extrait de la colonne par l'introduction d'un éluant et donnant par l'adjonction continue de cet éluant en haut de la colonne, une traînée très étirée et quantitativement assez importante ; si au lieu de fournir l'éluant même qui a fait sortir le pic, nous introduisons, sitôt après cette sortie, un autre éluant de polarité plus forte, nous constatons que la traînée formée dans le premier cas se rassemble en un deuxième pic. Or nous avons constaté que ce processus opératoire : adjonctions successives de deux éluants était vérifié dans la plupart des cas où divers auteurs ont signalé ce fait. Il nous paraît donc probable que ce type de dédoublement ressort plus certainement de cette explication que d'une conjugaison d'un phénomène de partage et d'un phénomène d'absorption, ainsi que beaucoup le prétendent, du

moins en ce qui concerne la chromatographie des acides.

Ce dédoublement, nous l'avons souvent constaté dans nos essais : il était l'indice de la formation de traînées excessivement importantes. C'est ce que nous avons vérifié en cherchant la quantité d'acide passant dans le pic : nous avons trouvé que cette quantité était bien inférieure à celle qui avait été introduite et que la récupération allait en décroissant quand on progressait vers les dernières fractions de chromatographie. Dans certains cas, nous avons même constaté que l'acide mellique pouvait passer inaperçu !

Nous avons donc rejeté cette méthode.

4°) Chromatographie des sels d'ammonium sur célite.

Nous avons essayé de changer le support et nous avons choisi la célite qui est quelquefois utilisée comme adjuvant à la silice dans divers modes de chromatographie. Le premier éluant comportait 5% d'ammoniaque et la suite des éluants était celle qui était appliquée pour la chromatographie sur silice. La séparation était apparemment parfaite (fig 8), si ce n'est deux acides groupés ; mais les pics présentaient des traînées considérables. De plus, il semblait que, bien que les pics eussent des fronts très nets, les acides commençaient dès le début à partir dans les premières fractions : les derniers pics étaient très réduits et ne correspondaient pas du tout à la quantité introduite en analyse.

fig 6



Chromatographie sur colonne

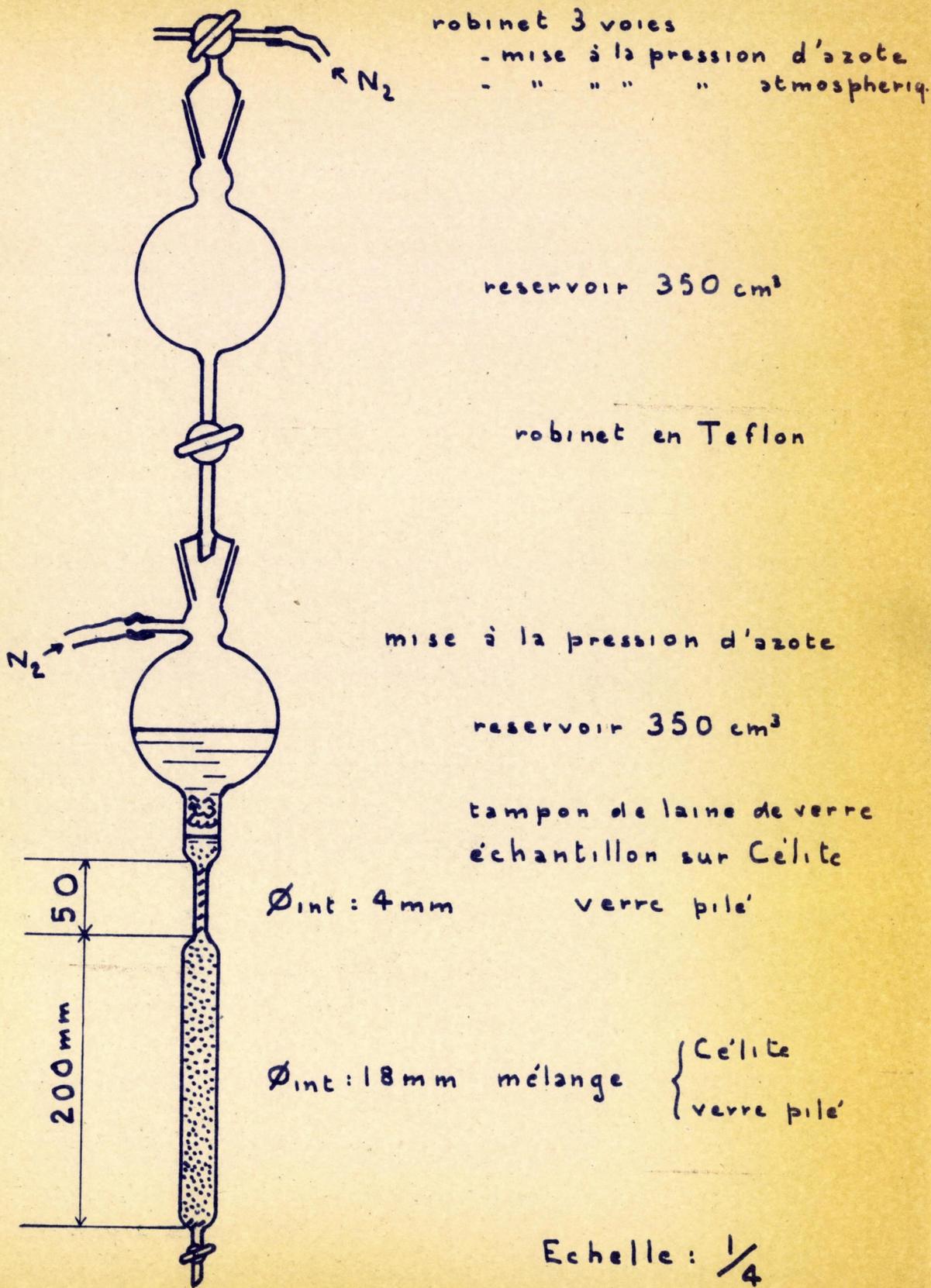




fig 7 Dédoublément d'un pic

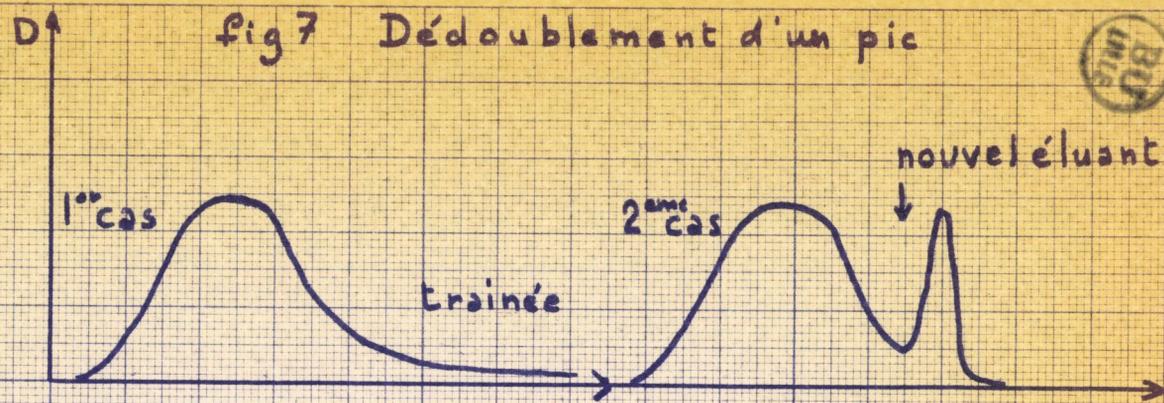


fig 8

Chromatographie des sels d'ammonium sur Célite

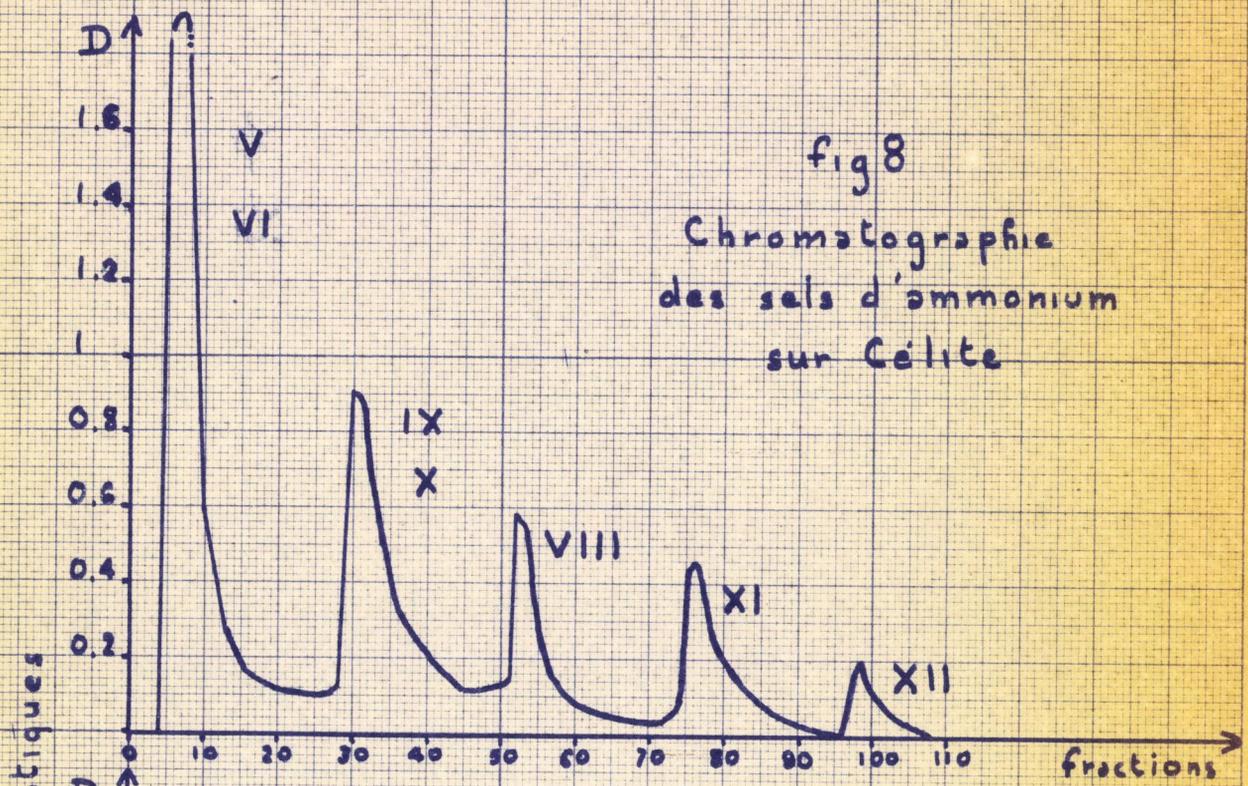
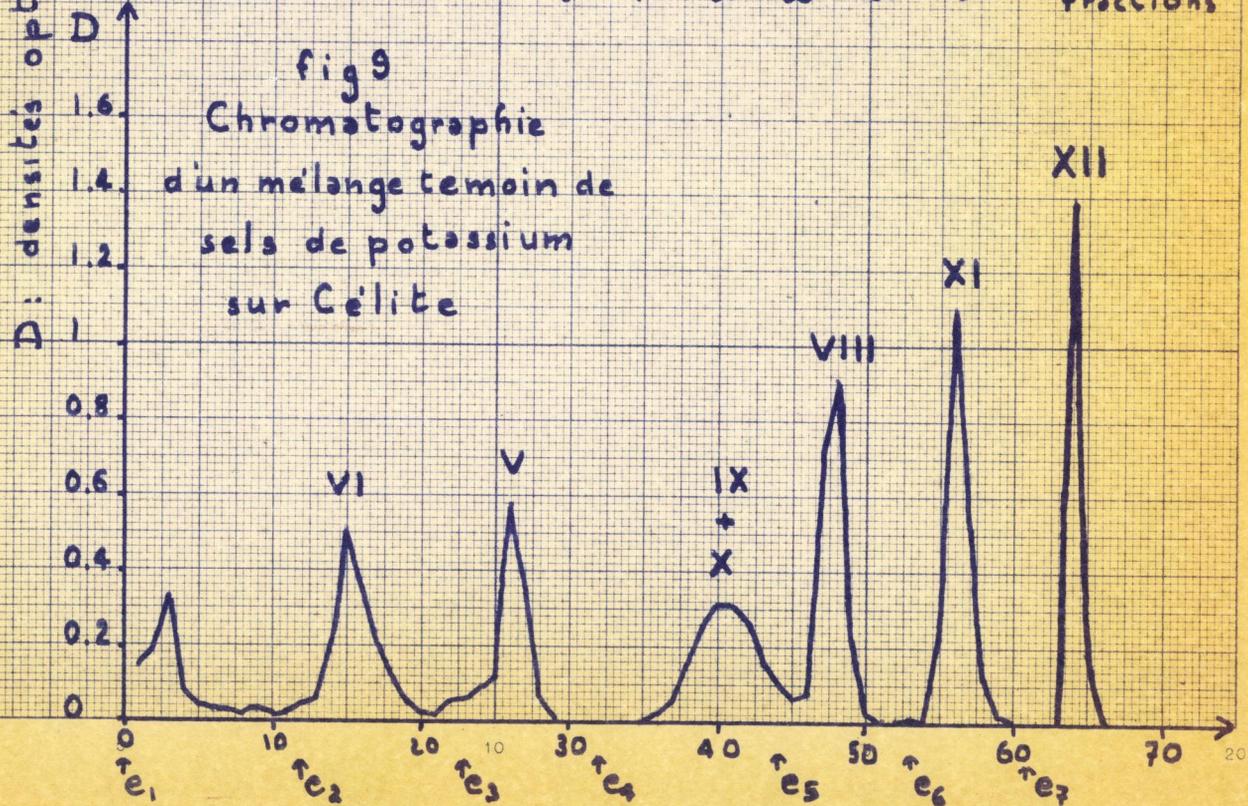


fig 9

Chromatographie d'un mélange témoin de sels de potassium sur Célite



Des mélanges de céelite et de silice n'ont rien donné.

Nous avons donc renoncé à chromatographier des sels d'ammonium.

5°) La chromatographie des sels de potassium sur Célite. Dosage des acides benzenepolycarboxyliques

Ayant obtenu un début de séparation par l'emploi des sels d'ammonium, nous avons entrepris la même expérience à partir des sels de potassium (sans avoir d'ailleurs une idée directrice).

Les premiers pics sortant de la colonne avaient une forme très régulière, ils étaient bien distincts et de plus la récupération des acides semblait quantitative. Cependant les derniers pics étaient loin d'être aussi conformes à nos désirs.

Nous avons constaté que la Célite subit une contraction de plus en plus prononcée quand la concentration d'eau croit dans les éluants successifs et nous avons attribué à ce phénomène la responsabilité de la perturbation des séparations. Il se formait en effet au sein de la colonne des dislocations, la Célite se décollait par endroits de la paroi intérieure du tube de Pyrex : formation de canaux. On imagine qu'un acide partant du sommet se trouvait de ce fait séparé en deux parties : l'une d'elles progressait très lentement alors que l'autre avait déjà quitté la colonne...

Nous avons essayé d'emprisonner la Célite en suspension aqueuse dans un volume minimum en surmontant le tube de chromatographie d'un rétrécissement (fig 6). Avant de passer le premier éluant, on revenait en milieu alcoolique. La séparation n'a pas été améliorée.

Nous avons alors mélangé la Célite à un égal volume de verre pilé afin d'éviter l'agglomération et empêcher la formation de dislocations continues. La séparation après mise au point de la composition et du volume des éluants est devenue excellente.

Les éluants ont tous le même titre en potasse : N/33. Ils sont au nombre de sept : le premier ne contient pas d'eau, le dernier en comporte 55%. Les volumes sont 200 ou 150 cm³ suivant qu'on veut séparer deux acides de coefficients de partage voisins, ou qu'au contraire, on cherche à obtenir un pic aigu par l'adjonction d'un petit volume d'un éluant riche en eau.

S'il était paradoxal de faire de la chromatographie de partage à l'aide de solvants entièrement solubles les uns dans les autres, il l'est plus encore d'utiliser comme support de phase stationnaire de la Célite à laquelle, on n'a, le plus souvent, attribué qu'un rôle de diluant inerte. Il est très probable qu'il y a absorption à la surface des particules, d'une phase riche en eau donnant lieu au partage avec la phase mobile.

La Célite, une fois déposée dans la colonne, peut servir, après passage d'eau de lavage, à plusieurs

essais successifs : environ cinq. Au delà, les pics se mélangent. Nous avons constaté une dissolution de la Célite par la potasse.

Nous avons vérifié la reproductibilité de cette chromatographie en refaisant entièrement la colonne : les résultats n'ont pas varié.

La chromatographie d'un mélange témoin, fait à partir d'échantillons synthétiques, donne la disposition des pics représentée par la figure 9. On note au départ un petit pic : impuretés phtaliques. Puis viennent les pics de l'acide trimellique (VI) et de l'acide hémimellique (V). Les acides mellophanique (IX) et pyromellique (X) passent groupés : il nous paraît extrêmement difficile de les séparer à l'état de sels alcalins. Enfin on note successivement les acides prehnitique (VIII), pentacarboxylique (XI) et mellique (XII).

Le liquide sortant de la colonne est divisé en fractions égales par un collecteur à numération de gouttes qui donne des volumes tout à fait égaux entre eux. On mesure la densité optique par rapport à l'éluant pur à une longueur d'onde choisie arbitrairement : 2300 \AA .

Ceci permet de doser la quantité d'acide qui forme un pic. Nous avons en effet déterminé les spectres des sels de potassium des acides benzenepolycarboxyliques. Ce sont les mêmes que les spectres des sels d'ammonium ou de sodium ; ils ne varient pas d'une solution aqueuse à une solution fortement alcoolique. Les densités optiques à

2300 Å : D_0 de ces solutions à la concentration de 10 mg/l sont portées dans le tableau n° 4.

Les volumes étant égaux pour toutes les fractions d'un même pic, on obtient la quantité d'acide par :

$$Q_{\text{mg}} = \frac{S_D \times V}{100 D_0}$$

S_D : somme des densités optiques de chaque fraction

V : volume d'une fraction (cm³)

D_0 : déjà défini

TABLEAU N° 4

Acide	D_0	Quantité introduite mg	Quantité retrouvée mg	Récupération %
Trimellique	0.35	0.81	0.78	97%
Hemimellique	0.34	0.42	0.66	156%
Mellophanique	0.49	0.34	0.60	98%
Pyromellique	0.52	0.27		
Prehnitique	0.54	0.73	0.63	86%
Pentacarboxylique	0.60	0.68	0.58	86%
Mellique	0.72	0.44	0.42	96%

Si les quantités de quatre acides sont très bien retrouvées, il n'en est pas de même des autres. L'acide hemimellique donne lieu à un large excès après chromatographie d'un mélange. Or, chromatographié seul, il ne donne pas cette récupération anormale. Par contre, les acides prehnitique et pentacarboxylique sont en net déficit : ils contiennent probablement de l'acide hemimellique, qui n'a pu être décelé en chromatographie sur papier à cause du

phénomène de traînage qui a été exposé : de petites quantités d'acide peuvent passer inaperçues car elles sont étalées sur une partie de la feuille et il n'y a pas rassemblement en une tâche. Nous n'avions pas fait cette remarque à propos de la chromatographie sur papier et c'est la chromatographie sur colonne qui nous a permis de déceler ainsi les impuretés de nos échantillons témoins : acide hemimellique et aussi traces d'acides phtaliques (premier pic).

Quoiqu'il en soit, partant de 3.69 mg d'acides nous en avons retrouvé en tout 3.67 mg.

On peut essayer de préciser les erreurs commises dans ce mode de dosage ; elles se répartissent comme suit :

environ 2% sur les pesées

2 fois 2% sur les lectures au spectrophotomètre (S_D et D_0)

1% sur les volumes

L'exactitude de la récupération chromatographique n'est actuellement pas chiffrable.

En tout, on peut fixer une limite supérieure de l'erreur commise dans le dosage de chacun de ces acides en prenant très largement 7%.

III) Application aux acides solubles d'oxydation de la houille

La chromatographie des "acides solubles" ne présente aucune difficulté particulière. Il est seulement nécessaire de diluer dans la mesure appropriée tous les tubes dont la densité optique dépasse 1.

Par exemple, le tube correspondant au maximum de l'acide pentacarboxylique est analysé à une concentration ramenée au quart.

On note que la couleur brune de la Célite renfermant l'échantillon (au sommet de la colonne), pâlit peu à peu et finit par disparaître vers le 5° éluant.

La figure 10 représente la chromatographie de 4.50 mg de l'oxydation n° 5 (voir chapitre II) (très poussée : 12 g d'acides solubles ont été obtenus à partir de 100 g de charbon).

L'oxydation n° I (moyennement poussée : 42% d'acides solubles) a donné le chromatogramme figure II. L'analyse a porté sur 5.00 mg.

Quant à la figure 12, elle représente une oxydation très peu poussée dont un échantillon nous a été fourni par J. GUILLON. C'est une oxydation à 59% d'acides solubles qui a été effectuée dans l'autoclave 6 l à la température 215° ; il y a 40% de carbone transformé en carbonate. La quantité introduite en chromatographie est 5.53 mg.

D
3
2
1
0

fig 10

oxydation
très
poussée

D
3
2
1
0

fig 11

oxydation
moyennement
poussée

D
3
2
1
0

fig 12

oxydation
très peu
poussée

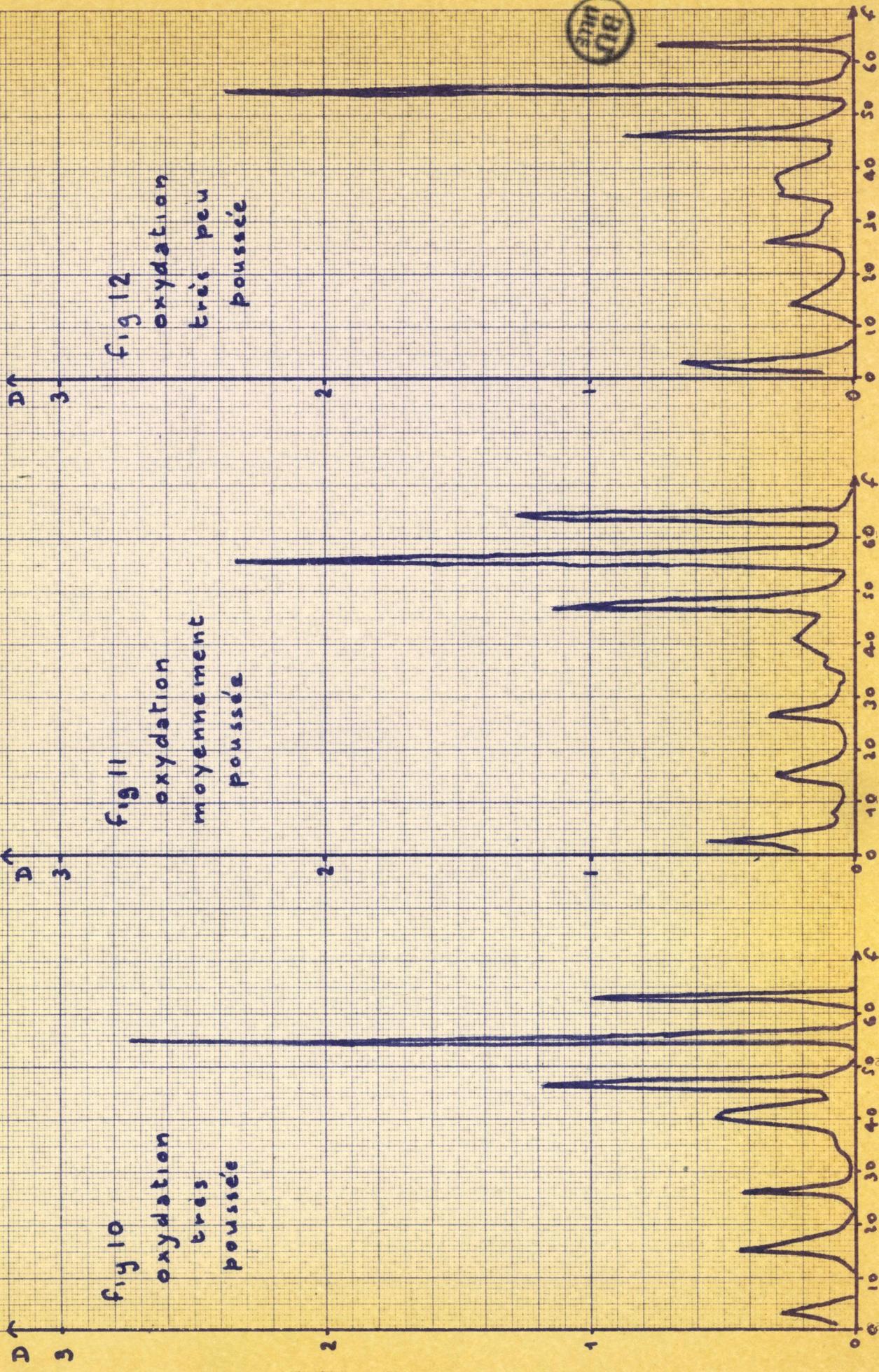
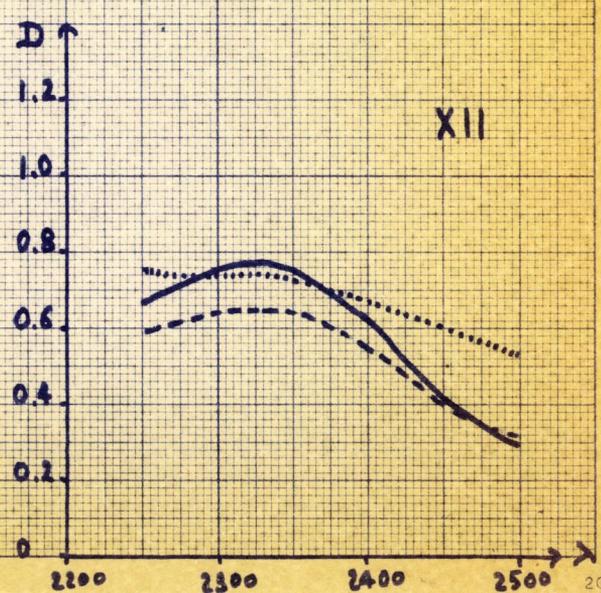
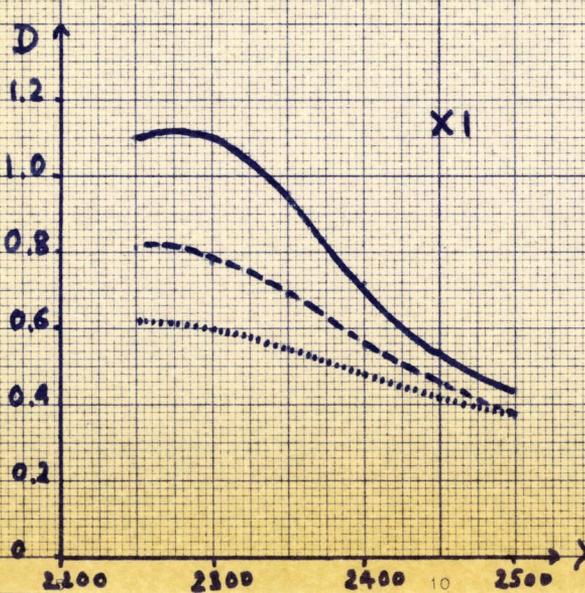
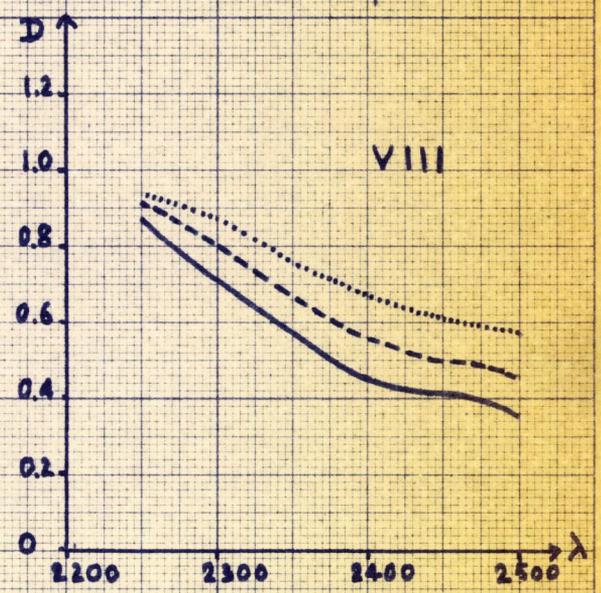
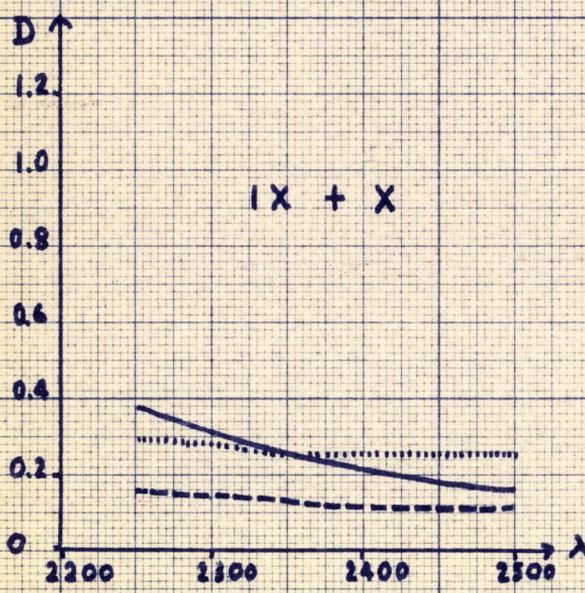
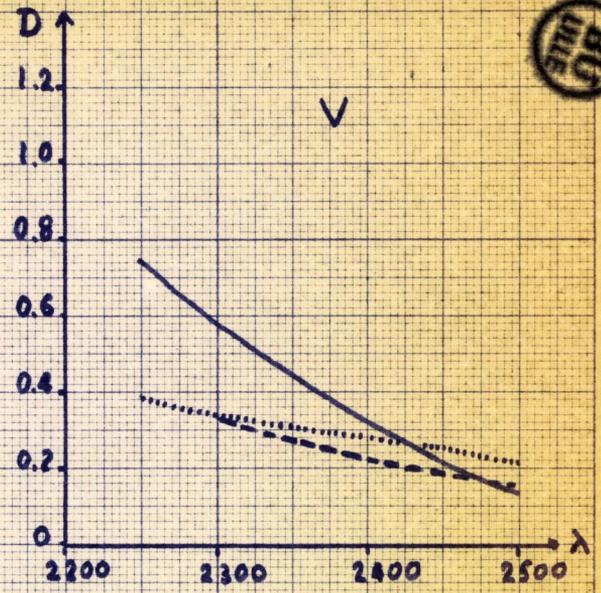
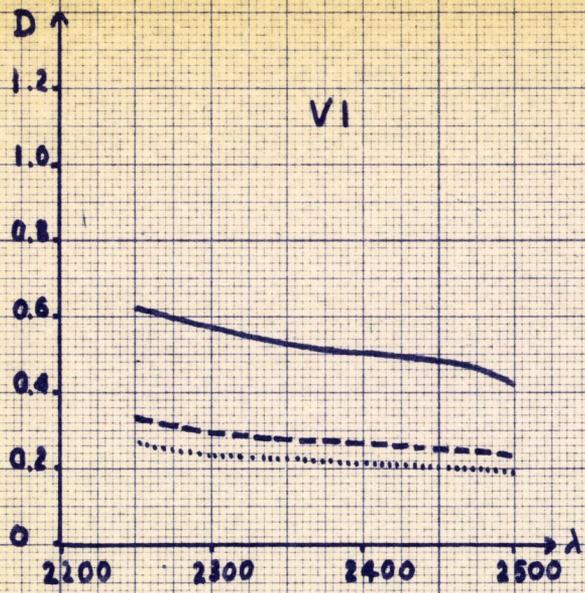


Fig 13 Comparaison des spectres des pics

————— acides témoins chromatographiés (fig 9)
 - - - - - oxydation moyennement poussée (fig 11)
 oxydation très peu poussée (fig 12)



D'autre part, les spectres des pics de chacun de ces deux derniers essais ont été représentés dans la figure 13. On y a inscrit de plus les spectres des pics de la chromatographie d'un mélange d'acides témoins.

Tous ces spectres correspondent à des concentrations différentes : seule, la forme générale présente un intérêt.

L'examen des chromatogrammes montre que la forme des pics, ainsi que leur disposition, très proche de celle de chromatographie d'un mélange témoin pour une oxydation très poussée, se modifie quand on passe à des oxydations peu poussées à fort rendement en acides solubles. Il convient donc de montrer une certaine méfiance : ces pics sont-ils bien formés d'acides benzenepolycarboxyliques ?

Il est peu probable que des acides entièrement différents aient un comportement chromatographique identique, même si on remarque que l'élution pratiquée procède par paliers et a donc tendance à faire sortir des acides quelconques en pics assez proches les uns des autres par leur forme...

Cependant, il faut remarquer que l'élution très précise que nous avons mise au point pour les acides benzenepolycarboxyliques, ne supporte pas le moindre écart sans aplatissage des pics ; cette remarque doit être vraie pour des acides de structure différente pour lesquels cette élution n'est pas appropriée et il apparaît donc comme probable que les pics décelés comportent une très forte propor-

tion d'acides benzenepolycarboxyliques. Il faut avant tout mettre l'accent sur la similitude très grande des chromatogrammes d'oxydation de la houille et de celui d'acides témoins.

En ce qui concerne les spectres, on constate que la forme générale des courbes (fig I3) se rapproche de celle des acides témoins quand le degré de dégradation du charbon s'accroît. Pour l'oxydation très poussée, les spectres sont identiques.

De ces faits on peut conclure que les produits d'oxydation poussée comportent presque uniquement des acides benzenepolycarboxyliques. Les produits d'oxydation moyennement poussée en contiennent certainement une large quantité. Quant aux produits d'oxydation peu poussée, le seul fait positif que nous puissions retenir est l'analogie de leur chromatogramme et de celui des acides témoins.

Nous donnons les proportions ci-dessous avec des réserves en ce qui concerne les deux dernières colonnes.

Acide	Oxydation		
	très poussée	moyennement	peu
trimellique	16.5%	11 % ?	11% ?
hemimellique	10	11	9
mellophanique pyromellique	21	11.5	17
prehnitique	17.5	17.5	14
pentacarboxylique	26	22	21
mellique	7	9	4.5
Total	98 %	82 %	76.5 %

Notons enfin que nous n'avons aucun renseignement sur la nature du pic qui passe dans le premier éluant ; son spectre ne présente rien de particulier.

Cette tentative d'analyse quantitative des acides benzenepolycarboxyliques se rapproche par certains côtés de celles qui sont indiquées dans le premier chapitre : importance relative de l'acide pentacarboxylique, faible quantité d'acide mellique, quantités d'acides tri et tetracarboxyliques relativement égales.

Il importe de remarquer que, par contre, la proportion de ces acides dans les acides solubles nous parait considérablement plus importante que ce que l'on admet généralement (voir chapitre I)

IV Partie expérimentale : chromatographie des sels de potassium sur Celite

1°) Préparation de la colonne

Pour la forme et les dimensions de l'appareillage en pyrex voir la figure 6.

La célite utilisée est de la John-Mansville, lot 525. Elle est préalablement traitée à l'acide chlorhydrique 1/10 puis abondamment lavée à l'eau et enfin séchée. Elle est mélangée à un volume égal de verre pilé (fraction comprise entre les tamis 30 et 24 AFNOR). Non tassé, le mélange devra avoir un volume d'environ 90 cm³ bien que le volume utile de la colonne ne soit que 50 cm³. On place un tampon de laine de verre au-dessus de la tubulure inférieure et on verse par portions le mélange sec ; on tasse régulièrement par chocs répétés à l'aide d'un maillet de bois (pas un bouchon qui donne des secousses trop amples). Le rétrécissement est enfin garni de verre pilé.

On passe alors 100 cm³ d'eau, puis 100 cm³ d'alcool, enfin 50 cm³ du premier éluant.

On commence dès lors à recueillir en fractions le liquide sortant, grâce à un séparateur automatique.

Il ne reste plus qu'à déposer en haut de la colonne l'échantillon à analyser.

On pèse vide un vase à tarer de 10 cm³. Puis on y pèse successivement 10 mg environ de chacun des acides témoin, ou 50 mg d'acides solubles d'oxydation de la houille.

On ajoute environ 1 cm³ d'ammoniaque à 1/10 et on amène au voisinage de l'ébullition jusqu'à dissolution complète.

On sèche les parois du vase par lèchage à la flamme.

On laisse le tout reprendre la température de la salle de la balance et on pèse le poids total. La concentration de la solution est alors connue avec précision. A l'aide d'un tube éfilé, on en prélève deux ou trois gouttes qu'on pèse dans un deuxième vase à tarer. La prise est alors de l'ordre de 0.6 mg pour chacun des acides témoins et de 5 mg pour les acides solubles.

L'erreur commise ne dépasse pas 2%

On absorbe alors les gouttes prélevées par 1 cm³ de célite pure environ et on dépose le tout (après homogénéisation par malaxage avec une spatule en nickel) juste au-dessus du tube rétréci à l'aide d'un entonnoir à longue tige. On s'aide de quelques cm³ du premier éluant. Quand ce liquide s'est écoulé pour former une partie de la première fraction et que le niveau est à 5 mm au-dessus de la Célite, on place un bouchon épais de laine de verre préalablement dégraissée et séchée, en ayant soin de conserver un espace gazeux de 5 mm de hauteur environ. On évite ainsi les mélanges et les perturbations.

On verse alors le reste du premier éluant et on coiffe le rodage par l'appareil d'alimentation ; les deux rodages doivent être maintenus solidement.

On peut alors établir la pression d'azote :
de 150 à 700 g/cm².

Pour mettre en place les éluants successifs, il suffit de les verser dans le bulbe supérieur, d'y établir la pression et d'ouvrir le robinet en téflon.

La pression d'azote provient d'un tube de gaz comprimé muni d'un détendeur à membrane ; elle est lue sur un manomètre à mercure ; les oscillations sont faibles.

On ne prépare pas la colonne pour chaque manipulation ; il suffit d'éliminer la Célite ayant contenu l'échantillon et laver abondamment à l'eau bouillante (500 cm³). On recommence alors à passer 100 cm³ d'alcool puis 50 cm³ du premier éluant.

2°) L'éluant

L'alcool commercial est amené à la densité 0.812 à 17° C. L'eau est bouillie pour dégazage. On refait au moins une fois par semaine les solutions normales de potasse dans l'alcool et dans l'eau. Toutes ces précautions ont pour but d'éviter la précipitation du carbonate dans les éluants.

Tous les éluants comprennent 3% d'une solution normale de potasse : premier éluant : solution alcoolique, les autres : solutions aqueuse (il est plus simple d'utiliser autant que possible une solution aqueuse : préparation plus commode et meilleure conservation).

On a soin de préparer un léger excédent de chacun des éluants : il servira de témoin pour le passage au spectrophotomètre.

Les volumes et les concentrations en eau (y compris l'eau de la potasse) sont les suivants :

Éluant N° 1	200 cm ³	pas d'eau
" 2	200 "	6% "
" 3	150 "	12% "
" 4	200 "	17% "
" 5	150 "	25% "
" 6	150 "	40% "
" 7	150 "	55% "

Chaque éluant doit être préparé au moment de l'emploi et les fractions correspondantes doivent être analysées immédiatement ; sinon le gaz carbonique de l'air entraîne la formation d'un louche.

3°) L'examen des fractions

Nous avons utilisé un collecteur de fractions à numération de gouttes Paris-Labo. Chaque fraction comporte 999 gouttes, soit environ 17.7 cm³.

La détection des acides est obtenue par la mesure de la densité optique de chacune de ces fractions au spectrophotomètre à 2300 Å, par rapport à l'éluant pur. Nous avons utilisé un appareil Jobin et Yvon ; nous avons vérifié l'étalonnage en longueur d'onde et l'identité optique des cuves en silice.

Il est prudent d'agiter les fractions pour les homogénéiser avant de les passer à la mesure.

CHAPITRE V

ESSAI DE RESISTANCE A LA DECARBOXYLATION DU MELLATE DE SODIUM

Alors qu'un grand nombre de chercheurs indiquaient seulement la présence de quelques acides benzenepolycarboxyliques dans les acides solubles, nous en avons trouvé au contraire un grand nombre : tous, sauf quelques acides de fonctionnalité faible. Il était normal de chercher à savoir si ces acides pouvaient se déduire les uns des autres par décarboxylation, tous les acides identifiés pouvant peut-être provenir du sel de sodium de l'acide mellique. Nous avons donc essayé de décarboxyler ce sel à des températures par trop supérieures à celles de la réaction d'oxydation de la houille.

I Les travaux antérieurs

Quelques chercheurs allemands ont étudié très soigneusement la décarboxylation des acides benzoïque et orthophtalique (34) (35). Ils ont trouvé entre autre que sous pression et en présence de vapeur d'eau :

- l'acide benzoïque commence à se décarboxyler vers 300°.
- le benzoate de sodium, vers 350°

- l'acide phtalique, vers 300°
- le phtalate de sodium, vers 300°

Ils ont de plus recherché le seuil de décarboxylation du mellate de sodium (36). Ils ont utilisé pour cela les seuls moyens qui étaient à leur disposition, c'est à dire le dosage des carbonates et l'analyse des gaz produits. Ils ont trouvé que, même en 20 heures à 400°, le mellate de sodium n'était pas détruit ; que, par contre, en 3 heures à 450°; la décarboxylation était bien avancée et que en 6 heures, elle était presque totale.

Enfin, un effet catalytique de l'oxyde de nickel dans la réaction de décarboxylation du benzoate de sodium a été signalé (37).

II Nos essais

En ce qui concerne l'acide benzoïque et l'acide phtalique nous avons bien retrouvé toutes les températures indiquées, mais nous n'avons pu par contre retrouver l'effet catalytique.

Possédant un moyen d'analyse très précis en la chromatographie il nous a semblé utile de vérifier les conclusions relatives à l'acide mellique.

Partant d'acide mellique pur, nous avons trouvé que les produits de traitement de son sel de sodium par l'eau en autoclave sous pression, aux températures suivantes : 200°, 250°, 300°, 350°, ne donnaient qu'une seule tâche en chromatographie sur papier : celle de l'aci-

de de départ. Il est donc certain que jusqu'à 350°, le mellate de sodium n'est pas susceptible de donner des acides de fonctionnalité plus faible, et de plus, dans nos essais, nous n'avons jamais remarqué la moindre odeur de benzène.

Tous ces essais négatifs semblent prouver que, à moins d'un effet particulier, les acides benzenepolycarboxyliques trouvés dans les acides solubles donnés par oxydation de la houille à des températures élevées (280°), ne proviennent pas d'une décarboxylation de l'acide mellique préalablement formé.

Cette remarque a une grande importance si l'on cherche à relier les acides obtenus à la structure de la houille de départ : comme nous l'avons signalé au chapitre III et IV, la composition qualitative des acides solubles ne semble pas varier avec la température d'oxydation et les acides identifiés seraient des produits directs de la réaction.

III Partie expérimentale

Nous avons préparé l'acide mellique par oxydation de l'hexaméthylbenzène. Ce carbure a été obtenu par passage d'une solution de 100 g de phénol dans 1 litre de méthanol sur 50 cm³ d'alumine en granules à 500°, à un débit de 150 cm³ par heure (42).

Notre rendement a été de 40%, 30 g d'hexaméthylbenzène ont été oxydés par 360 g de permanganate dans 2.5 L d'eau pendant 80 heures. Après décoloration par l'eau

oxygénée et concentration, l'acide a été extrait par de la méthylethylcétone en continu.

Le rendement de l'oxydation n'a été que de 25%, la durée de l'oxydation étant certainement trop longue. La pureté de l'acide mellique a été contrôlée par chromatographie.

Les tentatives de décarboxylation ont été faites dans l'autoclave de 1 litre de capacité, contenant une solution de 100 g de carbonate de sodium dans 400 cm³ d'eau (afin de reproduire autant que possible, l'atmosphère gaz carbonique-eau de l'oxydation de la houille) ; dans cet autoclave, était placé verticalement un large tube d'acier inoxydable de 75 cm³ de capacité dans lequel se trouvait le mellate de sodium en solution dans de l'eau : 3 g d'acide mellique, 2.1 g de soude et 50 cm³ d'eau. Après une purge par de l'azote, le chauffage était branché et la température maintenue deux heures.

Le contenu du tube après réaction était acidifié, extrait en continu par 100 cm³ de méthylethylcétone et recueilli par évaporation de ce solvant.

L'acide de départ et le produit obtenus étaient passés sur une colonne de 100 g d'échangeurs de cations.

On appliquait ensuite sur le produit sec la méthode chromatographique sur papier.

CONCLUSION

Nous avons étudié la présence des acides benzènepolycarboxyliques dans les "acides solubles" obtenus par oxydation d'une houille.

Le charbon, flambant gras, a été oxydé suivant une technique usuelle par de l'oxygène sous pression en autoclave en présence d'une solution aqueuse de soude. La température de réaction était assez élevée dans la plupart de nos essais, de façon à obtenir des produits dégradés, et de ce fait, relativement simples.

Nous avons d'abord analysé qualitativement ces "acides solubles" par chromatographie sur papier : emploi de divers solvants mis au point par d'autres auteurs, et combinaison de l'un d'eux avec un autre solvant que nous avons découvert, ce qui donne une chromatographie "bidimensionnelle" de clarté parfaite. Ceci nous a permis d'identifier dans les produits d'oxydation de la houille, sept acides benzènepolycarboxyliques : l'hexacarboxylique, le pentacarboxylique, les trois tetracarboxyliques et enfin deux tricarboxyliques sur les trois isomères de cette fonctionnalité. Nous n'avons jamais décelé ni les acides phtaliques ni l'acide benzoïque.

Le dosage des acides identifiés s'est révélé extrêmement ardu : après bien des tentatives, nous avons

réussi à séparer quantitativement tous ces acides, sauf deux tétracarboxyliques, par chromatographie sur une colonne de Célite à l'aide d'éluants alcooliques contenant de la potasse aqueuse.

D'après nos résultats, il y aurait dans les produits d'oxydation poussée de la houille :

- environ 25% d'acides tricarboxyliques
- environ 30% d'acides tétracarboxyliques
- environ 25% d'acide pentacarboxylique
- entre 5 et 10% d'acide hexacarboxylique

Il y aurait, même dans des produits d'oxydation relativement peu poussée, de fortes quantités de ces acides benzène-polycarboxyliques et il est remarquable que l'aspect général des chromatogrammes se modifie relativement peu quand le degré de dégradation du charbon est faible : oxydation très peu poussée...

Nous avons enfin cherché quel était la valeur profonde de nos analyses en étudiant les décarboxylations possibles de ces acides dans les conditions expérimentales de la réaction d'oxydation du charbon : toute diminution de la fonctionnalité des polyacides à noyau benzenique nous paraît impossible. Les acides que nous avons identifiés proviennent directement du charbon ou, du moins, d'intermédiaires à noyaux plus complexes.

Cette dernière conclusion prend toute son importance quand on cherche à relier nos analyses à la

structure de la houille. Cet intérêt théorique de l'ensemble des techniques que nous avons mises au point, est parallèle à l'intérêt pratique qu'elles prendront lorsqu'on cherchera à exploiter les acides solubles d'oxydation de la houille.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.GUIGNET Compt. Rend. 88 590-2 (1879)
- 2 V. GIRAUD Bull. Soc. Chim. 389-9I (1894)
- 3 G. DICKSON T.H. EASTERFIELD J. Chem. Soc. (Proc p 163)
(1898)
- 4 E. DONATH F. BRÄUNLICH Chem. Ztg 28 180-2, 953-4 (1904)
- 5 F. FISCHER H. SCHRADER W. TREIBS Ges. Abh. Kenntniss
Kohle 5 267-9I (1920)
- 6 F. FISCHER Ibid. 8 37I-83 (1924-27)
- 7 W. FRANCIS R.V. WHEELER J. Chem. Soc 127 2236-45
(1925)
- 8 W. FUCHS W. STENGEL Ann 478 267-83 (1930)
- 9 W.A. BONE L.G.B. PARSONS R.H. SAPIRO C.M. GROOCOCK
Proc. Roy. Soc. London 148 A 492-522
(1935)
- 10 B. JUETTNER R.C. SMITH H.C. HOWARD J. Am. Chem. Soc.
59 236-4I (1937)
- 11 R.C. SMITH R.C. TOMARELLI H.C. HOWARD Ibid 6I 2398-402
(1939)
- 12 J.K. CHOWDHURY S.C. BOSE M.A. KARIM J. Indian Chem.
Soc. Ind. & News 3 I-12 (1940)
- 13 C.R. KENT Fuel 19 119-25 (1940)
- 14 B.L. VAN DUUREN J. South African Chem. Inst.
III-2 62-72 (1950)
IV-1 25-36 (1951)
IV-2 17-34 (1951)
- 15 A.N. ROY H.C. HOWARD J. Am. Chem. Soc 74 3239 (1952)
- 16 O. GROSSKINSKY Glückauf 88 375 (1952)
- 17 MEIMARAKIS Thèse d'Ingénieur-docteur Lille
(1952)
- 18 J. ENTEL J. Am. Chem. Soc. 76 3646-9 (1954)
- 19 A. BENNING Brennstoff-Chem. 3/4 38 (1955)
- 20 KATO TSUTSUI SAKURAI J. Fuel Soc. Japan 37 423
(1958)
- 21 E.D. HOLLY R.S. MONTGOMERY Fuel 35 49 (1956)
36 493 (1957)
- 22 F. FISCHER H. SCHRADER Ges. Abh. Kenntniss Kohle
5 200 (1920)
- 23 N.W. FRANKE M.W. KIEBLER Chem. & Ind. 58 580-I
(1946)
- 24 N.W. FRANKE M.W. KIEBLER C.H. RUOF T.R. SAVICH
Ibid. 44-II 2784-92

- 25 H.C. HOWARD Chemistry of Coal Utilisation
H.H. Lowry, edit. J.Wiley Inc
New-York 1945 chap I8
- 26 F. GONZALEZ SANCHEZ Combustibles (Espagne) 7I 3-39
(1954)
- 27 M.A. ETIENNE Centre de Carbochimie Fac. des
Sciences Lille 1957 5^o séance
I7-5-1957
- 28 C. GEORGIADIS Communication personnelle
Travaux de 1949 à 195I UCMA rap.I93
& 460
- 29 C.R. KINNEY H.L. LOVELL Fuel 38 38 (1959)
- 30 A.L. CLINGMAN D.A. SUTTON Fuel 3I 259 (1952)
- 31 K.G. BECK Brenn. Chem 35 275-9 (1954)
- 32 A. BENNING Ibid 36 I20 (1955)
- 33 J.E. GERMAIN J. MONTREUIL P. KOUKOS C.R. 1957 245 683
Bull. Soc. Chim (1959) II5 - I20
Les auteurs de ces mémoires nous
ont fourni les acides mellique,
pentacarboxylique, mellophanique,
pyromellique, hemimellique, trimel-
lique.
- 34 F. FISCHER H. SCHRADER Ges. Abh; Kenntniss Kohle
5 307 (1922)
- 35 H. SCHRADER H. WOLTER Ibid 6 79 (1923)
- 36 H. SCHRADER A. FRIEDRICH Ibid 6 I08 (1923)
- 37 V.N. IPATIEFF J.E. GERMAIN H. PINES Bull. Soc. Chim.
I8 259 (195I)
- 38 B. FISHWICK J. Chem. Soc. London II96 (1957)
- 39 J.A. Mc RAE J;Am. Chem. Soc. 52 4550 (1930)
- 40 CASON Ibid 63 828 (194I)
- 41 GRAEBE Annalen 327 (1903)
- 42 Org. Synth. 35 - 73
- 43 J. BOVE G. RAVEUX Bull. Soc. Chim. 369 & 376 (1957)
- 44 G. J. LAWSON S.G. WARD Third Int. Conf. of Coal

Science I B8 Valkenburg (Pays-Bas)
27-30 Avril 1959

