

第二卷, 第三號
Vol. II, No. 3.

民國二十五年七月
July, 1936

國立北平研究院
化學研究所叢刊

CONTRIBUTIONS

from the

INSTITUTE OF CHEMISTRY

NATIONAL ACADEMY OF PEIPING

周發岐——氯化鋅對於煤膏之作用

Action du Chlorure
de Zinc sur le Goudron de Houille

par Tcheoufaki

國立北平研究院總辦事處出版課
Publication Office of the National Academy of Peiping
Peiping, China.

南京圖書館藏

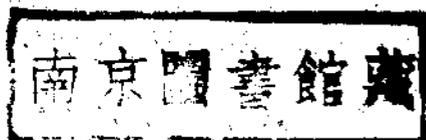
ACTI~~ON~~ DU CHLORURE
DE ZINC SUR LE GOUDRON DE HOUILLE

PAR Tcheoufaki

Dans une de mes notes publiée⁽¹⁾ entièrement avec M. Tchang Hang Liang nous avons trouvé, en employant du chlorure de zinc, une méthode de préparation du goudron spécial pour le revêtement des routes. Nous sommes arrivés dans ce traitement par le chlorure de zinc à élever d'une façon considérable le point de ramollissement du goudron mou de Tsing-hsing tout en maintenant sa rigidité vis à vis des écrasements à basses températures. MM. Tcheoufaki et Yung Fu ont fait ensuite des recherches théoriques⁽²⁾ pour mettre en évidence les mécanismes de cette transformation. Ils ont démontré qu'il ya deux sortes de réactions principales dont la première consiste à des carbonisations, et la seconde, des condensations des constituants liquides et solides à point de fusion bas en composés naphthaléniques et anthracéniques de point de fusion haut. Pour élucider les mécanismes de cette condensation sous l'influence du Cl^2Zn , ils ont préparé quelques uns de ces produits liquides et les ont traités par le Cl^2Zn afin de savoir quel corps peut entrer en réaction avec ce réactif dans la transformation. Mais ils n'ont pu, par ces essais, avoir des résultats positifs.

Dans ce travail nous reprenons cette étude dans le même but d'élucider, les mécanismes de cette condensation en suivant le même

-
- (1) Tcheoufaki et Tchang Hang Liang: Contr. from P.A.C. (Peiping Academy, inst. ch.) V. I, N. I. (1934)
(2) Tcheoufaki et Yung Fu: Contr. from P.A.C. (Peiping Academy, inst. ch.) V. I, N. 7. (1934)



principe, mais cette fois on travaille d'une façon plus complète et plus systématique. On sait qu'en général le goudron de houille a la composition suivante:⁽¹⁾

Constituant	P. F.	P. E.	%
benzène		80°	0.3
toluène		110°	
coumarone		175°	0.6
indène	-2°	182.4°	
cumène		152.5°	1.1
xylènes			
naphtalène	80°	218°	10.9
α -méthylnaphtalène		243°	1.0
β -méthylnaphtalène	32.5°	242°	1.5
huile non identifiée (groupe naphtalénique)			1.7
diméthylnaphtalène		264°	3.4
acénaphthène	95°	277.5°	1.4
huile non identifiée (groupe d'acénaphthène)			1.0
fluorène	116°	295°	1.6
huile non identifiée (groupe de fluorène)			1.2
phénanthrène	99.6°	340°	4.0
anthracène	218°	342°	1.1
carbazol	244.8	354.8°	2.3
composés azotés non basiques du genre de carbazol			
huile non identifiée (groupe anthracénique)			5.4
phénol	41°	182°	0.7
homologues de phénol (crésols, xylénols etc.)			1.5
pyridine		115°	2.3
quinoléine		237°	
acridine	107°	360°	
picolines		129-143.5°	
lutidines		142-164.5°	
autres composés basiques			
solide jaune de l'huile de brai			0.6
brai gras			6.4
matières résineuses			5.3
brai			44.7

(1) Abraham: Asphalts and allied Substances. P. 273

Nous avons procuré et préparé presque tous ces constituants du goudron de houille, les avons mélangés suivant les proportions citées cidessus et puis avons traité ces mélanges par le chlorure de zinc. Dans ces traitements nous avons fait varier les conditions opératoires de façon qu'elles s'approchent autant que possible des conditions réelles lors de la préparation du goudron spécial.

Nous avons obtenu enfin des résultats assez intéressants qui nous permettent pour le moment de conclure cette question.

ESSAIS DE L'APPAREIL

Pour ces traitements j'ai tout abord employé un ballon à fond rond de 150c.c. bouché par un bouchon de liège qui laissait passer un réfrigérant à boules ascendant et un agitateur mécanique à joint de mercure. Cet appareil était bon pour empêcher la fuite des matières volatiles pendant le chauffage et l'agitation. Mais une série d'expériences faites avec cet appareil ont démontré qu'il n'y avait aucun changement de point de fusion, ceci était probablement à cause de la manque de contact du produit réactionnel avec de l'air. J'ai abandonné donc le ballon et le réfrigérant en question et essayé d'opérer dans un becher de 5^{cm} de diamètre et de 6.5^{cm} de hauteur. L'agitation a été assurée par le même agitateur mécanique monté verticalement audessus du becher. Trois expériences faites ainsi m'ont démontré qu'il était inutilisable; car la perte des matières volatiles causée par la fuite a atteint une dose très considérable (20% et même plus).

Pour avoir du contact de l'air et en même temps pour diminuer autant que possible la fuite des matières volatiles j'ai fabriqué une série de cylindres en faisant varier le diamètre et la hauteur. Après plusieurs essais de tâtonnement un de ces cylindres, de 3.5^{cm} de

diamètre et 9.5^{cm} de hauteur, a bien pu nous rendre service. On verra dans le paragraphe suivant les résultats assez satisfaisants qu'il nous permet d'obtenir. Bienque la perte pour les mélanges très fluides pouvait encore atteindre 6 à 7 % mais pour ceux de grande viscosité cette perte était en général de 3 à 4 %. Le goudron de houille étant beaucoup plus consistant que nos mélanges la perte serait dans la pratique négligeable. C'est donc un appareil qui nous permet d'approcher bien des conditions réelles de la fabrication.

TRAITEMENTS AU CHLORURE DE ZINC

D'une façon générale on fait les traitements des mélanges des constituants liquides et solides de point de fusion bas par le chlorure de zinc de la manière suivante: Le mélange à traiter étant bien préparé, on commence à mesurer son "point de fusion."⁽¹⁾ Ce point est facilement observable pour les mélanges de produits purs, mais il n'est pas trop facile à déterminer quand il y a dans le mélange des produits résineux ou du brai. Il faut donc faire attention, dans ces cas, de bien noter l'état de fusion du mélange considéré et prendre un état déterminé comme repère. On met ensuite ce mélange dans le cylindre décrit précédemment. On le chauffe d'abord doucement par un bain d'huile jusqu'à ce que la température du mélange atteigne 140°. On y ajoute alors 2% environ de chlorure de zinc pur et sec. A ce moment on fait marcher l'agitateur mécanique aussi lentement que possible et chauffer d'avantage de façon à porter la température du mélange brusquement à 170°. Ce point étant atteint, on maintient la température du milieu réactionnel

(1) Ce n'est pas le point de fusion proprement dit, parce qu'il n'y en a pas. Ce n'est que la température où la masse du mélange se liquifie complètement.

entre 170° et 175° , et on fait continuer lentement l'agitation jusqu'à la fin, ce qui dure à peu près une heure. Ces conditions d'opération ressemblantes assez bien à celles de la fabrication, sont arrivées aussi par tâtonnement de plusieurs expériences.

Une série d'essai de cette manière nous a donné les résultats qui se resument dans le tableau suivant:

essai	Constituants du mélange		Poids total	Point de fusion avant le traitement	Poids du Cl_2Zn	Point de fusion après le traitement	Perte	
	nom	Poids					gr.	%
(1)	naphtalène	11.7	23.7	$20-51^\circ$	0.48	sans changement	1.49	6.3
	α -méthylnaphtalène	1.4						
	β -méthylnaphtalène	2.0						
	di-méthylnaphtalène	3.4						
	acénaphthènes	2.4						
	Fluorènes	2.8						
(2)	Indène + (1)	0.3	24	$20-50^\circ$	0.48	sans changement	1.7	7
(3)	(2) + phénol	0.7	24.7	$20-49^\circ$	0.5	sans changement	1.54	6.1
(4)	(3) + { Crésols Xylénols	1.5	26.2	$19-47^\circ$	0.53	$19-48^\circ$	1.3	5
(5)	(4) + { Acridine Quinoléine	1	27.2	$19-46.5^\circ$	0.55	$19-47^\circ$	1.4	5.1
(6)	(5) + brai mou	50	77.2	très fluide à 20°	1.55	plus visqueux à 20°	2.8	3.55

Dans le cinquième essai nous n'avons pas mis de la pyridine, des lutidines et des picolines parce que leurs points d'ébullition sont tous audessous de 180° . Nous avons observé, dans cet essai, qu'il y avait formation du précipité solide de couleur jaune dès le moment où la température a atteint 170° . Et la quantité de ce solide jaune augmente continuellement pendant toute la durée de l'agitation. Dans la détermination du point de fusion le dit solide jaune restait sans se dissoudre à 47° pendant que le reste du mélange s'est liquifié complètement. Ceci ressemble bien au solide jaune du brai mou. Dans le sixième essai la détermination du point de fusion avant et après le traitement montre bien qu'il y a une différence très nette.

Basé sur cette expérience nous avons alors eu l'idée de séparer le brai en ses constituants, c'est-à-dire le solide jaune, la matière résineuse, le brai gras et le brai dur, par la dissolution fractionnée dans l'alcool et dans le mélange d'alcool et de benzène. Notre brai mou se liquifie à $80-90^{\circ}$, notre brai gras $120-130^{\circ}$ et notre brai dur audessus de 300° . Dans le même appareil et de la même façon une série d'expérience ont été faites dont les résultats sont inscrits dans le tableau de la page suivante.

Dans le quatrième essai l'addition du chlorure de zinc provoque une augmentation brusque de volume du mélange et cette augmentation de volume continue tant qu'on fait monter la température. Quand on fait stationner la température à 170° environ le volume du mélange redevient tout doucement à l'état normal. Ceci démontre nettement qu'il y a une réaction très vive qui a lieu dans le mélange en présence du brai dur et sous l'influence de Cl^2Zn . Les résultats de détermination de point de fusion confirment effectivement notre

essai	Constituants du mélange		Poids total	Point de fusion avant le traitement	Poids de Cl_2Zn	Point de fusion après le traitement	Perte	
	nom	Poids					gr.	%
(1)	Naphtalène	11.7	37.8	20-45°	0.56	sans Changement	11.1	4
	α -méthylnaphtalène	1.4						
	β -méthylnaphtalène	2.0						
	di-méthylnaphtalène	3.4						
	Acénaphthènes	2.4						
	Fluorènes	2.8						
	Phénol	0.7						
	Crésols et xylénols	1.5						
	Indène	0.3						
	Quinoléine et acridine	1.0						
Solide jaune	0.6							
(2)	(1) + brai gras	6.4	34.2	10-22°	0.69	12-27°	2.4	6.95
(3)	(2) + matières résineuses	5.3	39.5	10-22°	0.79	12-26°	1.94	4.9
(4)	(3) + brai dur	44.7	84.2	fluide à 31°	1.69	fluide à 85-90°	3.97	4.71

prévision. À 31°, avant le traitement, le mélange est fluide pouvant s'écouler aisement, mais après le traitement le même mélange

devient, à 31°, solide et dur. Pour avoir la même fluidité il faut le chauffer jusqu'à 85-90°.

ANALYSE ET SÉPARATION DU BRAI DUR

En poursuivant ces études on fait d'abord l'analyse de notre brai dur, ensuite la séparation, par cristallisation fractionnée, des matières organiques qu'il contient afin d'examiner si l'on peut en faire sortir les produits organiques qui jouent le rôle principal dans la transformation au chlorure de zinc.

L'extraction au sulfure de carbone donne:

	poids en gr.	%
échantillon	74	100
matière organique	45	60.80
résidu	29	39.20

Le résidu de l'extraction est ensuite soumis à la calcination dans un creuset, ce qui nous donne, on le sait, le cendre et le carbone libre.

échantillon		cendre		carbone libre	
poids	%	poids	%	poids	%
0g,8248	100	0g,0358	4.34	0g,7890	95.66

En tout dans le brai dur analysé nous avons:

matière organique	60.80%
carbone libre	37.50%
cendre	1.70%

La matière organique que nous avons obtenue dans le brai dur est entièrement à l'état d'un solide noir. C'est un mélange très complexe des composés organiques. Nous avons eu beaux de les

séparer. Par de longues cristallisations répétées dans l'alcool à froid, dans l'alcool à chaud et dans les mélanges en proportions variables d'alcool et de benzène, nous avons pu les séparer seulement en quelques portions de point de fusion voisin:

portion	%	
78°-88°	2.37%	de couleur jaune brunâtre
96°-106°	2.11%	de couleur rougeâtre
112°-142°	2.10%	de couleur brunâtre
151°-165°	14.47%	de couleur brune
165°-185°	5.26%	de couleur noire
210° <	7.89%	de couleur noire

Le reste est du résidu souillé de matières résineuses difficilement cristallisable.

Ces cristallisations ont duré un temps très long, c'est donc inévitable d'avoir eu des pertes, de certaines décompositions ou de résinification au cours de l'opération. Cela est surtout pour les opérations en petit de laboratoire. C'est pourquoi en ajoutant ces séparés dans les mélanges à étudier et en traitant le tout par le chlorure de zinc nous n'avons pu obtenir des résultats plus avancés.

CONCLUSION

Dans les traitements au chlorure de zinc des mélanges des constituants liquides et solides de point de fusion bas, ce travail nous fait savoir: 1°, en présence de la quinoléine et de l'acridine il y a formation de solide jaune en quantité assez abondante; 2°, en présence du brai gras il y a aussi une légère changement du point de fusion; 3°, enfin l'addition du brai dur élève d'une façon très considérable le point de fusion du mélange.

En conclusion nous pouvons dire que la condensation sous l'influence de chlorure de zinc des constituants liquides et solides de point de fusion bas en constituants solides de point de fusion haut est une réaction globale très complexe constituée par une foule de réactions individuelles, favorisées les unes par des bases organiques et les autres par des produits organiques du brai gras et surtout du brai dur.

氯化鋅對於煤膏之作用

前吾人以氯化鋅處理井陘軟瀝青得製造鋪路柏油之一法，惟未暇將此種變化所以能提高軟點之理論闡明(見本所叢刊一卷一號及七號)。此工作將煤膏中之諸液質及低融點固質一一預爲備妥，依其自然之成份比例爲種種之混和而依法以氯化鋅處理之。儀器及方法幾經改進，卒能發現此種作用至爲複雜，係多種反應所合成；欲其發生除用氯化鋅在適合環境下處理外，仍需用他物之存在。如 Quinoléine, Acridine, 熔點 120-130° 之油瀝青 (brai gras) 及熔點 300° 以上之硬瀝青，皆能分別促進其反應焉。

五之八

每號定價國幣三角整