154

ÉTUDES DE SYNTHÈSE ET DE DOCUMENTATION
L'ACTUALITÉ TECHNIQUE

LE BOIS
MATIÈRE PREMIÈRE DE LA CHIMIE MODERNE

PAR

A. GUILLEMONAT

MUSÉE INDUSTRIEL, COMMERCIAL ET COLONIAL
VILLE DE LILLE

EDITEUR DUNOD PARIS 6e
92 RUE BONAPARTE

IRIS - LILLIAD - Université Lille

MUSÉE COMMERCIAL & COLONIAL
154
26 JUIN 194
VILLE de LILLE

IRIS - LILLIAD - Université Lille

00154

18 NOV. 1942

VITR-17
RAY. 4

LES USINES DE MELLE

S. A. au capital de 17 millions de francs

MELLE (Deux-Sèvres) **France**

mettent à votre disposition :

Leurs procédés d'extraction et de distillation ***permettant d'obtenir l'acide acétique anhydre à partir de ses solutions aqueuses de toutes provenances et de toutes natures : pyroligneux, vinaigres, eaux résiduaires de la fabrication de l'acétate de cellulose, etc.***

Leurs procédés de fabrication des esters : ***acétates, propionates, butyrates, etc.***

Ces procédés sont couverts par les brevets français N°s 636.825 et addition 40.974 - 651.528 et additions 34.574, 34.691, 35.750, 37.269 - 671.482 - 668.935 et addition 37.056 - 679.442 - 716.325 - 711.175 - 707.414 - 778.689 - 856.542 et addition 51.057.
et par 198 brevets et demandes de brevets étrangers.

CARBONISATEURS !

le développement des emplois du charbon de bois vous conduira, tôt ou tard, à agrandir vos installations ou à en créer de nouvelles.

Pour tous problèmes concernant la récupération et le traitement des sous-produits de carbonisation

consultez

LES USINES DE MELLE

IRIS - LILLIAD - Université Lille

LA CHIMIE DU BOIS

PAR

L.-F. HAWLEY et **L.-E. WISE**

Chef du laboratoire des produits forestiers Madison (Wisc)

Professeur de chimie forestière

TRADUIT DE L'ANGLAIS PAR

J. BARRY

Ingénieur-chimiste I. C. N.

XIV-362 p. 16 × 25, avec 19 fig. 1931 (Relié, **167 fr. 50**). Broché. **143 fr.**

AGENDA DUNOD

CHIMIE

A l'usage des chimistes, ingénieurs, industriels, professeurs, pharmaciens, directeurs ou techniciens d'usines et des élèves des écoles techniques

PAR

J. CLAVEL

Ingénieur-chimiste I.C.R., licencié ès sciences physiques
Professeur de l'Enseignement technique

CXXXI-391 p. 10 × 15. 60e édition. 1941. Relié simili-cuir . **32 fr. 50**

92, Rue Bonaparte 

Éditeur, PARIS (VIe)

IRIS - LILLIAD - Université Lille

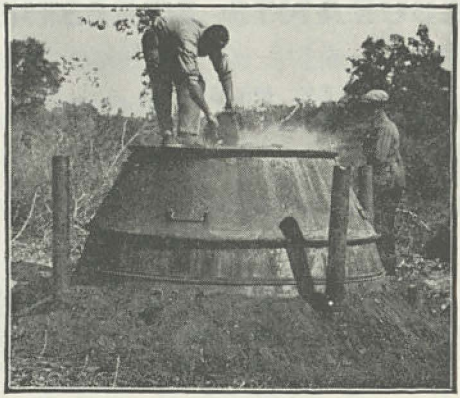
FOURS TRANCHANT

Brevets MAGNEIN

pour la fabrication du charbon de bois en forêt

Fractionnables en éléments légers facilement transportables

Ces appareils se montent instantanément sans clavettes ni boulons



DURÉE ILLIMITÉE

J.-E. TRANCHANT, Constructeur — 218, Avenue Daumesnil — 55, 57, 62, 64, rue de Fécamp, PARIS-12e

ANCIENS ÉTABLISSEMENTS

MIGNON, ROLAND & BOURGOIN

20-24, Rue Rouget de-l'Isle, PANTIN (Seine)

Télégr. : REFRAMO-PARIS
R. C. Seine : 635 903

Téléph. : COMBAT 13-91
Botzaris 00-99

FOURS SYSTÈME "SCARBOX"

pour autocarbonisation et distillation du bois et autres matières ligneuses, fixes ou mobiles, avec ou sans récupération des sous-produits.

FABRICATION D'AGGLOMÉRÉS
SÉCHEUR A BOIS POUR GAZOGÈNES

Fours pour la distillation de la Tourbe, Schiste, Lignite, etc.

INSTALLATION COMPLÈTE D'USINES

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CARBONISATION DES BOIS
ET
CARBURANTS FORESTIERS

PAR

CH. MARILLER
Professeur à l'École nationale des Industries agricoles

PRÉFACE DE

J. MAUGER
Secrétaire général de l'Union syndicale des usines de carbonisation des bois de France

XII-350 pages 16 × 25, avec 86 figures. 2e édition. 1941
(Relié, 131 fr.). Broché . . . . . 105 fr.

LE SÉCHAGE DES BOIS

à l'usage
des conducteurs et des constructeurs de séchoirs

PAR

A. IHNE
Ingénieur E. P. Z.

VIII-266 p. 16 × 25, avec 108 fig. et 1 pl. hors texte. 3e édit. 1940.
(Relié, 130 fr.). Broché . . . . . 104 fr.

92, Rue Bonaparte **DUNOD** Éditeur, PARIS (VIe)

IRIS - LILLIAD - Université Lille

FOURS à sécher et carboniser

ÉTABLISSEMENTS
Ernest ARNOULT
Diderot 15-09

LA CARBO-GAZÉIFICATION DU BOIS

68, Avenue de Saint-Mandé, 70 — **PARIS-XIIe**

GAZOGÈNES

à tous combustibles fixes et mobiles

SOCIÉTÉ DES ACIÉRIES DE LONGWY
Division des Ateliers de Bordeaux

FOURS A CARBONISER

DISPOSITIFS RÉCUPÉRATEURS DE SOUS-PRODUITS

S'adresser à **SOCIÉTÉ DES ACIÉRIES DE LONGWY**
Dépôt de Bordeaux,
39-44, Quai Deschamps — BORDEAUX

IRIS - LILLIAD - Université Lille

COURS D'EXPLOITATION COMMERCIALE DES BOIS

PAR

P. RAZOUS

Membre de la Société des Ingénieurs civils
Professeur à l'Ecole spéciale des Travaux publics
et à l'Ecole de Sylviculture
du commerce et des industries du bois de Saint-Maure-de-Touraine
Lauréat de l'Institut

VIII-272 p. 13×21, avec 43 fig. 1941 (Relié, 90 fr.). Broché . 68 fr.

LES DÉCHETS ET SOUS-PRODUITS INDUSTRIELS

RÉCUPÉRATION - UTILISATION

PAR

P. RAZOUS

Membre de la Société des Ingénieurs civils
Licencié ès sciences mathématiques et physiques
Lauréat de la Société industrielle du Nord de la France

3e ÉDITION, AUGMENTÉE D'UN SUPPLÉMENT

IX-604 p. 16×25, avec 98 fig. 1937 (Relié, 128 fr. 50). Broché. 104 fr.

Le Supplément seul :

X-78 pages 16×25, avec 5 figures. 1937. Broché. . . . . 39 fr.

92, Rue Bonaparte DUNOD Éditeur, PARIS (VIe)

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Tirer du bois, dans des conditions économiques toujours rationnelles, le **maximum d'énergies utilisables** sous une forme pratique, tel est le problème qu'a résolu la **Société d'Étude des Carburants Végétaux.**

Ses **fours** en maçonnerie, à combustion interne, avec utilisation des gaz et fumées, assurent, avec la qualité, le **maximum de rendement.**

Ses procédés brevetés de récupération des sous-produits, sous forme d'un **carburant liquide** à haut indice d'octane, ont une souplesse exceptionnelle d'adaptation, qui permet de les appliquer, même à des installations d'importance réduite.

S. E. C. V.

6, Rue de la Trémoille - PARIS

BALZAC 55-60

FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES

BILLAULT

S. A. au capital de 7 Millions de francs

Siège social : 11, rue de la Baume, PARIS (8e)

Téléphone : ÉLYSÉES 85-95 et BALZAC 12-58

Usines à AUBERVILLIERS et IVRY-PORT et à CRAIN par Coulanges-sur-Yonne

PRODUITS ACÉTIQUES ET MÉTHYLÉNIQUES

Acides - Alcools - Éthers - Acétates

Acétone - Formol - Charbon de bois

IRIS - LILLIAD - Université Lille

SOCIÉTÉ

d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie

et

des Aciéries Electriques d'Ugine

Société au Capital de 275 millions de francs

FONDÉE EN 1889

Siège Social : **10, Rue du Général-Foy, PARIS (8e)**

Téléphone : LABORDE 12-75, 12-76, 12-77. LABORDE 5 (Inter)

Adresse télégraphique : TROCHIM-PARIS

PRODUITS CHIMIQUES

Chlorates - Perchlorates - Chlore liquide - Chlorure de chaux - Soude caustique - Aluns - Ammoniac Acide fluorhydrique - Cryolithe - Fluorures - Cyanures Peroxyde - Percarbonate et Perborate de soude Mono et Di-Chlorobenzène - Tétrachlorure - Chloral Alumine hydratée et calcinée - Sodium - Magnésium Calcium - Cérium - Benzène - Toluène - Xylène.

Eau oxygénée électrolytique, toutes concentrations

FERRO-ALLIAGES

Ferro-Alliages de toutes natures pour la fabrication des aciers : Ferro-silicium - Ferro-chrome - Ferro-tungstène - Ferro-molybdène - Ferro-titane - Ferro-vanadium - Ferro-tantale - Silico-chrome - Silico-manganèse - Silico-aluminium - Silico-calcium - Silico-manganèse-aluminium - Cupro-calcium, etc.

ACIERS

Aciers en lingots.

Blooms, Billettes, Barres, Pièces de forge, Aciers moulés

Aciers spéciaux de construction,

pour la construction générale, l'Industrie Automobile et l'Aviation

Aciers à outils, Aciers à coupe rapide,

Aciers pour fraises, forets et tarauds Acier à limes

Aciers pour roulements à billes et pour billes, Aciers à aimants.

R. C. Seine N° 88.479

IRIS - LILLIAD - Université Lille

LE BOIS

MATIÈRE PREMIÈRE DE LA CHIMIE MODERNE

18 NOV. 1942

C.

Class. déc. : 661.71/73 + 674.04

IRIS - LILLIAD - Université Lille

IRIS - LILLIAD - Université Lille

J° Bib 389458/- 165884
Pauc 64

LE BOIS
MATIÈRE PREMIÈRE DE LA CHIMIE MODERNE

PAR

A. GUILLEMONAT
AGRÉGÉ DE SCIENCES PHYSIQUES
DOCTEUR ÈS SCIENCES

PRÉFACE DE

G. DUPONT
PROFESSEUR A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

MUSÉE INDUSTRIEL, COMMERCIAL ET COLONIAL
VILLE DE LILLE

PARIS
DUNOD
92, RUE BONAPARTE (VI)
1942

18 NOV. 1942

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Tous droits réservés
Copyright 1941 by Dunod.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

PRÉFACE

Dans la pénurie de toutes choses qui caractérise l'heure actuelle, le pays cherche à tirer de son propre sol les produits qui lui sont nécessaires. L'un des plus abondants et des plus précieux parmi ces produits est le bois, parce que les forêts françaises constituent une réserve capable de fournir pendant plusieurs années des masses importantes de ce matériau.

Le bois a été de tout temps utilisé pour le chauffage et pour la construction mais, avant la crise actuelle, ces emplois tendaient à perdre de leur importance et, en France, les usages chimiques restaient fort délaissés. Quelques usines de carbonisation et quelques rares papeteries étaient seules à utiliser les propriétés chimiques du bois et la presque totalité des besoins du pays en papier (86 o/o) était satisfaite par des importations de papier, de pâtes ou de bois étrangers.

Aujourd'hui, au contraire, le pays s'efforce d'extraire du bois une foule de dérivés susceptibles de remplacer des produits qui lui font défaut : non seulement le bois doit, dans les foyers, se substituer à la houille que nous n'importons plus, mais encore, on lui demande, transformé en carburants gazeux ou liquides, de remplacer les essences pour nos moteurs. Les alcools et les cétones tirés du bois doivent fournir des solvants variés et on fait appel à la cellulose de bois pour fabriquer des fibres artificielles, des matières plastiques et des vernis variés. Les goudrons de bois eux-mêmes trouvent aujourd'hui des usages nombreux et souvent imprévus...

Mais toutes ces applications supposent, de la part de ceux qui s'y intéressent, une connaissance au moins

IRIS - LILLIAD - Université Lille

élémentaire de la constitution du bois et des propriétés chimiques de ses constituants.

Faire sur ce sujet un livre à la portée d'un public même éclairé n'est pas chose aisée, car la constitution du bois est fort complexe. Dans ce petit ouvrage, M. Guillemonat me paraît y avoir tout à fait réussi. Ce livre est clair, ordonné et simple. Il expose, en leurs grandes lignes, les connaissances que le lecteur non spécialisé peut désirer obtenir sur la question. Il est l'œuvre, à la fois d'un chimiste qui connaît parfaitement le sujet traité et d'un universitaire. Il remplit une lacune grave dans le catalogue de nos livres techniques. Je suis certain que le public lui fera le meilleur accueil.

G. Dupont.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

PREMIÈRE PARTIE

IRIS - LILLIAD - Université Lille

IRIS - LILLIAD - Université Lille

INTRODUCTION

De nombreux et excellents ouvrages ont été publiés sur *La Chimie du Bois*, notamment le livre de Hawley et Wise (1) et celui de Hägglund (2) ainsi que la conférence sur la lignine du professeur G. Dupont (3).

Mais si, dans le présent ouvrage de *synthèse*, nous avons fait de larges emprunts aux connaissances exposées dans les publications antérieures, en les condensant et en en dégageant les éléments essentiels, nous avons dû ajouter de nous-même une documentation tout à fait nouvelle.

C'est qu'en effet, *La Chimie du Bois* est un sujet extrêmement vivant, d'une évolution très rapide et où les données acquises se modifient et s'accroissent chaque jour.

Nous avons été amenés à exposer avec davantage d'ampleur les connaissances récemment précisées. Le lecteur ne s'étonnera donc point si, en voulant faire le point de l'ensemble de l'état actuel de *La Chimie du Bois*, nous avons été conduits à hypertrophier certains chapitres par rapport à d'autres.

Nous ne nous défendons point d'avoir écrit certains chapitres avec un esprit très critique ; cela nous a semblé indispensable dans une question où les résultats contradictoires abondent et où la spéculation est souvent hors de proportion avec l'expérimentation.

Signalons également que l'importance tant industrielle que scientifique de *La Chimie du Bois* nous a paru nécessiter à la suite de la partie purement scientifique de l'ouvrage quelques chapitres sur les industries utilisant le bois comme matière première.

Nous tenons enfin à nous excuser si notre bibliographie comporte quelques lacunes ; les circonstances ont empêché que nous parviennent certains périodiques et ouvrages étrangers récents.

Définition du bois. — Si chacun croit savoir ce qu'est le bois, il est cependant assez malaisé de le définir. Le bois constitue la partie la plus importante, au point de vue quantitatif, du tissu

IRIS - LILLIAD - Université Lille

de certaines plantes, dites « plantes ligneuses ». Ces plantes, qui sont toutes vivaces, sont caractérisées par le fait que leurs tissus subissent une modification appelée « lignification », qui a pour résultat de durcir les parois cellulaires et de donner ainsi de la fermeté à la tige et aux rameaux. La lignification n'est pas un phénomène particulier aux plantes ligneuses mais on ne le trouve qu'à un degré moindre chez d'autres végétaux.

Les plantes ligneuses se divisent en deux classes, les gymnospermes et les angiospermes. Les premiers, dont les graines ne sont pas produites par un ovaire sont représentés en particulier par les arbres à feuillage persistant. Les seconds dont la graine naît d'un ovaire comprennent les arbres à feuilles caduques. On donne généralement le nom de *bois tendres* aux bois des gymnospermes et celui de *bois durs* à ceux des angiospermes. Il ne faut voir là qu'une dénomination sans signification particulière.

Aspect macroscopique du bois. — Si nous considérons la coupe d'un tronc d'arbre perpendiculairement à son axe, nous observons en allant du centre vers la périphérie, la moelle, le bois et l'écorce. Entre le bois et l'écorce se trouve le cambium qui donne naissance au bois. Le bois formé pendant le printemps a une texture différente de celle du bois produit pendant l'arrière-saison. Cette différence se décèle à l'œil nu et explique l'existence des anneaux annuels. Toutes les cellules du bois ne sont pas mortes, celles qui sont le plus près du cambium sont en grande partie vivantes, elles forment ce qu'on appelle l'aubier. Le cœur qui est la portion voisine de la moelle est au contraire un tissu mort.

Aspect microscopique du bois. — Nous ne pouvons nous étendre longuement sur la structure microscopique du bois, nous ne dirons que l'essentiel, renvoyant le lecteur aux ouvrages de Hägglund (2) et de Hawley et Wise (1). Nous supposerons que nous examinons un morceau de bois prélevé dans le tronc et nous distinguerons les trois directions classiques à savoir, la direction longitudinale (L) parallèle à l'axe du tronc, la direction radiale (R) suivant un rayon et la direction tangentielle (T), tangente à la section normale du tronc (voir fig. 1). Si le morceau de bois provient d'un conifère nous observons trois sortes d'éléments principaux (voir fig. 2) :

IRIS - LILLIAD - Université Lille

1° les fibres ou *trachéïdes* (Tr) qui sont des cellules allongées dans le sens longitudinal ;

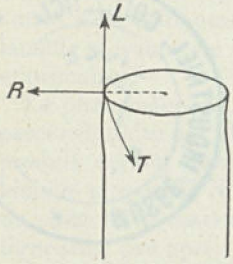


FIG. 1.

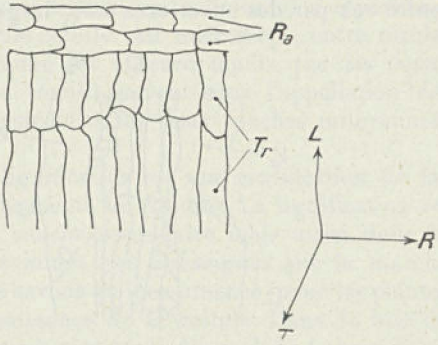


FIG. 2.

2° les *rayons ligneux* ou *médullaires* (Ra), ensemble de cellules, plus petites que les trachéides, et disposées dans le sens radial ;

3° les *canaux* ou *vaisseaux* de résines plus gros que les trachéides et dirigés soit dans le sens longitudinal (Vv), soit dans le sens radial (Vh). Les canaux de résines sont bordés de petites cellules qui élaborent la résine.

On remarque tout de suite qu'il n'y a pas d'éléments disposés suivant la direction tangentielle, mais il existe des communications entre les trachéides et les rayons ligneux d'une part, et les canaux de résines verticaux et horizontaux d'autre part.

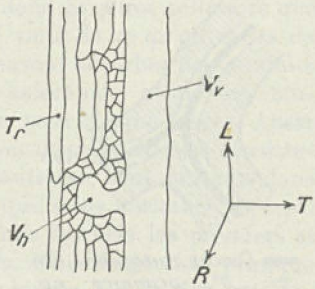


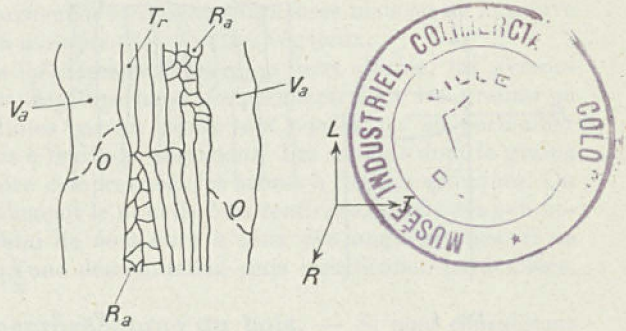
FIG. 3.

Le bois de printemps se distingue du bois d'été en ce que les trachéïdes du printemps sont plus grosses et ont des parois plus épaisses que celles nées pendant l'été.

Si nous examinons maintenant un bois dur (fig. 4) nous obser-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

vons quelques différences avec les bois tendres. Tout d'abord il n'y a pas de canaux de résines mais des vaisseaux longitudinaux, plus gros et plus courts que les trachéides (Va) et communiquant entre eux par des ouvertures assez larges (O). On observe égale-



MUSÉE INDUSTRIEL, COMMERCIAL VILLE DE COLOGNE

Fig. 4.

ment que les trachéides des bois durs sont plus courtes et plus minces que celles des bois tendres.

Signalons, que la différence apparente entre le bois de cœur et l'aubier n'est due qu'à des matières étrangères. La structure est la même car la cellule ne se modifie plus à partir du moment où elle fait partie du cœur. Ceci est un peu une vérité de La Palisse puisqu'il s'agit alors d'une cellule morte.

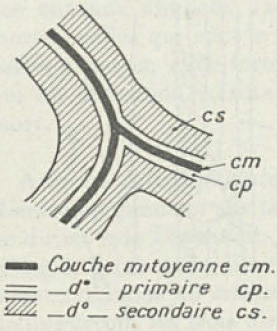


Fig. 5.

Structure de la paroi cellulaire. — Si nous examinons maintenant la structure de la paroi cellulaire nous y distinguerons plusieurs parties. Tout d'abord une couche qui marque la limite entre deux cellules et qu'on appelle couche mitoyenne (*cm*, fig. 5), cette couche est commune à deux cellules contiguës et on la compare souvent à un ciment unissant

IRIS - LILLIAD - Université Lille

les diverses cellules entre elles. Sur la couche mitoyenne se déposent au cours de la vie de la cellule la couche primaire (*cp*) et la couche secondaire (*cs*). Ces dernières ne sont pas comme la couche mitoyenne communes à plusieurs cellules mais appartiennent en propre à une seule cellule. Au microscope, entre nicols croisés, la couche mitoyenne est obscure tandis que les deux autres sont brillantes. On réunit souvent sous l'appellation de lamelle moyenne ou intermédiaire les deux couches mitoyennes et primaires.

Le phénomène de la lignification est une modification de la paroi cellulaire qui en augmente la rigidité. La lignification se produit surtout dans la couche secondaire mais aussi dans la lamelle moyenne. Nous sommes peu renseignés sur la marche du phénomène mais nous savons qu'il commence (pour les plantes ligneuses) peu après la naissance de la cellule. Dans le bois de printemps la lignification est plus tardive que dans le bois d'été.

Les constituants du bois. — La structure même du bois nous imposerait de distinguer deux sortes de constituants. D'une part ceux qui entrent dans la composition de la paroi cellulaire et d'autre part ceux qui sont localisés dans les espaces intercellulaires. Mais cette distinction est quelque peu illusoire car si la résine se rencontre surtout dans les canaux de résines, les tannins par contre existent aussi bien dans la paroi cellulaire que dans les cavités. Une autre difficulté vient de ce qu'au cours de la vie de la plante les membranes peuvent adsorber des produits divers du métabolisme : matières colorantes, alcaloïdes, tannins, etc., produits qui sont distincts pour chaque espèce. Aussi une classification plus logique des constituants du bois consiste-t-elle à distinguer entre les constituants qui sont présents dans tous les bois et ceux qui n'existent que dans certaines espèces. Nous appellerons constituants communs des bois les premiers et constituants particuliers, les seconds. Une distinction pratique entre ces deux sortes de substances repose sur le fait que les secondes peuvent s'extraire du bois au moyen de solvants appropriés et sans qu'il soit besoin d'une action chimique. Cependant dans certains cas il peut y avoir doute.

Les constituants communs des bois comprennent deux substances principales : la cellulose et la lignine, auxquelles s'ajoutent les hémicelluloses, les polysaccharides et les pectines.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Les constituants particuliers, beaucoup plus nombreux, sont représentés par les tannins, les oléorésines, les cires, les matières colorantes, les alcaloïdes et les substances minérales.

Le fait que les constituants particuliers sont facilement extractibles au moyen de solvants les fait considérer comme ne faisant pas partie intégrante de la paroi cellulaire. On peut donc envisager le bois comme formé d'un substratum commun à tous les bois auxquels s'ajoutent des substances étrangères, d'où le nom de *constituants étrangers* que l'on donne parfois aux constituants particuliers.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

DEUXIÈME PARTIE

LES CONSTITUANTS COMMUNS DU BOIS

IRIS - LILLIAD - Université Lille

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE PREMIER

LA CELLULOSE

Définition. — Ce fut Payen (4), qui, le premier, réussit à isoler des parois cellulaires des tissus ligneux une substance, la cellulose, de formule brute $(C^6H^{10}O^5)^n$, qui est le constituant caractéristique de la paroi cellulaire. Mais le terme cellulose ne s'applique pas seulement à une substance isolée du bois mais à tout un ensemble de corps d'origines diverses, tant végétales qu'animales, qui ont en commun la formule brute $(C^6H^{10}O^5)^n$ et des propriétés chimiques extrêmement voisines.

On peut définir succinctement, les celluloses comme étant des substances ayant la composition $(C^6H^{10}O^5)^n$, insolubles dans l'eau et les solvants organiques, solubles dans les solutions ammoniacales d'hydroxyde de cuivre, non distillables et possédant un diagramme de diffraction de rayons X identique pour toutes les celluloses. Le problème de savoir s'il existe en définitive une ou plusieurs celluloses est loin d'être résolu. Certains voient dans la cellulose un « groupe chimique » dont les individus ne diffèrent que par la valeur de l'exposant n de leur formule brute et par leur état physique. D'autres considèrent que les différences entre celluloses proviennent d'une purification incomplète.

L'étude des propriétés physiques et chimiques de la cellulose ne saurait trouver place dans cet ouvrage. Nous nous contenterons après avoir exposé les procédés d'extraction de la cellulose du bois, de rappeler l'essentiel de nos connaissances sur la cellulose de coton, qui est considérée comme la forme la plus pure. Nous comparerons ensuite la cellulose de bois à la cellulose de coton, et pour terminer nous envisagerons les rapports de la cellulose avec les autres constituants du bois. Pour de plus amples compléments sur la chimie de la cellulose nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de MM. Battegay et Denivelle (5) et à l'article « Cellulose » de MM. Duclaux et Champetier (6), dans le *Traité de Chimie Organique* de Grignard, Dupont et Locquin.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Extraction de la cellulose de bois. — Nous n'insisterons pas ici sur les procédés d'extraction de la cellulose du bois qui ont tous pour principe la mise en solution des matières incrustantes, laissant comme résidu la cellulose plus ou moins pure. D'un point de vue, exclusivement pratique, nous pouvons classer ces procédés d'extraction en procédés industriels et procédés de laboratoire.

Pour les procédés industriels nous renvoyons le lecteur à la cinquième partie de cet ouvrage. Quant aux procédés uniquement de laboratoire ils utilisent les méthodes employées pour le dosage de la cellulose, celles-ci seront traitées dans la quatrième partie de ce livre.

Résumé de nos connaissances sur la cellulose de coton. — La cellulose de coton est un solide blanc, se décomposant sous l'action de la chaleur sans fondre ni distiller. Elle est insoluble dans les solvants usuels, mais se dissout dans les solutions ammoniacales d'hydroxyde cuivrique, dite liqueur de Schweizer. On peut la régénérer de cette solution par addition d'un acide ou de solutions concentrées de sels alcalins. Mais cette cellulose précipitée de sa solution ne présente pas le même diagramme de diffraction de rayons X que la cellulose initiale.

Les solutions de cellulose dans la liqueur de Schweizer sont lévogyres. L'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière varie d'une manière complexe avec les concentrations en cellulose et en cuivre.

La formule brute de la cellulose est $(C^6H^{10}O^5)^n$. L'obtention d'un dérivé triméthylique $[C^6H^7O^2(OCH^3)^3]^n$ et d'un triacétate $[C^6H^7O^2(CH^3CO^2)^3]^n$ montre que pour chaque groupe de six atomes de carbone il existe trois hydroxyles alcooliques.

Sous l'action des acides concentrés la cellulose s'hydrolyse et se transforme quantitativement en glucose, suivant la réaction :

$$(C^6H^{10}O^5)^n + nH^2O \rightarrow nC^6H^{12}O^6.$$

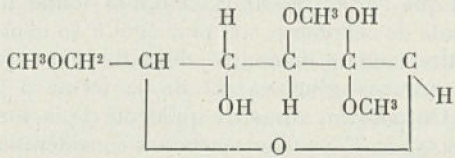
Cette réaction a été étudiée industriellement pour préparer, soit du glucose, soit de l'alcool par fermentation de ce dernier, à partir de la cellulose de bois. La question sera traitée dans la cinquième partie de cet ouvrage.

L'hydrolyse de la cellulose en glucose se fait par divers stades intermédiaires dont quelques-uns ont pu être isolés. Ce sont : des

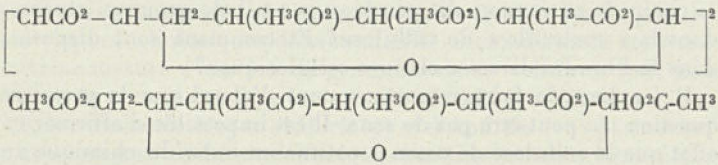
IRIS - LILLIAD - Université Lille

dextrines, un cellohexose $C^{36}H^{62}O^{31}$, un cellotétrose $C^{24}H^{42}O^{21}$, un cellotriose $C^{18}H^{32}O^{16}$, du cellobiose $C^{12}H^{22}O^{11}$.

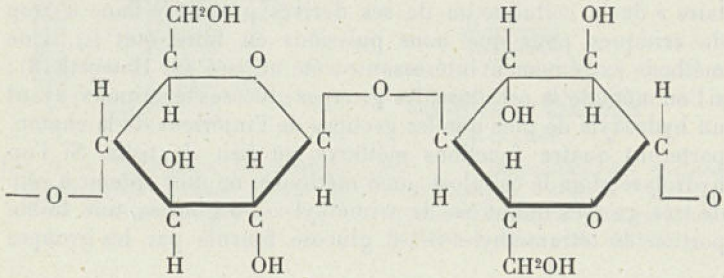
Si l'hydrolyse est précédée d'une méthylation complète de la cellulose, le produit obtenu est du triméthyl-2-3-6 glucose :



Un autre mode de dégradation qui a fourni des résultats très importants est l'acétolyse de la cellulose. Il consiste à traiter la cellulose par un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique à une température au plus égale à 30°. On obtient par ce procédé un mélange d'octo-acétate de cellobiose et de penta-acétate de glucose :



Tous ces résultats peuvent s'expliquer en admettant que la cellulose est formée d'un enchaînement de molécules de glucose avec élimination d'une molécule d'eau pour deux de glucose. Les positions respectives des deux molécules de glucose étant telles que l'ensemble ait le squelette du cellobiose. La cellulose peut alors être comparée à une chaîne dont le maillon aurait la structure suivante :



IRIS - LILLIAD - Université Lille

Une telle structure rend compte des données chimiques que nous venons de rappeler succinctement, mais elle ne saurait être considérée comme définitivement établie, car elle soulève encore quelques difficultés dont les principales sont :

1° Le fait que l'acétolyse de la cellulose donne un rendement en octo-acétate de cellobiose, au plus égal à 40 o/o. On ne peut donc admettre comme démontré définitivement que la liaison entre deux groupes glucoses est de la forme β (squelette du cellobiose). On pourrait admettre qu'à côté de la forme β coexistent d'autres types. Cependant certaines considérations semblent permettre de rejeter cette dernière hypothèse.

2° On peut se demander si les groupes glucoses de la chaîne cellulosique existent sous la forme pyranique ou sous la forme furanique. On admet en général aujourd'hui la forme gluco-pyranose qui est la plus stable.

Une fois admise la structure de la chaîne cellulosique, plusieurs problèmes restent encore à résoudre. Quelle est la longueur de la chaîne? Autrement dit combien y a-t-il de groupes glucoses dans la « molécule » de cellulose? Et comment sont disposées dans la fibre les diverses chaînes cellulosiques?

Il y a lieu de faire remarquer tout d'abord que la première question n'a peut-être pas de sens. Il est impossible d'affirmer en effet que la cellulose de coton constitue un individu chimique au sens où nous l'entendons habituellement. Selon Staudinger (7) les chaînes de groupes glucoses seraient de longueur variable. La cellulose serait un mélange de « polymères homologues » dont la quasi-identité de leurs propriétés empêcherait la séparation. Mais si l'on ne peut définir une longueur de la chaîne cellulosique, il est néanmoins sensé d'essayer de déterminer une longueur moyenne de cette chaîne. Cette détermination a été tentée de plusieurs manières. Les déterminations de la « masse moléculaire » de la cellulose ou de ses dérivés prêtent le flanc à trop de critiques pour que nous puissions en faire état ici. Une méthode extrêmement intéressante a été utilisée par Haworth (8) ; si l'on méthyle la cellulose, les groupes glucoses terminaux, ayant un hydroxyle de plus que les groupes de l'intérieur de la chaîne, porteront quatre fonctions méthoxy au lieu de trois. Si l'on hydrolyse alors la cellulose ainsi méthylée, on doit obtenir à côté de très grosses quantités de triméthyl-2-3-6 glucose, une faible portion de tétraméthyl-2-3-4-6 glucose fournie par les groupes

IRIS - LILLIAD - Université Lille

glucoses terminaux. L'expérience montre que la proportion de dérivé tétraméthylé dans les produits d'hydrolyse est de l'ordre de 0,6 o/o. Ce qui conduit, par un calcul facile, à admettre pour la chaîne cellulosique une longueur moyenne de 100 à 200 groupes glucoses. Nous nous devons de mentionner que ces résultats ont été contestés.

Le second problème auquel nous faisons allusion plus haut se pose, du fait que les fibres de cellulose fournissent un diagramme de diffraction des rayons X qui ne peut s'expliquer que par une disposition régulière des chaînes cellulosiques tout au moins dans un certain domaine. L'ensemble des chaînes cellulosiques ainsi régulièrement disposées constituerait l'analogue d'un cristal où les atomes occupent des positions déterminées les uns par rapport aux autres. On donne à cet ensemble de chaînes cellulosiques, le nom de « micelles ». Il n'y a aucune raison de penser que les micelles soient de même grandeur.

Le diagramme de diffraction des rayons X par la cellulose permet dans une certaine mesure de déterminer l'arrangement des chaînes cellulosiques dans la micelle. Nous disons « dans une certaine mesure » car les diagrammes de la cellulose sont loin d'avoir la netteté des diagrammes de véritables cristaux.

Les travaux de Meyer et Mark (9) et d'Andress (10) permettent d'assigner aux chaînes cellulosiques les dispositions schématisées dans les dessins ci-dessous, où le groupe cellobiose est représenté par un rectangle.

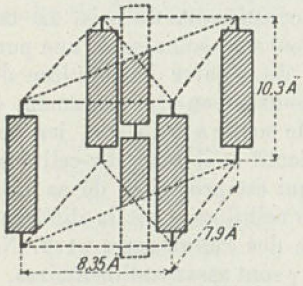


FIG. 6. — Disposition des chaînes cellulosiques d'après Mark et Meyer (vue perspective).

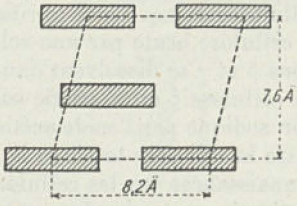


FIG. 7. — Disposition des chaînes cellulosiques d'après Andress (projection sur un plan perpendiculaire à l'axe des chaînes).

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Nota. — Pour plus de clarté dans le dessin, les rectangles représentant les groupes cellobiose n'ont pas une surface proportionnelle à l'encombrement de ces groupes.

Mais il ne faut pas se dissimuler que la question est loin d'être encore résolue et que le schéma de Meyer et Mark présente quelques inconvénients et d'autres schémas ont été proposés qui sont loin d'être sans valeur.

En résumé les idées actuelles sur la cellulose sont les suivantes :

1° La cellulose est formée par l'enchaînement de groupes glucose, unis entre eux par un atome d'oxygène, avec élimination d'une molécule d'eau pour deux de glucose. L'ensemble de deux groupes glucose consécutifs possédant le squelette du cellobiose. Le nombre de groupes glucose dans une chaîne est sans doute variable et se situe entre 100 et 200.

2° Les chaînes de groupe glucose sont réunies à leur tour en nombre variable (aux alentours de 50) et sont disposées régulièrement les unes par rapport aux autres. Nos connaissances sur l'arrangement régulier des chaînes cellulosiques quoique très avancées ne sont pas encore définitives. La nature des forces qui unissent les chaînes cellulosiques d'un groupe, ou micelle, est encore controversée.

Comparaison de la cellulose de bois avec la cellulose de coton. — Ainsi que nous l'avons dit rapidement la cellulose de bois est obtenue comme résidu de l'attaque du bois par des réactifs variés, qui éliminent les autres constituants du bois. La cellulose ainsi obtenue doit généralement être soumise à une purification ultérieure qui a pour but de séparer l'α-cellulose des celluloses β et γ. Cette purification consiste en un traitement de la cellulose brute par une solution de soude à 17,5 o/o, les portions β et γ se dissolvent dans ce réactif et il reste l'α-cellulose. La cellulose β est la partie soluble qui est précipitée de sa solution sodique par l'acide acétique. La cellulose γ est la différence entre la cellulose totale et la somme des celluloses α et β. Nos connaissances sur les celluloses β et γ sont assez rudimentaires, la distinction entre les deux est même assez précaire et il est rien moins que certain qu'aucune des deux constitue un groupe chimique défini. Néanmoins la connaissance de la teneur en β et γ-cellulose d'une cellulose de bois est un indice technique d'une

IRIS - LILLIAD - Université Lille

grande valeur, mais il est aventureux, pour ne pas dire plus, d'y voir autre chose. Certaines expériences semblent montrer que les β et γ-celluloses se forment aux dépens de l'α sous l'action de certains agents chimiques.

Nous sommes plus avancés en ce qui concerne l'α-cellulose qui est extrêmement voisine sinon identique à la cellulose de coton. Disons tout d'abord que les celluloses α extraites de bois différents sont identiques, les propriétés chimiques sont les mêmes quel que soit le bois et quel que soit son âge, même la cellulose extraite des bois fossiles est identique à la cellulose des bois actuels.

Les arguments en faveur d'une identité de structure entre la cellulose α du bois et la cellulose de coton sont les suivants :

1° La cellulose de bois donne les mêmes angles de diffraction de rayons X que la cellulose de coton (11).

2° Pour des concentrations égales en cellulose et en cuivre les solutions de cellulose de bois et de cellulose de coton dans la liqueur de Schweizer, donnent les mêmes angles de rotation du plan de polarisation de la lumière (12).

3° Par hydrolyse la cellulose de bois fournit quantitativement du *d*-glucose et la vitesse d'hydrolyse est sensiblement la même que celle de la cellulose de coton (13).

4° Par acétolyse la cellulose de bois fournit de l'octo-acétate de cellobiose. Le rendement est très voisin, quoique légèrement inférieur, à celui donné par la cellulose de coton. Voici d'après Wise et Russel (14) les résultats fournis par les celluloses extraites de différents bois :

Bois qui a fourni la cellulose α	*Rendement en octo-acétate de cellobiose*
Pinus lambertiana	25,8 o/o
Pinus palustris	33,0 »
Picea rubens	27,4 »
Funiperus virginiana	26,9 »
Fagus americana	32,9 »
Tsuga canadensis.	24,7 »
Acer saccharum	29,2 »
Quercus alba	25,7 »
Coton	35,4 »

IRIS - LILLIAD - Université Lille

5° Les dérivés nitrés, acétylés ou méthylés de la cellulose du bois sont pratiquement identiques aux dérivés correspondants de la cellulose de coton. Les rendements sont sensiblement les mêmes.

Un ensemble d'arguments aussi péremptoires pourrait paraître suffisant pour asseoir d'une manière définitive l'idée de l'identité des celluloses α de bois et de coton. Mais il existe certains faits paraissant en contradiction avec cette idée. Ce sont :

1° Le fait que l'on peut obtenir par hydrolyse de la cellulose α de conifères, même soigneusement purifiée, de petites quantités de mannose (15). Par ébullition avec l'acide chlorhydrique la cellulose α fournit de petites quantités de furfurol ou de substances voisines.

2° La fraction que nous avons appelée cellulose γ n'existe que dans la cellulose de bois et non dans celle de coton.

D'autres faits ont été également invoqués mais ils ne nous paraissent pas devoir retenir notre attention (16, 17).

Eliminons tout de suite le deuxième argument par cette remarque pertinente extraite de l'excellent ouvrage de Hawley et Wise (1) : « Le terme γ-cellulose s'applique à une fraction, d'identité très incertaine, obtenue par un procédé analytique convenable mais arbitraire, qui n'a jamais été en corrélation avec les problèmes sur la constitution de la cellulose ». Rappelons que certains indices semblent faire penser que la γ-cellulose (comme d'ailleurs la β) serait un produit de dégradation de l'α-cellulose.

La production de mannose, même en très faible quantité, à partir de la cellulose de bois est un fait extrêmement gênant, de même que l'obtention de furfurol par ébullition avec l'acide chlorhydrique. L'idée de l'identité des celluloses de bois et de coton est d'autre part difficile à abandonner et les faits gênants peuvent s'expliquer. Soit en considérant que les méthodes de purification de la cellulose sont loin d'avoir toute la rigueur désirable, et qu'il n'y a rien d'impossible à ce que de petites quantités de polysaccharides soient si intimement mêlées (peut-être même sous forme de solutions solides) à la cellulose que les procédés de purification soient impuissants à les éliminer.

Hawley et Wise (1) proposent, d'un autre côté, l'hypothèse suivante : dans l'agrégat de cellulose de bois purifiée, existeraient à côté de micelles de cellulose identiques à celles du coton, des micelles d'une structure analogue mais dans lesquelles l'unité

IRIS - LILLIAD - Université Lille

élémentaire ne serait pas le groupe glucose, mais des groupes mannose ou d'autres oses. A notre connaissance cette hypothèse n'a pas encore reçu de justification expérimentale.

Rapports de la cellulose avec les autres constituants du bois. — Le problème de savoir si la cellulose est dans le bois simplement juxtaposée aux autres constituants ou si elle est combinée avec certains d'entre eux, n'est pas encore résolu. Des preuves de composés de la cellulose, avec les polysaccharides, les pectines et la lignine ont été apportées, elles sont loin d'être absolument convaincantes. Nous en reparlerons à propos de chaque constituant du bois.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE II

LA LIGNINE

Le problème de la lignine intéresse à la fois la science pure et l'industrie. La connaissance de la structure d'une substance aussi répandue dans le monde végétal est une question d'un haut intérêt scientifique, il s'y ajoute encore le fait que la lignine est sans doute le précurseur le plus important de la houille. Industriellement l'utilisation des sous-produits de la pâte à papier qui représentent annuellement quelques millions de tonnes, ne nous paraît devoir être résolue que grâce à une connaissance approfondie de la lignine.

Nous avons volontairement laissé de côté un assez grand nombre de travaux, tant expérimentaux que spéculatifs, sur la lignine. Il fut un temps où l'obscurité de la question était telle qu'aucune donnée ne pouvait être négligée. Il n'en est plus tout à fait de même aujourd'hui, et un grand pas vers la clarté sera fait en laissant glisser doucement vers un oubli déférent mais définitif une bonne partie de la littérature concernant la lignine. Le lecteur ne s'étonnera donc pas de ne pas retrouver ici les formules développées, aussi variées que spectaculaires, que des imaginations ingénieuses et téméraires s'étaient plu à assigner à la lignine pour, selon l'expression de Hawley et Wise, « relier entre elles un nombre considérable de lacunes expérimentales ».

Définition. — Une définition claire et précise du mot lignine [1] n'est encore qu'un espoir. On peut, en attendant mieux, dire que ce terme désigne l'ensemble des constituants organiques, non polysaccharidiques de la paroi cellulaire, qui participent pour une grande part à la solidité de cette paroi, mais il ne faut pas se dissimuler le nombre d'objections que soulève

[1] Ce mot est dû à Schulze. Certains auteurs disent lignol ou lignone. Le mot ne change rien à la chose.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

cette définition. D'une manière plus expérimentale, nous pouvons dire : différents moyens permettent d'extraire, à raison de 20 à 30 o/o, du bois (et d'autres végétaux) des substances non polysaccharidiques, dont la nature varie avec le moyen d'extraction mais qui sont cependant chimiquement voisines. On admet que ces substances sont des produits de transformation d'un ou de plusieurs constituants du bois, désignés sous le terme collectif de lignine. Le terme de « lignine d'extraction » s'applique aux produits isolés du bois. Cependant certains auteurs nomment lignine les substances extraites et donnent le nom de « lignine originelle » ou de « proto-lignine » au produit précurseur. Afin d'éviter toute confusion nous adopterons ici les mots de lignine originelle et de lignine d'extraction, le terme de lignine seul désignant l'ensemble. Nous pensons donner une idée de la difficulté de préciser le terme lignine en mentionnant le fait qu'un chercheur a pu récemment, à la suite d'un travail expérimental d'ailleurs intéressant, soumettre sérieusement l'idée de la non-existence de la lignine originelle.

Le bois donne lieu à un grand nombre de réactions colorées dont certaines ont été longtemps tenues comme caractéristiques de la lignine. La plupart de ces réactions ont lieu, en présence d'acide chlorhydrique, avec des phénols, des indols et des amines aromatiques. Dans le tableau suivant nous en avons rassemblé quelques-unes, le lecteur trouvera d'autres détails dans l'ouvrage de Hawley et Wise (1) et dans l'article de G. Dupont (3).

Réactif	*Coloration*
Phénol	Vert-bleu
Phloroglucine. . .	Rouge
Résorcine	Violet
Indol	Rouge cerise
Pyrrol	Rouge
Aniline.	Jaune
Naphtylamine. . .	Rouge

Le fait que grand nombre de lignines d'extraction ne donnent pas les brillantes réactions colorées du bois alors que des substances, surtout des aldéhydes, non apparentées à la lignine les donnent, avait notamment à la suite des travaux de Crooker jeté un grand discrédit sur lesdites réactions. Le plus grand nombre des

IRIS - LILLIAD - Université Lille

chercheurs rendait responsable de ces colorations une très faible fraction du bois, non identifiée et sans rapport avec la lignine, et cette idée est encore très répandue aujourd'hui. Cependant, Brauns (36) a pu extraire du bois au moyen d'alcool froid et sans addition d'aucun réactif, une faible quantité d'une lignine qu'il appelle « originelle » et qui présente les réactions colorées du bois avec la phloroglucine et le phénol et d'autres exemples existent de lignine d'extraction agissant de la même manière (37).

Si donc il reste certain qu'aucune des réactions colorées données par le bois n'est spécifique de la lignine, il n'est pas sûr que la lignine n'en soit pas réellement responsable. Néanmoins une définition ne saurait être fondée sur des réactions aussi discutées.

Procédés d'extraction.

Un grand nombre de procédés permettent d'isoler la lignine des autres constituants du bois, mais il n'a jamais pu être démontré définitivement que les produits ainsi isolés fussent identiques à la lignine originellement présente dans le bois. Il existe même des preuves du contraire. Il ne s'agit donc pas d'une extraction proprement dite mais de l'obtention d'un produit de transformation de la lignine originelle. Les méthodes permettant d'obtenir des « lignines d'extraction » sont avant tout des procédés pour séparer la lignine de la portion polysaccharidique du bois. Il convient donc avant d'entreprendre l'extraction proprement dite, d'éliminer les constituants particuliers du bois : tannins, résines, cires et gommes. Cette élimination ne peut se faire avec toute la rigueur désirable que si le bois est préalablement réduit en poudre fine. Cette pulvérisation a d'autre part l'avantage de permettre une attaque plus rapide et plus complète du bois par les réactifs d'extraction de la lignine.

Une fois le bois réduit en poudre fine, l'élimination des constituants particuliers s'effectue au moyen de solvants variés. Une méthode recommandable consiste à utiliser successivement le mélange alcool-benzène (1/1), l'alcool seul et l'eau. Beaucoup de chercheurs se contentent de cette purification mais d'autres vont plus loin. Friedrich et Diwald (38), Dorée et B. Wright (39) ainsi que d'autres auteurs soumettent la farine de bois à une macéra-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

tion de 36 heures dans 50 fois son poids de soude à 5 o/o. La macération est répétée quatre fois. Selon King et Hibbert (40), ce procédé ne serait pas à recommander. Freudenberg et ses collaborateurs (41), éliminent les pentosanes par une ébullition préalable du bois avec de l'acide sulfurique à 0,1 et 1 o/o.

Les procédés d'extraction de la lignine peuvent être classés en deux groupes :

1° Procédés solubilisant la partie polysaccharidique du bois et laissant la liguine comme résidu.

2° Procédés solubilisant la lignine.

Procédés du premier groupe.

Ces procédés utilisent soit l'hydrolyse des polysaccharides du bois par un acide fort, ce qui les rend solubles dans l'eau, soit la dissolution de la cellulose dans la liqueur de Schweizer. Ce premier groupe comprend trois procédés principaux :

Méthode sulfurique. — On utilise de 10 à 50 parties d'acide sulfurique à des concentrations variant entre 64 et 72 o/o (42). L'attaque est plus ou moins rapide suivant la concentration de l'acide. Par filtration on sépare la lignine. La lignine obtenue de cette manière et nommée lignine sulfurique, est souillée de diverses impuretés. Tout d'abord elle retient un peu d'acide sulfurique, qui peut selon Klason (43) être éliminé par ébullition avec de l'acide chlorhydrique 0,1 N. Elle contient aussi des pentosanes (44) et des produits de polymérisation des hydrates de carbone (43-45). Cependant selon Harris, Sherrard et Mitchell (46) la lignine sulfurique pourrait moyennant certaines précautions être obtenue particulièrement pure.

La méthode sulfurique est un peu délaissée pour l'extraction proprement dite, mais est le procédé de dosage le plus employé.

Méthode chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique ordinaire n'ayant qu'une action assez lente sur le bois, on utilise l'acide fumant (à 40-42 o/o). Après hydrolyse des polysaccharides, la lignine est séparée par filtration. Cette méthode a été largement utilisée. Le lecteur trouvera les détails du mode opératoire dans des articles de Willstätter et Zechmeister (47) ainsi que de Häg-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

glund (48) [1]. La lignine obtenue par ce procédé est appelée soit lignine chlorhydrique, soit lignine de Willstätter.

Des variantes ont été apportées à cette méthode. Krull (50) utilise l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la sciure humide et König et Rump (51) traitent la farine de bois par 100 fois son poids d'acide chlorhydrique à 1 o/o, sous 6 atmosphères.

C'est une idée très répandue que la lignine de Willstätter est un produit de dégradation avancée de la lignine originelle. En particulier on considère que le traitement chlorhydrique enlève une bonne partie des groupements méthoxyles présents dans le bois (45, 52, 46) mais si l'on tient compte du fait que la lignine de Willstätter contient selon Brauns et Hibbert (49) de 8 à 10 o/o de substances étrangères à la lignine, on arrive à une teneur en méthoxyles tout à fait normale.

Méthode de Freudenberg. — Elle utilise la dissolution de la cellulose dans la liqueur de Schweizer, ce qui nécessite, d'éliminer, au préalable, du bois les constituants autres que la lignine et la cellulose. Le lecteur trouvera les détails de la méthode dans divers articles de Freudenberg et de ses collaborateurs (41, 53). La méthode de Freudenberg ne peut être taxée de brutale et l'on s'attendrait à obtenir ainsi une lignine d'extraction (dite lignine de Freudenberg) particulièrement riche en groupement méthoxyle. Or elle n'en contient que 16 o/o (sapin finlandais). Cette faible teneur a été expliquée par la présence dans la lignine de Freudenberg d'un groupement méthylène dioxy qui disparaîtrait dans les lignines extraites par des procédés violents (54). Ceci a été contesté et la question n'est pas résolue de savoir si la faible teneur de la lignine en méthoxyle est due à sa parenté plus étroite avec la lignine originelle (41, 36) ou à des impuretés (55).

Procédés du deuxième groupe.

Les procédés de ce groupe ont pour principe la mise en solution de la lignine qui, par filtration, est ainsi séparée des constituants polysaccharidiques du bois. La lignine est ensuite précipitée de sa solution par un réactif convenable.

[1] Voir aussi Brauns et Hibbert (49).

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Lignines alcooliques. — En présence de petites quantités d'acide chlorhydrique la lignine se dissout dans les alcools et le glycol. On la précipite de sa solution par addition d'eau ou d'éther. La méthode semble avoir été utilisée pour la première fois par Grüss (56), puis elle fut précisée par Friedrich et Diwald (38) : après un traitement préalable, le bois est mis à bouillir avec de l'alcool contenant un peu d'acide chlorhydrique. La solution alcoolique filtrée est concentrée et la lignine précipitée. Le lecteur trouvera les détails opératoires aux références citées et dans des articles plus récents de Hibbert (40, 73).

Les premiers expérimentateurs utilisèrent l'alcool éthylique, puis d'autres alcools : méthylique, amylique, benzylique furent employés, ainsi que le glycol et son éther monométhylique (58, 59, 60, 61, 62).

Les lignines obtenues par cette méthode sont en général assez claires, on leur attribuait autrefois une parenté plus étroite avec la lignine originelle que celle des autres lignines d'extraction, ce pourquoi on a appelé lignine primaire, la substance obtenue par le procédé de Friedrich et Diwald (38). Cette dénomination est à rejeter et il vaut mieux lui substituer celles d'*éthanol-lignine*, *méthanol-lignine*, *glycol-lignine*, etc., infiniment plus correctes.

Au cours du traitement du bois par un alcool chlorhydrique, une partie seulement de la lignine est solubilisée, et cette portion se subdivise en deux : 1° une insoluble dans l'eau qui est la lignine d'extraction proprement dite et qui représente 30 o/o de la lignine totale pour les bois durs et 15 o/o pour les bois tendres (61); 2° une fraction soluble dans l'eau, d'importance variable et composée de produits de dégradation de la lignine (57). Nous reviendrons tout à l'heure sur cette deuxième fraction dont l'existence augmente l'intérêt de l'extraction par l'alcool chlorhydrique en montrant que ce procédé de préparation est aussi une méthode de dégradation relativement douce de la lignine.

Alcali-lignines. — Sous l'action des lessives alcalines à 130° la partie lignique du bois entre en solution, tandis que la cellulose n'est que peu ou pas attaquée. C'est le principe du procédé à la soude des fabrications de pâte à papier. Les solutions de lignine dans la soude sont très colorées, d'où le nom de « liqueurs noires » qui leur a été donné. Par acidification des liqueurs

IRIS - LILLIAD - Université Lille

noires on précipite la lignine, dénommée *alcali-lignine*. Les propriétés des alcali-lignines varient beaucoup avec les modes opératoires pour lesquels nous renvoyons le lecteur aux travaux de Hägglund (64), Bechmann, Liesche et Lehmann (65), Holmberg et Wintzel (66), Powel et Whittaker (67), Doree et Wright (39). Le rendement est bon et il n'y a qu'une faible partie de la lignine qui reste en solution après acidification de la liqueur noire.

Acides lignine-sulfoniques. — La lignine originelle se combine à l'acide sulfureux et aux bisulfites alcalins et alcalino-terreux pour donner des acides dits *lignine* ou *ligno-sulfoniques* dont les sels sont solubles dans l'eau. C'est le principe du procédé bien connu de préparation des pâtes à papier sulfitiques. On emploie industriellement le bisulfite de chaux à une teneur de 2,5 o/o avec 1,3 à 1,8 d'anhydride sulfureux libre. La cuisson s'opère aux environs de 130° et dure une douzaine d'heures. Après filtration les acides lignine-sulfoniques sont séparés des autres constituants de la liqueur. Cette séparation peut s'effectuer : *a*) par précipitation par un acide fort, suivie d'une purification (68, 69, 70 et 71) ; *b*) par relargage au chlorure de sodium (72) ; *c*) par dialyse (70).

Des variantes ont été apportées au procédé sulfitique, dans le détail desquelles nous ne pouvons entrer (voir 73, 74).

Phénol-lignine. — Bühler (63) a indiqué que l'on pouvait séparer la lignine de la cellulose par action du phénol. Le procédé a été utilisé d'abord par Kolb et Schœller (75) puis par de nombreux autres expérimentateurs. En présence de 0,3 o/o d'acide chlorhydrique et à 90° la lignine se combine au phénol et se dissout dans un excès de ce produit. Par filtration on sépare la cellulose et l'entraînement du phénol à la vapeur d'eau laisse un résidu de *phénol-lignine*.

Procédés d'extraction divers.

Nous signalons ici diverses méthodes d'extraction moins généralement utilisées. Le procédé d'extraction au chlore de Cross et Bevan n'est qu'un moyen de dosage de la cellulose, mais la chloruration de la lignine a été utilisée pour son extraction (76).

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Les acides formique, acétique, thioglycolique et le bromure d'acétyle ont été employés comme réactifs-solvants de la lignine (77, 78, 37, 79). Certains auteurs tels que Klason (80, 81) et Brauns (36) ont extrait de faibles portions de lignine simplement par dissolution dans l'eau ou l'alcool.

Critique des procédés d'extraction. — Il est assurément assez difficile de faire un choix parmi les nombreuses méthodes proposées pour l'extraction de la lignine. Chaque procédé a des inconvénients assez graves. Les lignines sulfuriques et chlorhydriques sont, d'après une opinion assez générale, souillées d'une assez grande quantité d'hydrates de carbone polymérisés et il semble en être de même de la lignine de Freudenberg. Les méthodes d'extraction par les alcools en présence d'acide chlorhydrique ont le tort de laisser une forte portion de la lignine dans le bois. Les alcali-lignines sont souillés d'hydrates de carbone et ont certainement subi une oxydation assez avancée. L'introduction de radicaux SO^3H ou C^6H^5OH dans les acides ligno-sulfoniques et les phénol-lignines ne semble pas *a priori* faite pour simplifier l'étude de la structure des substances obtenues.

Dans un problème aussi complexe que celui de la lignine, dont la question la plus préoccupante est celle de la pureté du produit de départ, on doit, à notre avis, se laisser guider pour le choix d'une méthode d'extraction par la facilité de purification de la lignine extraite. Avec ce critérium les meilleurs procédés seraient ceux au phénol, aux alcools, à l'acide thioglycolique et peut-être, mais avec des réserves, la méthode à l'acide sulfurique (46).

Propriétés et constitutions des lignines.

Propriétés générales. — Les lignines d'extraction se présentent sous forme de poudres amorphes dont la couleur varie du blanc crème au brun foncé. Sous l'action de la chaleur elles se décomposent sans fondre. Leur solubilité dans les solvants organiques varie avec le procédé d'extraction, voici d'après G. Dupont (3) les solubilités de trois catégories de lignine :

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Solvants	*Lignine de Willstätter*	*Alcali lignine*	*Phénol-lignine*
Alcali froid	insoluble	soluble	soluble
Acide acétique . . .	insoluble	insoluble	
Alcool	insoluble	partiellement soluble	soluble
Acétone.	partiellement soluble	soluble	soluble
Éther	insoluble	insoluble	insoluble
Benzine, ligroïne . .	insoluble	insoluble	insoluble
Phénol.	partiellement soluble	soluble	soluble

La plupart des lignines sont solubles dans les alcools méthylique ou éthylique et toutes sauf les lignines extraites par les acides minéraux sont solubles dans le dioxane.

La composition centésimale des lignines est assez variable comme on peut s'y attendre. Le lecteur trouvera dans différents ouvrages des tableaux de chiffres, nous ne les reproduisons pas ici pensant que les lignines qui ont fait l'objet de ces déterminations étaient sans doute loin de pouvoir être considérées comme contenant exclusivement de la lignine. A titre d'indication disons que la teneur en carbone des lignines d'extraction oscille autour de 65 o/o et la proportion d'hydrogène autour de 5 o/o (Nous parlons naturellement ici des lignines qui ne sont pas combinées avec le réactif d'extraction).

La masse moléculaire des lignines est assurément assez grande mais c'est à peu près tout ce que nous savons. Des tentatives pour la déterminer ont été faites mais les résultats sont peu convaincants, une des plus récentes attribue à la lignine une masse moléculaire voisine de 4.000 (82), les dimensions de la molécule étant : $3 \times 16 \times 100$ Å.

Fonctions chimiques des lignines. — Nous ne parlerons ici que des fonctions chimiques qui ne paraissent pas, *a priori*, avoir été introduites par le réactif d'extraction, comme ce serait le cas par exemple pour le groupement — SO^3H des acides lignosulfoniques.

La fonction éther-oxyde méthylique a été rapidement reconnue comme existant dans les lignines et la teneur en groupements

IRIS - LILLIAD - Université Lille

méthoxyles est, avec la composition centésimale, une donnée numérique primordiale. On la détermine par la méthode classique de Zeisel (90). Les chiffres obtenus varient avec la nature de la lignine et aussi avec l'expérimentateur. Voici quelques ordres de grandeur pour les lignines de sapin :

Lignines isolées par les acides minéraux. .	14,5 à 17 o/o OCH^3
Lignine de Freudenberg	16 o/o
Méthanol-lignine	21,6 o/o
Glycol-lignine	16,5 à 16,9 o/o
Phénol-lignine (insoluble dans l'éther). .	10 à 11 o/o
Lignine de Brauns (36)	14,8 o/o

Il est possible de déterminer à la fois la teneur en lignine et en méthoxyles du bois et par suite de calculer la proportion de méthoxyles contenue dans la lignine originelle. La difficulté réside dans la question de savoir si tous les OCH^3 du bois doivent être comptés comme appartenant à la lignine ou non. Avec la première hypothèse on arrive à une teneur de 17,5 o/o d'OCH^3 (pour la lignine originelle de sapin) (49, 36), tandis que si l'on admet que 0,56 o/o sur un total de 4,6 o/o de groupements méthoxyles du sapin sont attribuables aux hydrates de carbone, on obtient le chiffre de 14,8 o/o (91).

Les lignines de bois durs contiennent plus de méthoxyles que les lignines de bois tendres, une lignine sulfurique d'érable contenait 21,5 o/o d'OCH^3 (46, 61). On peut constater que le rapport des teneurs des bois tendres (17,5 o/o) à celle des bois durs (21,5 o/o) est sensiblement égal à 5/6 (cf. 61).

L'existence de groupements hydroxyles dans les lignines d'extraction est aussi indiscutable que celle des fonctions méthoxyles. Il est aisé en effet d'obtenir des dérivés acétylés, benzoylés et méthylés par les méthodes habituelles. Le problème est de savoir combien il existe de ces groupements OH et quelle est leur nature. La proportion de groupes hydroxyles contenus dans une lignine s'obtient en acétylant ou en méthylant à refus et en dosant les radicaux ainsi introduits. Powell et Whittaker (92) ont appliqué cette méthode à toute une série d'alcali-lignines provenant de bois divers, leurs résultats analytiques s'expriment en disant que dans tous les cas la somme des groupes méthoxyles et des hydroxyles est égale à 9. Les résultats de Powell et Whit-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

taker ne paraissent pas devoir être retenus d'une part parce que l'homogénéité des substances étudiées est douteuse et d'autre part parce que nous savons maintenant que les lignines de bois durs et de bois tendres diffèrent certainement par la somme de leurs groupes méthoxyles et hydroxyles. Mais ces chercheurs ont ouvert une voie qui paraît riche en promesses. Brauns et Hibbert (49) ont étudié par une méthode analogue diverses lignines extraites du sapin par des procédés différents. Ils ont trouvé que les lignines de Willstätter et de Freudenberg contenaient un groupe OH pour chaque fonction OCH^3, tandis que pour les phénol et méthanol-lignines il y avait seulement 4OH pour $5OCH^3$. Un résultat analogue a été obtenu par Harris (61) qui indique pour les lignines isolées au moyen de l'acide sulfurique un OH pour chaque OCH^3 dans les bois tendres et 4OH pour $6OCH^3$ dans les bois durs. Sur une lignine extraite par le procédé de Suida et Titsch, Steeves et Hibbert (83) obtiennent 16,8 o/o OCH^3 et 22,9 o/o CH^3CO — ce qui donne le rapport de $1OCH^3$ pour $1CH^3CO$ — (exactement 71 pour 72).

Il plane cependant un doute sur la validité de ces déterminations. Hibbert et ses collaborateurs (52) ont cru pouvoir affirmer que d'une part tous les groupes OH n'étaient pas méthylés par des traitements aux alcalis et au sulfate de méthyle et que d'autre part l'action des alcalis augmentait la quantité d'hydrogène actif. Toutefois la détermination des oxhydriles non méthylés ou produits par l'action des alcalis a été faite par mesure du gaz dégagé par action sur un organo-magnésien (méthode de Zerevitinoff) et Hibbert et ses collaborateurs (84) ont montré que cette méthode appliquée à la lignine était sujette à caution.

On peut envisager *a priori* pour ces groupements hydroxyles quatre natures possibles, à savoir : alcoolique, phénolique, acide et énolique. L'action du diazométhane permet dans une certaine mesure de distinguer entre les OH alcooliques et les autres, car le diazométhane n'agit pas en général sur les alcools [1]. Les diverses lignines isolées par Brauns et Hibbert donnent les résultats suivants : les lignines de Willstätter et de Freudenberg ont deux hydroxyles méthylables par le diazométhane tan-

[1] Il ne faut cependant pas perdre de vue que le diazométhane agit sur certaines fonctions alcooliques activées : alcools α-chlorés, monoacétine du glycol, etc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

dis que les méthanol, glycol et phénol-lignines n'en ont qu'un (ces chiffres sont rapportés à un total de 5 groupes OH).

Brauns (36) de même a trouvé que dans la lignine de sapin isolée par simple dissolution dans l'alcool, il existait deux OH méthylables par le diazométhane, dont l'un se laisse également méthyler par l'alcool méthylique additionné d'acide chlorhydrique. Ces divers faits pourraient s'expliquer, en admettant que sur cinq hydroxyles de la lignine il en est trois de nature alcoolique, un de caractère phénolique ou énolique présents dans les cinq sortes de lignines étudiées par Brauns et Hibbert; quant au cinquième il possède la propriété de fixer les alcools et les phénols en présence d'acide chlorhydrique. Il en est effet bien connu que les lignines extraites par un alcool ROH, en présence d'acide chlorhydrique, contiennent le groupe — OR, ce qui explique que les méthanol, glycol et phénol-lignines ont un groupe OH de moins que les lignines de Willstätter et de Freudenberg.

On pourrait envisager avec quelque logique cet hydroxyle comme possédant une fonction acide, mais King et Hibbert (40) ont montré que la teneur en méthoxyle de la méthanol-lignine n'était pas diminuée par un traitement à la soude (solution à 8-10 o/o), ce qui semble exclure l'existence du groupement $— CO^2CH^3$ dans cette lignine. Il s'agit donc finalement d'un hydroxyle phénolique ou énolique.

Brauns (36) de son étude sur sa « lignine originelle » conclut à la présence de trois OH alcooliques, un phénolique et un énolique. La fixation des alcools et des phénols en présence d'acide s'expliquant par la formation d'un acétal. Et ceci serait prouvé par le fait que la méthanol-lignine traitée par l'acide sulfurique à 72 o/o, perd une partie de ces groupes méthoxyles.

D'un autre côté Freudenberg (41) estime avoir démontré l'existence d'un hydroxyle alcoolique tertiaire.

Ce qui précède montre qu'il n'y a plus guère de doutes sur l'absence d'une fonction acide dans la lignine, laquelle n'a en sa faveur qu'une hypothétique formation d'ester lequel n'est probablement qu'un acétal. La présence d'esters acétique et formique a été autrefois un problème longuement débattu. Ritter et Kurth (93) dans leurs recherches sur l'holocellulose, c'est-à-dire sur la totalité de la fraction polysaccharidique du bois, ont montré que tous les groupements $CH^3 — \underset{\underset{O}{\|}}{C}$ du bois étaient attribuables à

IRIS - LILLIAD - Université Lille

l'holocellulose. Il semble donc qu'on puisse tenir pour assuré que la lignine ne contient ni radicaux acétyls, ni radicaux formyls, tout au moins quand elle a été suffisamment purifiée.

Les données expérimentales en faveur de l'existence d'un groupement carbonyle, aldéhydique ou cétonique, sont assez nombreuses mais nullement décisives. Mentionnons tout d'abord que certaines lignines réduisent la liqueur de Fehling, et Powell et Whittaker (92) ont par l'étude quantitative de cette réduction estimé la présence d'un groupe $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ pour neuf hydroxyles ou méthoxyles. Il est bien connu également que certaines lignines donnent des composés d'addition avec la phénylhydrazine ; selon Powell et Whittaker il y aurait deux groupes cétoniques pour un aldéhydique dans l'alcali-lignine.

Ces résultats sont sujets à caution, au même titre que les hypothèses de Klason sur l'existence dans la lignine du groupement acroléine $-CH=CH-CHO$. L'opinion de Klason s'appuie sur le fait que l'alcool coniférylique (alcool 3-méthoxy-4 hydroxycinnamique) est présent dans le bois des conifères (94) et que par suite cet alcool ou l'aldéhyde correspondant pourrait être le produit précurseur de la lignine. Le travail expérimental de Klason apporte comme preuves de cette hypothèse les comportements voisins des produits de réaction avec les bisulfites alcalins de la lignine et de l'aldéhyde cinnamique $C^6H^5-CH=CH-CHO$. Ces résultats sur lesquels nous reviendrons plus en détail ne nous paraissent pas suffisants pour affirmer l'existence du groupement $-CH=CH-CHO$ dans la lignine. Ce que nous avons dit plus haut sur la présence probable d'une ou deux fonctions énol, nous paraît être la meilleure preuve de l'existence du groupement $C=O$ dans la lignine (voir aussi 52). Nous rejetons *a priori* les arguments qui pourraient être fondés sur l'obtention de dérivés cétoniques dans la dégradation de la lignine comme évidemment trop sujets à caution. Si nous admettons l'existence du groupement carbonyle, encore faut-il décider s'il est aldéhydique ou cétonique. La réduction de la liqueur de Fehling ne saurait décider de la question, car, est-il besoin de le rappeler, il n'est pas que les aldéhydes pour être réducteurs.

Un travail de Herzog et Hilbner (84) sur les spectres d'absorption des différentes lignines conclut à la non présence de fonc-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

tions cétone ou aldéhyde libre. On pourrait rejeter *a priori* cet argument, en disant que le spectre d'absorption d'une substance ne permet pas des affirmations aussi décisives quant à sa structure, mais peut-être vaut il mieux considérer ce fait expérimental comme en accord avec l'idée que le ou les groupes C = O de la lignine sont en majeure partie sinon en totalité sous la forme énolique.

L'existence de liaison éthylénique dans les lignines est un sujet encore controversé. Nous avons vu que Klason admettait la présence du groupement — CH = CH — CHO, mais à notre avis sur des preuves expérimentales insuffisantes. D'un autre côté l'action des halogènes sur la lignine est assez complexe, il est hors de doute qu'il y a substitution mais n'y a t-il pas aussi addition ? Jansen et Bain (76) ont obtenu une chloro-lignine de sapin de formule brute $C^{42}H^{22}O^{6}Cl^{13}(OH)^{2}(OCH^{3})^{6}$ pour laquelle ils admettent que deux atomes de chlore sur 13 sont fixés sur une double liaison. Hibbert et Sankey (85) d'une étude sur l'absorption du brome par la lignine concluent également à l'existence d'une liaison éthylénique. A notre avis il y aurait peut-être quelque indication utile à attendre de l'action du sulfocyanogène pour décider de la présence de double liaison dans la lignine.

Herzog et Hilbner (84) dans leur travail déjà cité sur les spectres d'absorption estiment que s'il y a des doubles liaisons dans la lignine, elles ne sont pas conjuguées.

L'existence de noyaux benzéniques dans la lignine a été jusqu'à ces derniers temps un inépuisable sujet de controverses. Il était connu depuis longtemps qu'il était possible d'obtenir des substances aromatiques par dégradation de la lignine (voir plus bas) mais les moyens mis en œuvre étaient si violents qu'ils pouvaient très bien avoir créé des noyaux benzéniques à partir d'une substance hydro-aromatique ou même aliphatique. Aujourd'hui le doute ne paraît plus permis, les travaux de Herzog et Hilbner (84), de Hägglund et Klingstedt (86) sur les spectres de différentes lignines arrivent à la même conclusion : la présence du noyau benzénique. Hibbert et Taylor (87), ainsi que Moore, Wright et Hibbert (88) sont d'un avis identique à la suite de considérations purement chimiques. Mais la meilleure preuve, à notre avis, est l'obtention par Hibbert et ses collaborateurs (57), par un procédé relativement doux, de produits de dégradation

IRIS - LILLIAD - Université Lille

aromatique [1]. Le problème actuel est de savoir pour quelle part les cycles aromatiques entrent dans la structure de la lignine. Les estimations oscillent entre 15 et 45 o/o de sorte que la question ne peut être considérée comme résolue. Nous avons parlé de cycles aromatiques mais il nous paraît important de préciser que seule la présence du cycle benzénique a été démontrée à l'exclusion de tout autre.

Nous avons déjà dit deux mots, à propos de la lignine de Freudenberg, de la question du groupement méthylène-dioxy : $CH^2\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}$. Les faits sont les suivants : certaines lignines, et notamment celle de Freudenberg, donnent par chauffage avec les acides minéraux de petites quantités d'aldéhyde formique (environ 1 o/o). Cette réaction s'expliquerait selon les uns par la présence dans ces lignines (obtenues par une méthode relativement douce) du groupement méthylène dioxy qui serait absent des lignines extraites par des procédés violents. Selon d'autres la production de formol par ébullition avec les acides serait due à des impuretés. Nous citerons Freudenberg (95) et Brauns (36) à l'appui de la première thèse et Hibbert (55) comme défenseur de la seconde. Une troisième position a été prise par Harris, Shenard et Mitchell (46) qui obtiennent du formol à partir des lignines sulfuriques de pin et d'érable (respectivement 1,6 et 0,8 o/o).

A notre avis il faut distinguer nettement entre les faits expérimentaux et les hypothèses. Le fait expérimental est l'obtention de formol à partir de certaines lignines, l'hypothèse consiste à considérer le groupement $CH^2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ comme responsable du formol obtenu. Pour ce qui concerne le fait expérimental nous pensons qu'il demande quelques vérifications, car il est loin d'être certain que le formol obtenu à partir de certaines lignines ne soit pas dû à des impuretés. Quant à l'hypothèse nous pensons qu'elle doit être rejetée, d'une part Freudenberg (41) a montré qu'une lignine obtenue par son procédé (16 o/o OCH^3) donnait 1,1 o/o de formol et n'en fournissait plus que des traces après méthylation

[1] L'existence du groupement phénolique pourrait être une preuve, mais il y a doute sur la nature énolique ou phénolique de certains hydroxyles de la lignine.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

(29 o/o OCH^3). Si le formol était fourni par la dégradation du groupement $CH^2 \begin{matrix} O- \\ O- \end{matrix}$, la quantité obtenue devrait être la même (à peu de chose près) avant et après la méthylation. D'autre part Hibbert (55) a montré que par ébullition avec de l'acide chlorhydrique le pipéronal n'avait que 15 o/o de groupement méthylène dioxy détruits, tandis que dans le cas de la lignine il faudrait admettre une destruction de 90 à 95 o/o. Une telle différence de stabilité ne peut s'expliquer que par des structures dissemblables.

Dérivés des lignines. — Cross et Bevan (96) paraissent avoir été les premiers à étudier un dérivé chloré de la lignine en 1880. Mais en soixante ans la question n'a guère avancé. Le lecteur en trouvera l'historique dans l'ouvrage de Hawley et Wise. Nous avons déjà parlé d'un travail récent de Jansen et Bain (76), qui obtiennent une chloro-lignine en chlorant de la sciure de sapin en suspension dans l'alcool méthylique à froid. La lignine est précipitée une première fois par l'eau, et de nouveau chlorée dans les mêmes conditions, précipitée par l'eau, épuisée au tétrachlorure de carbone et précipitée par l'éther de pétrole. La substance obtenue aurait pour formule :

$$C^{42}H^{22}O^{6}Cl^{13}(OH)^{2}(OCH^{3})^{6}.$$

Sur les 13 atomes de chlore 7 sont éliminés par le zinc et l'acide acétique. Il est à noter que la proportion de chlore (35,3 o/o) de cette chloro-lignine est voisine de celle obtenue par Powell et Whittaker pour leur dodécachloro-lignine (35,1 à 36 o/o), et il y aurait peut-être là autre chose qu'une coïncidence.

Des dérivés bromés de la lignine ont été également préparés. Selon un travail de Hibbert et Sankey (85) la quantité de brome absorbée par la lignine dépend du temps, de la concentration, du solvant et de l'acidité.

A propos de l'existence d'hydroxyles dans la lignine nous avons parlé de la méthylation des lignines, il nous paraît superflu d'y insister ici sauf pour préciser que le diazométhane ne substitue qu'une fraction des groupements OH, tandis que l'action du sulfate de méthyle et des solutions alcalines conduit à une sub-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

stitution complète (voir cependant 52). La teneur en méthoxyle est alors voisine de 33 o/o pour la lignine de sapin.

D'autres dérivés arylés ont été obtenus par l'extraction de la lignine au moyen d'alcools divers (éthylique, isoamylique, glycol, monoéther du glycol) en présence d'acide chlorhydrique. Hägglund et Urban (97) ont en effet montré que cette méthode d'extraction introduisait dans la lignine le groupement O — R, si ROH est la formule de l'alcool employé.

A cette même catégorie peuvent se rattacher les phénols-lignines, obtenus soit à partir du bois lui-même, soit à partir de lignines d'extraction. Hibbert et ses collaborateurs (89, 54, 98, 99) ont particulièrement étudié ces dérivés, ils ont montré que pour les lignines de Willstätter et de Freudenberg la fixation de la molécule phénol se faisait de deux manières différentes. Un quart se substituant à un hydroxyle pour donner un éther phénolique, les trois autres quarts se fixant de telle sorte que la fonction phénol reste libre. En prenant 10 comme somme des groupes méthoxyles et hydroxyles de ces lignines, il y a fixation d'une molécule phénol sur un OH et de trois sur le reste de la « molécule » lignine. Avec les méthanol et glycol-lignines, l'hydroxyle donnant un éther phénolique n'est plus libre et il n'y a plus fixation que de trois molécules phénols pour 10 hydroxyles (méthylés ou non). Avec les alcali-lignines l'action du phénol paraît plus complexe, probablement en raison de l'hétérogénéité de ces substances.

Aux phénols-lignines peuvent se rattacher les acides lignine-thioglycoliques qui semblent avoir une constitution semblable. Ces dérivés s'obtiennent par traitement soit du bois (106), soit de la lignine (36) par l'acide thioglycolique. Il y a fixation de quatre molécules d'acide thioglycolique ($HSCH^2$ — CO^2H) pour cinq hydroxyles libres (lignine d'épicéa) dans le cas des akyl-lignines, qui ont un groupe OH bloqué par le radical alcoolique on n'obtient qu'un acide trithioglycolique-lignine. La fixation des groupements $HSCH^2$ — CO^2H se fait par l'intermédiaire de la fonction mercaptan, la fonction acide restant libre (37). Les acides tétra-thioglycoliques-lignine donnent une coloration rouge avec la phloroglucine.

Les dérivés acétylés et benzoylés des lignines sont en relation eux aussi avec l'existence de groupes hydroxyles. Le lecteur trouvera les techniques d'acétylation dans un certain nombre

IRIS - LILLIAD - Université Lille

d'articles de notre bibliographie (107, 108, 3). Suida et Tisch (77) ont décrit un procédé permettant par l'action sur le bois d'un mélange d'anhydride et d'acide acétique additionné d'acide sulfurique, d'obtenir une lignine d'extraction acétylée. Avec le hêtre le produit obtenu contenait 37 à 39 o/o d'acétyle. Avec le sapin Steeves et Hibbert (83) ont extrait par cette méthode une lignine acétylable à 22,9 o/o.

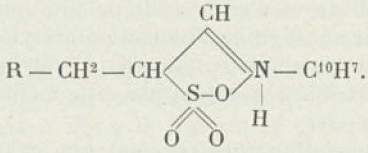
Les acides ligno-sulfoniques tiennent une grande place dans la littérature concernant la lignine et cette place est justifiée par l'importance industrielle du procédé bisulfitique d'extraction de la cellulose de bois. Elle l'est peut-être moins si l'on ne considère que l'aspect purement chimique du problème de la lignine. Les innombrables et opiniâtres travaux de Klason, et d'autres chercheurs, sur la question, s'ils ont une immense valeur pratique, pour la technique de la fabrication de la pâte bisulfitique, n'apportent en définitive qu'une faible contribution à nos connaissances sur la structure de la lignine. Pour ces raisons, nous parlerons brièvement des acides ligno-sulfoniques, renvoyant le lecteur à des ouvrages déjà cités (1, 3). La première difficulté rencontrée dans l'étude de ces substances est leur purification (nous en avons dit quelques mots au sujet de l'extraction de la lignine) et le doute nous semble planer fortement sur l'homogénéité des « ligno-sulfonates purs » décrits dans la littérature. Klason distingue deux acides sulfoniques, l'un facilement précipité par divers réactifs ($CaCl^2$, naphtylamine), l'autre restant en solution. On les distingue par les lettres α, β, chacun d'eux correspondrait à des fractions différentes de la lignine, les α et β-lignines. L'acide α-sulfonique donne un précipité jaune avec la β naphtylamine, réaction analogue à celle que donnent les produits obtenus par traitement de l'aldéhyde cinnamique $C^6H^5 - CH = CHO$ avec le bisulfite. Pour cette raison Klason admet l'existence du groupement $- CH = CH - CHO$ dans l'α-lignine, et interprète ainsi la formation et les réactions de l'acide α-ligno-sulfonique :

$$R - CH = CH - CHO + SO^3H^2 \rightarrow R - CH^2 - CH\begin{cases} CHO \\ SO^3H \end{cases}$$

$$R - CH^2 - CH\begin{cases} CHO \\ SO^3H \end{cases} + C^{10}H^7NH^2 \rightarrow R - CH^2 - CH\begin{cases} CHO \\ SO^3NH^3 - C^{10}H^7 \end{cases}$$

IRIS - LILLIAD - Université Lille

ce dernier composé est instable et par déshydratation donne le précipité jaune :



L'acide β-ligno-sulfonique contiendrait le groupement :

$$— CH = CH — COOH.$$

De ses données analytiques Klason a déduit des formules pour les α et β-lignines (100, 101).

Certains auteurs pensent aujourd'hui que la formation d'acides ligno-sulfoniques s'explique par la réaction :

$$R — OH + SO^3H^2 \rightarrow R — SO^3H + H^2O$$

mais cette interprétation est loin d'être généralement adoptée (voir 37). Les acides ligno-sulfoniques contiennent des groupements hydroxyles et méthoxyles, et se combinent au phénol. Il est à noter que les lignines extraites par les acides ou les alcools en présence d'HCl ne donnent pas naissance à des acides ligno-sulfoniques, celle obtenue par le procédé Suida et Tisch (77) se combine à l'acide sulfureux (83).

Il est connu depuis longtemps que l'oxyde azoteux se fixe sur la lignine mais il ne paraît pas qu'aucune des nitroso-lignines décrites ait été une substance homogène. Freudenberg et Dün (102) ont montré que l'action de l'oxyde azoteux sur la lignine se faisait en deux phases, une de fixation rapide et l'autre d'oxydation lente.

Nous rappellerons sans plus que des nitro-lignines, des phényl-hydrazones ou plus exactement des composés d'addition de la lignine avec la phényl-hydrazine ont été décrits çà et là dans la littérature chimique.

Produits de dégradation de la lignine. — Les premiers produits de dégradation, identifiés, des lignines ont été obtenus par des méthodes violentes, les méthodes douces conduisant à

IRIS - LILLIAD - Université Lille

des produits plus complexes que la substance initiale. Ces méthodes de dégradation comprennent les oxydations, les pyrogénations et les hydrogénations.

On distingue habituellement trois modes d'oxydation de la lignine : en milieu neutre, acide et basique. L'oxydation en milieu neutre par l'ozone ou l'eau oxygénée fournit les acides oxalique, formique, acétique, carbonique, malonique et succinique (1, 3). Récemment Freudenberg (41) a montré qu'une lignine isolée par son procédé se laissait plus facilement attaquer par l'ozone après méthylation. Il se produit un acide de formule $C^8H^4O^6$ contenant trois groupes méthoxyles.

Les oxydants en milieu acide, tels que l'acide nitrique, les chlorates, le permanganate, l'acide chromique et le bioxyde de chlore dégradent la lignine en acides oxalique, acétique, maléique, formique, vératrique (1, 3, 41).

Les oxydations alcalines conduisent à des composés de masse moléculaire plus élevée que celle des précédents. Nous rappelons dans le tableau suivant les résultats classiques obtenus par Heuser et ses collaborateurs (109), par fusion alcaline de la lignine.

	Produits obtenus	
1° Fusion alcaline à température inférieure à 240° . . .	Acides ligniques . . .	89 o/o
2° Fusion alcaline en présence d'air dans un creuset de nickel entre 240° et 280° . . .	Acide oxalique . . .	20 o/o
	Acide protocatéchique .	16 à 19 o/o
	Acide pyrocatéchique .	1 à 3 o/o
3° Fusion alcaline à l'abri de l'air, creuset de nickel . .	Acide oxalique . .	néant
	Acide protocatéchique .	19 o/o
	Acide pyrocatéchique .	9 o/o
4° Fusion alcaline en atmosphère d'hydrogène, creuset de fer	Acide oxalique . . .	néant
	Acide protocatéchique .	10 o/o
	Acide pyrocatéchique .	21 o/o
5° Fusion alcaline en atmosphère d'hydrogène, en présence de $CO^3(NH^4)^2$, creuset de fer	Acide oxalique . . .	néant
	Acide protocatéchique .	23 o/o
	Acide pyrocatéchique .	7 o/o

Par oxydation sous pression, en présence de soude et à 200° C, Fischer et Schrader (110) ont obtenu 8,28 o/o d'acides gras et 3,12 o/o d'acides benzol-carboniques. Les premiers comprenaient les acides formique, oxalique, succinique et fumarique, les

IRIS - LILLIAD - Université Lille

seconds les acides benzoïque, phtalique, isophtalique, trimellitique, hémimellitique, phrénitique, pyromellitique, benzopentacarbonique et mellitique.

L'étude de la pyrogénation de la lignine, si elle ne projette pas une lueur bien vive sur la structure de cette substance, permet d'expliquer la provenance de certains produits de la distillation du bois. La décomposition de la lignine commence à 100°, à 275° a lieu une réaction exothermique avec grand dégagement gazeux, à 400° la décomposition est terminée. Voici les résultats obtenus par Fischer et Schrader par distillation d'une lignine portée en cinquante minutes de 270° à 500° : eau, 10,2 o/o ; charbon, 57,2 o/o ; goudrons, 14,4 o/o ; gaz, 19,2 o/o. Le distillat aqueux comprend principalement de l'acide acétique, de l'alcool méthylique et de l'acétone, les goudrons, des éthers méthyliques de phénols et de polyphénols, les gaz principalement de l'oxyde de carbone et du méthane.

La distillation sous pression réduite, a été étudiée par Pictet et Gaulis (111), ils ont obtenu 15 o/o de goudrons, 21 o/o de liquide aqueux et 52 o/o de charbon. Les goudrons comprennent une fraction soluble dans les alcalis et une neutre. Cette dernière est formée de carbures saturés et non saturés où le mélène $C^{30}H^{60}$ a été caractérisé. Plus récemment Phillips et Goss (103) ont publié les résultats suivants [1] : 11,7 o/o de distillat aqueux, 28,3 o/o de distillat organique, dans ce dernier ont été caractérisés des phénols et polyphénols ainsi que le *n*-nonacosane.

La lignine ne se laisse hydrogéner, même sous pressions élevées, qu'en présence de catalyseurs. Fierz, David et Hannig (112) par hydrogénation d'une lignine de Willstätter entre 200 et 300 atmosphères en présence de nickel ont obtenu pour 500 grammes de lignine :

254	grammes	de distillat aqueux
334	»	» organique
89	»	de goudrons
12	»	d'huiles légères
78	»	de résidus
88	»	de cendres, gaz et pertes

[1] Il s'agit de la lignine de maïs.

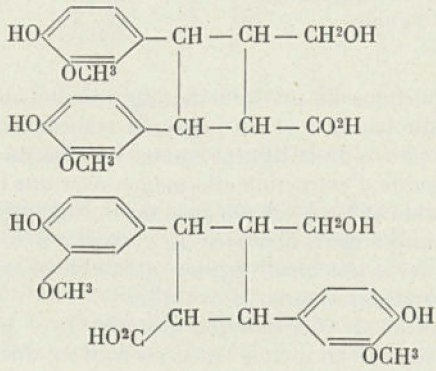
IRIS - LILLIAD - Université Lille

Des résultats concernant l'hydrogénation de l'éthanol-lignine (de 133 à 267 atmosphères) ont été récemment publiés par Hibbert, 42 o/o de la lignine passent sous forme liquide, dont un peu plus de la moitié est distillable. Le cyclo-hexanol et des alcools aliphatiques ont été caractérisés.

D'autres modes d'hydrogénation ont été utilisés, notamment la méthode de Berthelot à l'acide iodhydrique et l'hydrogénation par distillation sur la poudre de zinc (3, 104, 105) ; les résultats obtenus n'ont jusqu'ici qu'un intérêt restreint.

Des produits de dégradation intéressants des lignines sont ceux que donnent sous l'action des alcalis les acides ligno-sulfoniques, et qui sont pour les bois tendres la vanilline et pour les bois durs un mélange à partie égale de vanilline et d'aldéhyde syringique. Honig et Ruzicka (113) ont étudié les facteurs qui influent sur le rendement en vanilline. Hibbert et ses collaborateurs (114, 115, 116, 117) ont caractérisé l'aldéhyde syringique dans les produits de dégradation par les alcalis des acides ligno-sulfoniques des bois durs et montré qu'il se formait en même temps des quantités égales de vanilline (au total 5,6 o/o).

Ces substances de dégradation des acides ligno-sulfoniques nous amènent à parler de la « lactone de la liqueur sulfitique ». Ce produit a été isolé par Holmberg (118) par extraction au moyen de benzène des lessives sulfitiques de bois de sapin. Ce composé a pour formule $C^{20}H^{20}O^{6}$ et Holmberg le considère, par suite de ses propriétés chimiques, comme la lactone d'un des deux acides-alcools suivants :



IRIS - LILLIAD - Université Lille

La faible proportion de lactone par rapport au bois (0,1 o/o) et le fait que des composés analogues n'ont pu être obtenus à partir d'autres liqueurs sulfitiques (voir 1, p. 88), ont jeté quelque discrédit sur l'intérêt que pouvait présenter cette substance quant à la structure de la lignine. Mais les produits d'éthanolyse du bois obtenus récemment par Hibbert et ses collaborateurs, nous paraissent devoir redonner quelque actualité à cette lactone.

Dans une série de publications récentes Hibbert et ses collaborateurs (119, 120, 121, 57) ont révélé une méthode de dégradation douce et de rendement relativement élevé de la lignine. Voici en quoi elle consiste. Lorsque l'on procède à l'extraction de la lignine au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique on obtient une solution alcoolique d'éthanol-lignine. Cette dernière est précipitée par addition d'eau et séparée du liquide par filtration. On avait l'habitude de considérer comme seule intéressante l'éthanol-lignine, et la liqueur aquo-alcoolique était jetée. Hibbert et ses collaborateurs ont montré que cette liqueur contenait des produits de dégradation de la lignine. Par extraction à l'éther ou mieux au benzène, on peut en effet isoler des quantités appréciables de substances liquides et ces quantités peuvent être augmentées si l'éthanol-lignine elle-même est épuisée par le solvant. Voici quelques chiffres :

	Épicéa	*Érable*
Lignine restant dans le bois après l'extraction	62 o/o	36 o/o
Produits de dégradations . .	18 »	32 »
Éthanol-lignine.	14 »	34 »

Les proportions de produits de dégradation obtenus, à partir du chêne, du bambou et du jute sont respectivement 50,9 o/o, 50,1 o/o et 74 o/o de la lignine totale. Le procédé peut être appliqué à la lignine d'extraction elle-même, avec une lignine acétylée (procédé Suida et Tisch) 36 o/o de la lignine ont été transformés en huile par simple ébullition avec de l'alcool à 3 o/o d'acide chlorhydrique. Avec une alcali-lignine préalablement acétylée, nous avons nous-mêmes obtenu 12 o/o d'huile.

Ces produits de dégradation peuvent être, par les moyens habituels, séparés en quatre fractions acides, aldéhydes, phénols

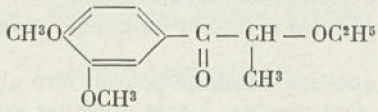
IRIS - LILLIAD - Université Lille

et produits neutres. Voici les proportions obtenues pour les bois d'érable (120) et d'épicéa :

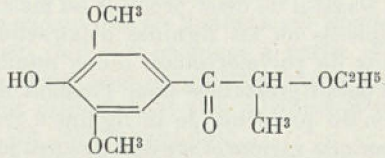
	Érable	*Épicéa*
Aldéhydes	5,4 o/o de la lignine	1,9 o/o
Acides	1,6 » » »	1,6 »
Phénols	12,4 » » »	9,6 »
Produits neutres . .	2,1 » » »	1,4 »
Total. . . .	21,5 o/o » »	14,5 o/o

De ces substances, seule une faible fraction a été identifiée.

La fraction phénolique provenant du bois d'épicéa a pu être distillée (130°-150° sous 0 mm. 01) en partie (3,3 o/o de la lignine) et par traitement au diazométhane a conduit à un produit cristallisé (F. : 81°-82°) identifié avec l'α-éthoxypropiovératrone :



Dans le cas du bois d'érable, le produit précédent a été retrouvé, mais en plus, des dérivés du composé :



ont été isolés. Le total des substances identifiées est double de celui correspondant au bois d'épicéa.

L'ensemble de ces résultats est particulièrement intéressant, en ce que :

a) il établit la présence du noyau benzénique dans les lignines d'extraction et probablement dans la lignine originelle ;

b) il montre que les lignines des bois durs et des bois tendres, sont de natures différentes, les premières se laissant beaucoup plus attaquer par l'alcool chlorhydrique que les secondes et donnant naissance à des produits de dégradation, contenant les deux

IRIS - LILLIAD - Université Lille

radicaux syringile et guiacyle, alors que le dernier seul existerait dans les bois tendres.

Il ne faut pas se dissimuler cependant que ces résultats sont surtout riches en promesses pour l'avenir et que la faible portion [1] de produits identifiés qui est de l'ordre de 3 à 5 o/o de la lignine ne saurait pour l'instant permettre d'en tirer autre chose que des hypothèses fragiles sur la structure de la lignine elle-même.

Le problème de la lignine. — Les pages qui précèdent et qui sont le résumé succinct avec de nombreuses omissions d'une littérature considérable, permettent au lecteur de se faire une idée de la complexité du problème de la lignine, dont les principales questions sont :

a) la structure de la lignine originelle ;

b) la structure des lignines d'extraction ;

c) les relations entre la lignine originelle et les autres constituants du bois.

La première question paraît ne pouvoir être abordée que lorsque la seconde sera résolue ; à part quelques exceptions la plupart des chercheurs sont en effet d'accord pour penser que les lignines d'extraction sont très différentes de la lignine originelle, mais l'accord ne subsiste pas longtemps si l'on cherche à préciser les différences, s'agit-il de deux produits ou mélange de produits également complexes ou les lignines d'extraction ne sont-elles que des produits de polymérisation d'une lignine relativement simple (57) ? Il paraît prématuré pour l'instant d'en décider. La seconde question du problème de la lignine a reçu des réponses aussi nombreuses que variées et souvent que peu justifiées. Si nous faisons le bilan de ce que nous savons sur les fonctions chimiques des lignines d'extraction, nous avons comme résultats certains l'existence de méthoxyles, d'hydroxyles alcooliques, d'hydroxyles phénoliques ou énoliques, du noyau benzénique et c'est à peu près tout. On peut considérer comme probable la présence d'une fonction carbonyle et comme possible celle de liaisons éthyléniques. Si nous cherchons à préciser un peu plus, nous nous apercevons que nous n'avons des données quantitatives que concernant

[1] Des résultats ont été également donnés concernant les fractions aldéhydiques.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

les hydroxyles et les méthoxyles. Ainsi que nous l'avons dit plus haut Brauns et Hibbert (49) ont établi que les lignines extraites de l'épicéa pouvaient être considérées comme résultant d'une unité élémentaire ayant 10 hydroxyles méthylés ou non. Les données analytiques conduisent à donner à cette unité la formule brute :

$$C^{42}H^{32}O^{6}(OH)^{5}(OCH^{3})^{5}.$$

Les alkyl-lignines extraites au moyen d'un alcool R — OH et d'acide chlorhydrique aurait pour unité élémentaire :

$$C^{42}H^{32}O^{6}(OH)^{4}(OCH^{3})^{5}(OR)$$

et les phénols-lignines :

$$C^{42}H^{35}O^{6}(OH)^{4}(OCH^{3})^{5}(OC^{6}H^{5})(C^{6}H^{4}OH).$$

Freudenberg et Hesse (122) avaient proposé auparavant la formule :

$$C^{41}H^{31}O^{7}(OH)^{5}(OCH^{3})^{4}.$$

Que faut-il penser de ces formules ? Nous devons tout d'abord noter que jamais il n'a pu être prouvé qu'une lignine d'extraction était une substance homogène, il y a donc dans toutes ces spéculations un acte de foi dans la pureté des produits étudiés. Remarquons cependant que les données sur lesquelles s'appuient Brauns et Hibbert (49) sont obtenues à partir de cinq lignines extraites d'un même bois et qu'elles concordent bien. Cette concordance peut difficilement être attribuée à une coïncidence (voir cependant (52, 84) et page 30).

Brauns (36) à la suite de l'étude de sa « lignine originelle » (?) a cru devoir modifier la formule de Brauns-Hibbert comme il suit :

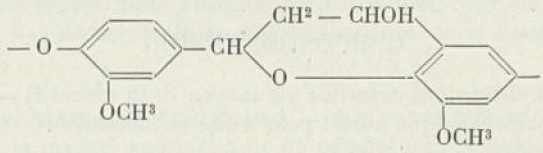
$$C^{41}H^{32}O^{6}(OCH^{3})^{4}(OH)^{4}C = O.$$

Nous ne pensons pas qu'aucune des formules précédentes puisse être considérée comme définitive, mais celle qui paraît la plus sérieusement établie est celle de Brauns-Hibbert.

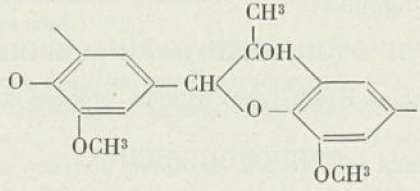
Etant donné que la formule brute de l'unité élémentaire de la lignine n'est encore qu'une hypothèse de travail il paraît prématuré d'en vouloir établir la constitution développée et c'est là tout à fait notre avis. Cependant de telles tentatives ont été faites

IRIS - LILLIAD - Université Lille

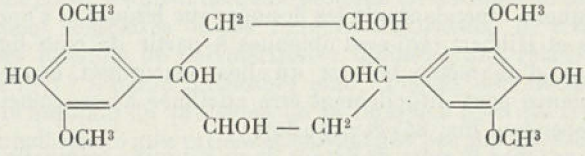
à titre de simples hypothèses d'ailleurs. Nous ne retiendrons que les plus récentes, renvoyant pour les autres à la bibliographie (1, 2, 3). Selon ces dernières conceptions Freudenberg (123) voit dans la lignine d'extraction un assemblage de la forme :



ou :



Tandis que Hibbert (124) considère comme plus probable une structure analogue à :



Nous laissons au lecteur le soin de distinguer la part de la spéculation et de l'expérience dans ces conceptions. Nous ferons cependant remarquer que ces structures ne nous semblent pas tenir assez compte des indices concernant l'existence de groupements aliphatiques ou hydroaromatiques importants dans la lignine.

La troisième question du problème de la lignine, à savoir quelle relation existe entre la lignine et les autres constituants du bois, n'a pas non plus reçu de solution définitive. Y a-t-il combinaison chimique de la lignine avec la cellulose ou d'autres

IRIS - LILLIAD - Université Lille

constituants ? Y a-t-il simple juxtaposition ou adsorption ou une combinaison de ces trois possibilités ? Le lecteur trouvera l'historique des conceptions concernant les relations de la lignine avec les autres constituants du bois et en particulier avec la cellulose dans l'ouvrage maintes fois cité de Hawley et Wise (1). Les résultats de Brauns (36) et de Friedrich et Salzberger (125) à savoir l'obtention de lignine par simple extraction du bois avec un solvant semblent montrer qu'il existe de la lignine non combinée avec la cellulose, mais il ne s'agit que d'une petite fraction de la lignine totale et qui peut fort bien provenir d'une détérioration du bois due à des causes biologiques ou atmosphériques.

Une contribution intéressante à cette question est apportée par un travail de Harris, Sherrand et Mitchell (46). Ces auteurs ont méthylé au moyen des solutions alcalines et de sulfate de méthyle du bois d'érable soumis à des hydrolyses de plus en plus importantes. Leurs résultats sont les suivants :

	Traitement	*Teneur en OCH^3 de la lignine*
1. Bois originel.	méthylé (alcali + $SO^4(CH^3)^2$)	21,5 o/o
2. » n° 1. .	hydrolysé par 1 o/o acide et méthylé	25,4 »
3. » n° 2. .	» »	27,1 »
4. » n° 3. .	» »	28,0 »

La lignine isolée du bois contenait 21,5 d'OCH^3. Ces résultats montrent que la lignine n'est méthylée dans le bois qu'après que celui-ci a subi une hydrolyse. On en peut conclure que la lignine est combinée aux polysaccharides, que l'hydrolyse détruit cette combinaison par élimination d'un des constituants, ce qui permet la méthylation. Mais une autre conception telle que l'adsorption, n'est pas nécessairement écartée.

En définitive nous savons peu de choses sur la lignine, mais le nombre et la nature des travaux récents sur le sujet nous incitent à penser que nous verrons s'accroître considérablement nos connaissances, dans un avenir pas trop lointain.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE III

LES CONSTITUANTS SECONDAIRES DU BOIS : HÉMICELLULOSES, POLYSACCHARIDES ET PECTINES

Il est loin d'être certain que toutes les substances traitées dans ce chapitre fassent partie des constituants de la paroi cellulaire du bois, mais faute de données expérimentales certaines, nous avons pensé qu'il valait mieux en parler ici.

Hémicelluloses.

Définition. — Le terme d'hémicelluloses a été imaginé par Schulze (18) pour désigner un ensemble de substances extraites du son et de la paille de diverses plantes par des solutions alcalines étendues. Par la suite ces substances ont été trouvées dans le bois. Ce ne sont pas des composés définis mais des mélanges, caractérisés, si l'on peut dire sans trop d'ironie, par les propriétés suivantes :

1° Insolubilité relative dans l'eau et solubilité dans les solutions alcalines étendues.

2° Hydrolyse facile par les acides, qui fournit divers sucres : xylose, mannose, galactose et glucose et des acides uroniques.

Le danger d'une définition fondée sur des propriétés aussi vagues, n'échappera à personne, aussi bon nombre de chercheurs sont-ils d'accord pour abandonner ce terme, mais il faudra attendre que nos connaissances sur les hémicelluloses soient plus avancées pour qu'on puisse valablement en proposer un autre ou plus vraisemblablement plusieurs autres correspondant aux divers constituants du mélange « hémicelluloses ».

Extraction et fractionnement. — L'extraction des hémicelluloses du bois se fait au moyen de solutions alcalines éten-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

dues, précédées ou non d'un traitement chimique. Norman (19) préconise d'alterner de rapides traitements au chlore avec des extractions par une solution froide de soude à 4 o/o. On peut également utiliser simplement une solution de soude plus étendue mais chaude, les hémicelluloses ainsi obtenues sont alors souillées d'un peu de lignine. Nutter (20) emploie un procédé analogue à celui de Norman mais où la solution de soude est un peu plus concentrée (10 o/o). Les méthodes de fractionnement sont variables avec chaque auteur et ne paraissent pas avoir donné, jusqu'ici, des résultats extrêmement brillants. A titre d'exemple citons la méthode classique de Schryver (21). Par addition d'acide acétique à la solution alcaline d'hémicellulose il précipite une fraction nommée hémicellulose A, après filtration on ajoute au filtrat deux volumes d'alcool, il précipite alors l'hémicellulose B.

Structure. — Nos connaissances sur la structure des hémicelluloses proviennent de l'étude des produits d'hydrolyse. Comme nous l'avons dit ces derniers sont constitués d'une part par des sucres, surtout du xylose, et d'autre part par des acides uroniques qui peuvent être méthoxylés. Selon Anderson (22) et aussi Hawley et Norman (23) il existerait deux catégories d'hémicelluloses :

1° Celles contenant dans leur molécule des acides uroniques.

2° Celles ne contenant pas d'acides uroniques et qui seraient des polysaccharides vrais.

Hawley et Norman (23) proposent le terme de polyuronides pour les premières et de cellulosanes pour les secondes.

Parmi les acides uroniques identifiés dans les produits d'hydrolyse des hémicelluloses citons un acide aldobionique (24, 25) et l'acide *d*-glycuronique (25). Les sucres d'hydrolyse sont principalement le xylose, mais on trouve aussi du glucose, du mannose et du galactose.

Relation entre la cellulose et les hémicelluloses. — Nous n'insisterons guère sur cette question qui est loin d'être résolue. Selon Anderson (25) la cellulose serait en partie estérifiée par les acides uroniques des hémicelluloses, Hawley et Norman (23) voient au contraire dans les « polyuronides » des substances non intimement associées à la cellulose, contrairement aux cellulosanes.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Polysaccharides.

On appelle polysaccharides du bois les substances, autres que la cellulose, qui donnent par hydrolyse naissance à des sucres. On excepte en général de cette classification les substances telles que l'amidon et les gommes qui ne sont pas des constituants de la paroi cellulaire, nous en parlerons donc plus loin. Pour les produits que nous allons traiter ici, la question n'est pas toujours tranchée de savoir s'ils font partie ou non de la paroi cellulaire ou s'ils sont des substances de réserve.

Pentosanes. — Les pentosanes du bois, substances donnant par hydrolyse, des pentoses, sont surtout constitués de xylanes et d'un peu d'arabanes. La teneur en pentosanes des bois varie beaucoup avec leur origine, les angiospermes en contiennent généralement plus que les gymnospermes. Mais il ne faut pas oublier que le dosage des pentosanes dans le bois prête à la critique (voir IVe partie).

Les pentosanes s'obtiennent en traitant le bois, à froid, par une solution d'ammoniac à 2 o/o, puis en l'extrayant également à froid par de la soude à 5 o/o. On précipite ensuite la solution sodique par son volume d'alcool et l'on soumet les produits obtenus à des purifications (26) qui permettent d'isoler d'une part les xylanes et d'autre part les arabanes.

Les xylanes sont des poudres blanches insolubles dans les solvants organiques, donnant des solutions opalescentes dans l'eau. Ils répondent à la formule $(C^5H^8O^4)^n$, leur hydrolyse fournit du xylose mais avec un rendement qui atteint au plus 84 o/o.

Les xylanes semblent renfermer deux oxhydriles alcooliques pour 5 atomes de carbone, ils donnent, en effet, des diacétates, des dinitrates et des dibenzoates. Selon Haworth (27) les xylanes seraient formés par l'union de restes β-xylopyranoses.

Les arabanes, qui fournissent par hydrolyse de l'arabinose, sont moins abondants que les xylanes. Leur étude est peu avancée. L'existence d'autres pentosanes, et notamment de méthylpentosanes, dans le bois n'a jamais été prouvée d'une manière définitive (1).

Il semble bien que la majeure partie des pentosanes du bois sont des constituants de la paroi cellulaire, en relation très directe avec la cellulose (28, 25).

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Hexosanes. — Les hexosanes du bois, substances donnant par hydrolyse des hexoses, sont surtout des mannanes présents en assez grande quantité dans le bois des gymnospermes, des galactanes et peut-être aussi des lévulanes et des glucosanes.

Les mannanes selon Schorger (29) et Bertrand (30) existent surtout dans les bois des gymnospermes. Leur étude est peu avancée et nos connaissances concernent surtout des mannanes extraits de la noix angleuse. Ils répondent à la formule brute $(C^6H^{10}O^5)^n$ et contiendraient trois oxhydriles alcooliques pour 6 atomes de carbone.

La présence de galactanes dans les bois paraît être démontrée par l'existence de galactose dans les lessives sulfitiques des pâtes de bois. D'autre part Schorger et Smith (31) ont obtenu par extraction à l'eau du bois de mélèze occidental 8 à 17 o/o d'un galactane sous forme d'une poudre blanche donnant par hydrolyse du galactose et chose plus curieuse un peu de furfurol par traitement à l'acide chlorhydrique.

L'existence de lévulanes dans le bois est encore discutée (1). Si l'on admet que les xylanes sont intimement associés à la cellulose dans les bois des angiospermes, il est logique de penser qu'il en est de même des mannanes dans le bois des angiospermes, c'est d'ailleurs l'opinion de Nowotnowna (32).

Pectines.

Les pectines ou matières pectiques sont des substances abondantes particulièrement dans le jus de pomme et de divers fruits, qui donnent avec l'eau des solutions visqueuses. Les pectines se distinguent des mucilages et des gommes en ce que les solutions aqueuses coagulent sous l'action de l'eau de chaux ou de l'eau de baryte ou sous l'influence d'un ferment, la pectase. Leur hydrolyse fournit surtout des sucres et de l'acide galacturonique.

La présence de pectine dans le bois a été longtemps discutée (1). Récemment Anderson et ses collaborateurs (33, 34, 35) ont donné des preuves sérieuses de l'existence de la pectine dans le bois et plus particulièrement dans la paroi cellulaire. La méthode d'extraction et de fractionnement comporte :

1° un traitement par de l'acide chlorhydrique 0,05 N qui four-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

nit la pectine A, puis un traitement par une solution d'ammoniac à 5 o/o qui donne la pectine B ;

2° un traitement par le chlore, suivi d'une extraction à l'alcool méthylique bouillant ce qui donne la pectine C.

Les bois durs sont plus riches en pectines que les bois tendres. Les pectines du bois seraient voisines, sinon identiques à celles des fruits et existeraient sous forme de sel de calcium ou de combinaison avec les autres constituants du bois.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

TROISIÈME PARTIE

LES CONSTITUANTS PARTICULIERS DU BOIS

IRIS - LILLIAD - Université Lille

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE PREMIER

RÉSINES ET ESSENCES

Définition. — On désigne aujourd'hui sous le nom de résines des substances organiques amorphes, transparentes et souvent plastiques. Les unes sont d'origine végétale, les autres sont produites par l'industrie, nous ne nous occuperons évidemment ici que des premières.

Le terme oléorésine désigne le mélange visqueux formé de résine et de substances volatiles (huiles et essences). Quelquefois on a appliqué le terme d'oléorésine au produit sécrété par les cellules d'un arbre blessé, le terme résine étant réservé à la substance présente dans le bois lui-même. Un tel vocabulaire paraît défectueux, nous emploierons ici les termes résines et oléorésines dans leurs premiers sens, en n'oubliant pas toutefois que l'oléorésine qui s'écoule d'un arbre blessé est quelquefois différente de celle que l'on trouve dans le bois lui-même.

L'examen microscopique, ainsi que la facilité avec laquelle les résines et oléorésines peuvent être extraites du bois par des solvants convenables (éther, benzène, alcool), montrent que ces substances ne sont pas des constituants normaux de la paroi cellulaire. Il existe un grand nombre de résines et d'huiles essentielles extraites de différents bois, leur étude détaillée constitue un chapitre important de la chimie qui ne saurait trouver place ici. Nous nous contenterons de dire quelques mots des plus importantes d'entre elles au point de vue industriel (voir : 1, 2, 126).

Oléorésines de pins. — Les diverses variétés de pins fournissent des oléorésines de composition différente. D'une manière générale ces oléorésines sont formées d'un produit non volatil : la colophane et d'une portion volatile : l'essence de térébenthine.

La colophane est en réalité le produit de transformation par la chaleur des constituants primaires, non volatils, de l'oléorésine. Ceux-ci sont des acides, qui dans l'oléorésine de pin maritime sont au moins au nombre de quatre : les acides α et β-pimariques

IRIS - LILLIAD - Université Lille

et les acides α et β-sapiniques, tous ayant pour formule $C^{20}H^{30}O^{2}$. Sous l'action de la chaleur les deux derniers, ainsi que l'acide β-pimarique, se transforment en passant par un stade intermédiaire en acide abiétique de même formule brute. L'acide α-pimarique est stable. Suivant les traitements qu'elle a subis la colophane est donc un mélange complexe d'acides, tous isomères et isomorphes.

La partie volatile, ou essence de térébenthine, de l'oléorésine est constituée de carbures divers, surtout des terpènes, auxquels s'ajoutent des alcools et des esters en faible quantité. Voici d'après G. Dupont (126) les compositions des principales essences de térébenthine :

Arbre	*Pinène o/o*	*Nopinène o/o*	*Autres carbures*
Pin d'Alep.	95 (d)		
» laricio d'Autriche .	96 (l)		
» du Népaul . . .	90 (d)		
» thumbergii . . .	83 (l)		
Suggar Pine	70-75 (l)	5	Phellandrène : 3 o/o
Pin maritime	63 (l)	26,5	Limonène : 1 o/o.
Long leaf pine. . . .	64 (d)	20	
Cuban pine.	75,6 (l)	21	
Pin insigne	34 (l)	62	Dipentène, camphène
» sylvestre	60,6 (d)	17,4	Carène : 16,9 o/o
» indien	24,8 (l)	9,7	Carène : 37,6 o/o
» pignon.	16,7 (l)		Limonène : 75,5.
Pond pine			Limonène
Lodgepole pine . . .			Phellandrène
Nut pine.	0		Heptane normal : 38 o/o
Jeffrey pine.	0		

Les produits volatils extraits de l'oléorésine de bois sont différents. Ils contiennent à côté des hydrocarbures, des alcools terpéniques : cinéol, alcool isofenchylique, terpinéol, bornéol, des cétones : le camphre. Du bois de cèdre on obtient une essence contenant le cédrène, carbure sesquiterpénique et divers alcools (1).

Résines et essences diverses. — Nous mentionnons ici l'existence d'un grand nombre de résines (copals, mastic, sanda-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

raque, élémis, etc...) utilisées dans la confection des vernis. Ces résines sont constituées d'acides gras, aromatiques, résiniques, d'alcools résiniques et de résènes qui sont des produits assez mal définis (126).

Comme essences obtenues à partir de différents bois et ayant quelque importance, citons :

L'huile de bois de santal, constituée pour la plus grande partie d'un mélange d'α et β-santalol, l'huile de laurier-camphre, l'huile de gaïac, l'huile de copaiba (1).

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE II

LES TANNINS

Définition et classification. — Les tannins sont des substances généralement solubles dans l'eau chaude, possédant les propriétés suivantes :

1° une saveur astringente ;

2° ils donnent une coloration (bleu foncé ou verdâtre) avec le chlorure ferrique ;

3° ils forment des précipités avec la gélatine, l'albumine et divers alcaloïdes ;

4° ils transforment la peau en cuir.

Les tannins sont classés en deux groupes :

a) les tannins pyrogalliques donnant du pyrogallol par pyrolyse à 160°-215° ;

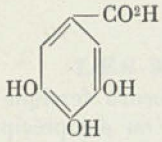
b) les tannins phlorogluciques qui par fusion alcaline fournissent de la phloroglucine.

Extraction et purification. — Les tannins sont en général extraits du bois à l'eau chaude, quelquefois au moyen de solvants organiques. Cette facile extraction des tannins montre qu'ils ne font pas partie intégrante de la paroi cellulaire. Les solutions aqueuses de tannins précipitent par addition d'acétate de plomb, cette précipitation peut être utilisée pour leur purification, les tannins étant régénérés de leur précipité par l'hydrogène sulfuré.

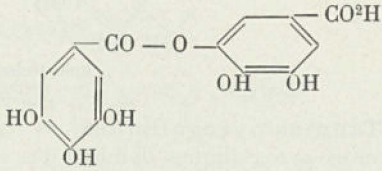
Constitutions chimiques. — Les tannins pyrogalliques sont aujourd'hui considérés comme des mélanges d'esters où les cinq fonctions alcooliques du glucose sont estérifiées par divers

IRIS - LILLIAD - Université Lille

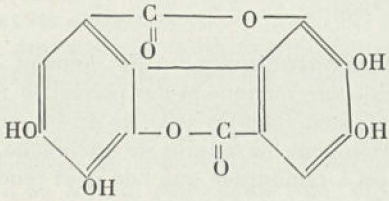
acides phénoliques : acides gallique, digallique, ellagique et lutéique :



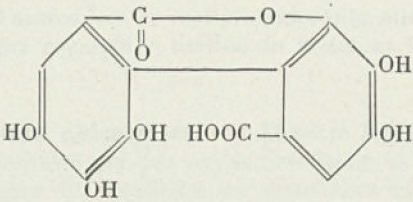
Acide gallique



Acide digallique

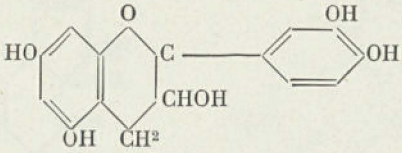


Acide ellagique



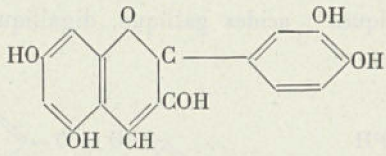
Acide lutéique

Les tannins phlorogluciques, paraissent proches parents des matières colorantes des fleurs, ils dérivent de produits tels que le catéchol et l'épicatéchol.



Catéchol

IRIS - LILLIAD - Université Lille



Epicatéchol

Tannins pyrogalliques. — Avec le chlorure ferrique les tannins pyrogalliques donnent des colorations ou des précipités noir bleuâtre, on les rencontre dans le châtaignier d'Espagne, le chêne, le myrobolan, le sumac. Le tannin de la noix de galle appartient à ce type.

Tannins phlorogluciques. — Ils donnent des colorations vertes avec le chlorure ferrique et des précipités rouges (phlobaphènes) quand ils sont chauffés avec les acides minéraux dilués. A ce type appartiennent les tannins de québracho, de palétuvier, de mimosa. Il est à remarquer que l'on peut rencontrer dans un même bois les deux classes de tannins.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

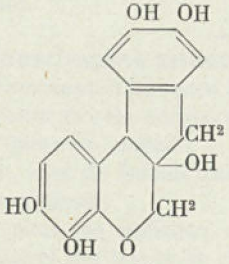
CHAPITRE III

LES MATIÈRES COLORANTES

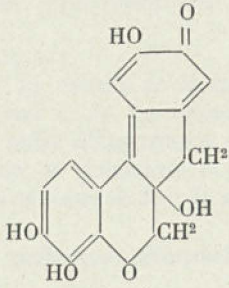
Certains bois sont riches en matières colorantes ou en substances capables d'en donner par simple oxydation à l'air. La plupart de ces colorants ont été utilisés autrefois, mais bien peu ont résisté à la concurrence des produits synthétiques. Seules, les couleurs extraites du bois de campêche, des bois rouges du Brésil et aussi du quercitron ont quelque importance commerciale.

La plupart du temps la matière colorante n'existe pas dans le bois, mais seulement un leucodérivé. Ce dernier s'extrait du bois au moyen d'un solvant convenable (eau, alcool, éther). Par oxydation à l'air on obtient la matière colorante. Tel est le cas de l'hématoxyline du bois de campêche, ou de la brésiline des « bois du Brésil ». D'autres fois la matière colorante elle-même existe dans le bois, par exemple la fisétine du fustet, et le lapachol de l'Avicennia.

Constitutions chimiques. — Dans le bois de campêche existe l'hématoxyline qui par oxydation donne la matière colorante : hématéine. On attribue à ces substances les constitutions suivantes :

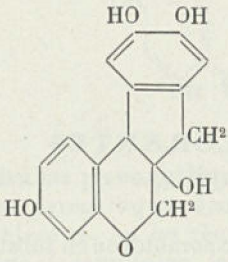


Hématoxyline

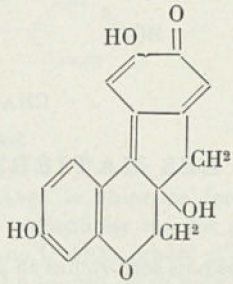


Hématéine

IRIS - LILLIAD - Université Lille



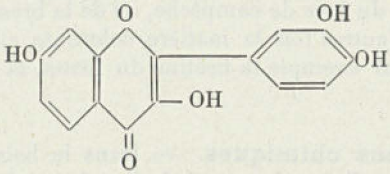
Brésiline



Brésiléine

La brésiline (ou braziline) des bois rouges du Brésil et son dérivé colorant la brésiléine ont des constitutions voisines.

La fisétine existe dans le fustet, le cèdre jaune et le québracho colorado. C'est un trihydroxyflavonol. D'autres matières colorantes des bois appartiennent au groupe du flavonol, les principales sont la morine, la maclurine.



Fisétine

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE IV

CONSTITUANTS DIVERS

Hydrates de carbone. — L'amidon existe dans le bois à l'état de matière de réserve, sa teneur est variable avec l'espèce du bois et la saison. La variation saisonnière correspondrait à une transformation en graisse ou plus probablement par une hydrolyse enzymatique en maltose et dextrose (1).

Des sucres simples doivent exister dans le bois, puisqu'on en trouve dans la sève soit à l'état libre, soit sous forme de glucosides. Parmi ces derniers, une place spéciale doit être réservée à la coniférine dont nous avons déjà parlé.

Huiles, graisses et cires. — Des huiles, des graisses et des cires ont été extraites en petites quantités des tissus ligneux de différentes espèces, leur étude est peu avancée (voir 1, 2).

Autres constituants organiques. — Les acides acétique et formique ont été trouvés dans différents bois, en particulier le ginkgo. La présence d'autres acides a été également signalée. Le plus important quantitativement est l'acide oxalique, que l'on trouve généralement sous forme de cristaux d'oxalate de calcium.

Des substances azotées organiques existent dans le bois, ce sont des protéines, des alcaloïdes, et quelquefois des dérivés de l'indol.

Constituants minéraux. — La teneur en cendres du bois est rarement supérieure à 1 o/o (voir 1, 2). Les principaux constituants de ces cendres sont par ordre d'importance :

1° pour les métaux : le calcium, le potassium et le magnésium, avec de faibles quantités de sodium, de fer, de manganèse, d'aluminium ;

2° pour les radicaux acides : carbonate, phosphate, silicate, sulfate et des traces de chlorures.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

IRIS - LILLIAD - Université Lille

QUATRIÈME PARTIE

L'ANALYSE DU BOIS

IRIS - LILLIAD - Université Lille

MUSÉE INDUSTRIEL, COMMERCIAL ET COLONIAL
VILLE DE LILLE

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

L'analyse élémentaire du bois ne présente d'intérêt que pour calculer le pouvoir calorifique, au contraire, la détermination des proportions des différents constituants communs et particuliers est un problème important, aussi bien pour le technicien que pour le chimiste. Malheureusement, ces déterminations ne peuvent avoir la rigueur des analyses chimiques courantes et la raison principale en est dans l'imprécision même des définitions des substances dosées. Il est évident par exemple, que le nombre trouvé pour la proportion de lignine dans un bois dépendra beaucoup de la signification que nous attribuons à ce terme. Ceci explique d'une part que les nombres fournis à partir d'un même bois par des méthodes différentes présentent des écarts notables et d'autre part que la somme des constituants dosés du bois dépasse souvent 100 o/o. Mais si les procédés d'analyse sont quelque peu arbitraires, ils sont cependant fidèles et permettent de comparer les bois entre eux à la condition essentielle que toutes les analyses aient été effectuées suivant la même méthode standardisée.

Prélèvement du bois. — Différentes précautions doivent être prises pour le prélèvement d'un échantillon de bois destiné à l'analyse, nous ne saurions entrer dans leur détail et renvoyons le lecteur à des ouvrages plus spécialisés (1). L'échantillon de bois devra être ensuite transformé en copeaux minces ou mieux en sciure. Il est bon de tamiser la sciure de telle sorte que la grosseur de toutes les particules de bois soit à peu près la même, l'attaque par les réactifs sera ainsi plus homogène.

Dosage de l'eau. — Il se fait par les procédés habituels : *a*) séchage à l'étuve à 105° ; *b*) séchage dans le vide, et à chaud ; *c*) entraînement de l'eau par le xylène ou tout autre produit (1). Il ne faudra pas perdre de vue que le bois sec est extrêmement

IRIS - LILLIAD - Université Lille

hygroscopique et qu'en conséquence les pesées devront être faites en flacons bouchés.

Détermination des constituants particuliers. — On ne dose pas en général séparément les divers constituants particuliers, on se contente de déterminer les proportions de bois solubles dans divers solvants : éther, alcool, benzène, eau froide, eau chaude. Le bois est soumis à l'extraction dans un Soxhlet et la substance extraite est pesée après évaporation du solvant.

Dosage des cendres. — La combustion complète du carbone du bois sera obtenue commodément par adjonction de petites quantités d'oxydant, par exemple du nitrate d'ammonium.

Acide acétique d'hydrolyse. — On dose quelquefois l'acide acétique produit par l'hydrolyse du bois au moyen de l'acide sulfurique dilué. Les nombres ainsi obtenus ne paraissent pas avoir une signification bien claire et peuvent varier énormément avec le mode d'hydrolyse utilisé.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE II

DOSAGE DE LA CELLULOSE

Méthode de Cross et Bevan. — C'est la méthode la plus utilisée, elle consiste à traiter le bois alternativement par le chlore gazeux et par une solution de sulfite de soude. Le chlore se fixe sur la lignine et la rend soluble dans le sulfite de soude, ce traitement élimine en même temps les polysaccharides les plus fragiles et il reste la cellulose à peu près pure. Sur ce principe différents modes opératoires ont été décrits. Voici succinctement la méthode de Renker, modifiée par Schorger (voir 1).

Le bois est d'abord soumis à une extraction au mélange alcool-benzène (1/1), puis lavé à l'eau chaude. Il est ensuite soumis encore humide à un courant de chlore de vitesse bien déterminée. On évite tout échauffement de la masse. Au bout d'une demi-heure le courant de chlore est supprimé et le bois est traité par une solution d'anhydride sulfureux et lavé à l'eau chaude. Ceci fait on le met au bain-marie pendant 1/2 heure, avec une solution de sulfite de soude à 2 o/o, puis on le lave. On recommence alors le traitement au chlore et ceux qui suivent et cela autant de fois qu'il sera nécessaire pour que les fibres de cellulose sortent pratiquement blanches, un dernier blanchiment est d'ailleurs effectué par le permanganate à 0,1 o/o que l'on décolore ensuite par l'anhydride sulfureux. Le nombre de chlorurations nécessaire pour obtenir une délignification complète varie entre 3 et 5 suivant la nature du bois. Avant d'être pesée la cellulose est naturellement très soigneusement lavée à l'eau, à l'acide acétique, à l'alcool, à l'éther et séchée.

Les résultats obtenus par cette méthode et par les diverses modifications qui en ont été décrites sont quelque peu variables avec le temps d'action du chlore. Une chloruration trop faible peut laisser de la lignine dans la cellulose, tandis qu'une chloruration trop forte peut éliminer une partie de la cellulose (cf. Ritter, 1, p. 145). Ceci montre une fois de plus l'avantage

IRIS - LILLIAD - Université Lille

d'une standardisation de la méthode de dosage, qui seule permettra de rendre comparables les résultats.

Analyse de la cellulose de Cross et Bevan. — La substance obtenue par le procédé précédemment décrit est loin d'être homogène. Elle contient outre les α, β et γ-celluloses des pentosanes, des hexosanes, de la lignine et des matières minérales. On peut déterminer la teneur en pentosanes par la méthode décrite un peu plus loin, et soustraire de la cellulose totale la quantité de pentosanes, ainsi dosée, mais une telle correction prête le flanc à la critique (1). Cependant la teneur en pentosanes (ou du moins en substances donnant du furfurol) de la cellulose de Cross et Bevan est assez élevée de l'ordre de 10 o/o. Les cendres et la lignine sont peu abondantes et dépassent rarement 0,5 et 2 o/o respectivement.

Nous avons défini antérieurement les termes de α, β, et γ-cellulose. Diverses méthodes de dosage ont été décrites, nous nous contentons de les signaler (voir 1). Nous insistons une fois de plus sur le fait que les déterminations des β et γ-celluloses n'ont qu'une valeur technique, assurément indéniable, et ne correspondent pour l'instant qu'à des données scientifiques incertaines.

Autres méthodes de dosage de la cellulose. — D'autres méthodes de dosage de la cellulose du bois ont été beaucoup moins utilisées que celle de Cross et Bevan. Ce sont principalement :

a) La méthode de Müller (1, p. 157) qui consiste à traiter le bois alternativement par de l'eau de brome et de l'ammoniaque, jusqu'à l'obtention d'un produit parfaitement blanc. La méthode est longue ;

b) La méthode de Schulze (1, p. 157) utilise l'action de l'acide nitrique et du chlorate de potasse. Il faut plusieurs semaines pour obtenir par ce moyen une cellulose de bois à peu près pure.

c) Méthode de Schmidt : elle consiste à traiter le bois par une solution aqueuse de bioxyde de chlore ClO^2 (à 1,5 o/o) pendant 24 heures, puis après lavage à l'eau chaude par une solution de sulfite de soude. Les résultats obtenus sont plus élevés que ceux que donne la méthode de Cross et Bevan.

d) Méthode de Kalb et Schœller : elle solubilise les matières incrustantes par chauffage du bois aux environs de 100° en pré-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

sence de phénol (50 grammes pour 2 grammes de bois) et de traces d'acide chlorhydrique. La lignine se dissout dans le phénol et il reste sur le filtre la cellulose qui est soumise à des lavages répétés avant d'être pesée. Les nombres obtenus sont plus faibles que ceux de la méthode de Cross et Bevan.

Teneur en cellulose des différents bois. — Nous donnons dans le tableau suivant quelques chiffres concernant les teneurs en cellulose de différents bois (1) :

Bouleau . . .	55,52 o/o	Peuplier. . .	62,77 o/o
Hêtre. . . .	45,47 »	Buis	48,14 »
Chêne . . .	39,47 »	Ébène. . . .	29,99 »
Sapin. . . .	56,99 »	Pin	53,27 »

Voici maintenant quelques données concernant les pentosanes, les α, β et γ-celluloses :

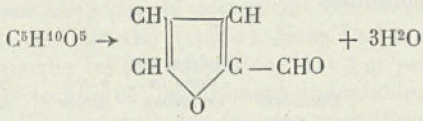
	Cellulose	*Pentosanes dans la cellulose*	*α-cellulose*	*β-cellulose*	*γ-cellulose*
Sapin noir oriental (aubier). . . .	54,76	6,15	45,3	33,8	20,9
Sapin noir oriental (cœur)	52,77	6,10	48,1	22,6	29,3
Faux accacia (cœur)	51,91	24,76	45,0	32,0	23,0
Catalpa (cœur) . .	55,79	22,90	71,4	17,8	10,7

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE III

DOSAGE DES POLYSACCHARIDES

Dosage des pentosanes. — La teneur en pentosane des bois est une donnée importante, mais les méthodes qui permettent de la déterminer sont loin d'avoir toute la rigueur souhaitable. Le principe du dosage des pentosanes consiste à hydrolyser ceux-ci en pentose puis à transformer les pentoses en furfurol sous l'action de l'acide chlorhydrique :



Le furfurol est ensuite dosé gravimétriquement au moyen des précipités qu'il donne soit avec la phloroglucine soit avec l'acide thiobarbiturique.

Le mode opératoire est assez complexe, le lecteur en trouvera la description dans l'ouvrage de Hawley et Wise (1, p. 163) (voir aussi quelques travaux récents, 127-128).

Les objections que l'on peut élever à l'encontre de cette méthode de dosage sont :

1° la constitution du précipité du furfurol avec la phloroglucine est incertaine et le facteur qui permet de passer du poids de l'un au poids de l'autre est empirique ;

2° il n'est pas que les pentosanes pour donner du furfurol sous l'action de l'acide chlorhydrique ;

3° la phloroglucine donne des précipités avec d'autres substances que le furfurol.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Il en résulte que les nombres obtenus ont surtout une valeur indicative, voici quelques exemples :

Hêtre.	14 o/o	Frêne.	19 o/o
Bouleau	21 »	Cèdre blanc. . .	9 »
Sapin.	5 »	Peuplier . . .	15 »
Cyprès	6 »	Noyer.	17 »

Dosage des hexosanes. — Les seuls hexosanes dont la détermination quantitative ait quelque importance sont les mannanes et les galactanes. Les premiers sont hydrolysés par l'acide chlorhydrique en mannose et celui-ci est dosé sous la forme de sa phénylhydrazone. La détermination des galactanes utilise la transformation de ces polysaccharides en galactose puis l'oxydation de celui-ci en acide mucique. Le dosage des mannanes semble assez précis quand les quantités présentes sont suffisamment élevées, celui des galactanes paraît assez grossier. La teneur en hexosanes des bois est de l'ordre de 13 o/o pour les gymnospermes et de 3 à 6 o/o pour les angiospermes.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE IV

DOSAGE DE LA LIGNINE

Certaines des méthodes d'extraction que nous avons décrites sont employées pour le dosage de la lignine, en particulier les méthodes de Klason, de Willstätter et la méthode au phénol. Aucune ne paraît exempte de critiques.

Méthode de Klason (129). — Le bois finement divisé est traité par de l'acide sulfurique à 64 o/o à froid pendant 24 heures. Toute la fraction polysaccharidique est ainsi dissoute. L'acide est étendu d'eau et la lignine filtrée, lavée à l'eau, à l'alcool chaud pour éliminer les résines, puis à la soude pour enlever les dernières traces d'acide, de nouveau à l'eau puis est séchée et pesée. Une calcination suit la pesée et l'on retire le poids des cendres du poids brut de lignine.

On a longtemps utilisé l'acide à 72 o/o mais il a été reconnu que la lignine ainsi obtenue contenait de l'acide sulfurique retenu énergiquement, et aussi des impuretés organiques (49).

La méthode de Klason a été récemment modifiée par Bamford et Campbell (130). Le bois est traité à 10 o/o d'eau par de l'acide sulfurique à 72 o/o pendant 5 à 6 heures à 10°. L'acide est ensuite dilué jusqu'à une teneur de 3 o/o, on fait alors bouillir le mélange pendant 2 heures, filtre, lave et sèche.

Méthode de Willstätter. — Elle est calquée sur la méthode d'extraction. Le bois préalablement débarrassé de ses résines et de ses graisses est traité par de l'acide chlorhydrique fumant dans un flacon bouché. Au bout d'une douzaine d'heures toute la cellulose doit être dissoute. On s'en assure. Après dilution du

IRIS - LILLIAD - Université Lille

liquide à l'eau froide, la lignine est séparée par filtration, lavée, séchée et pesée.

Krull (1, p. 177) varie un peu la méthode en soumettant 1 gramme de bois imprégné de 6 centimètres cubes d'eau à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de changement.

Méthode de Kalb et Schœller. — Elle utilise l'action du phénol comme il a été dit pour le dosage de la cellulose. On précipite la lignine passée en solution dans le phénol au moyen de l'éther. Les chiffres obtenus paraissent un peu forts, ce qui n'a rien d'étonnant puisqu'une partie du phénol est combinée à la lignine.

La méthode la plus simple est celle de Klason, elle n'est sûrement pas exempte de critiques, mais si les chiffres obtenus ne sont peut-être pas rigoureusement exacts, ils sont certainement aussi précis que notre conception même de la lignine et cela est suffisant.

Dosage des groupements méthoxyles. — Le dosage des méthoxyles de la lignine ou du bois est fondé sur la transformation du groupement $ROCH^3$ en ROH et ICH^3 sous l'action de l'acide iodhydrique. L'iodure de méthyle est distillé dans une solution alcoolique d'argent, il se forme alors quantitativement de l'iodure d'argent qui est pesé. On trouvera les détails de la méthode due à Zeisel (90) dans différents ouvrages (1). Ce procédé est aisément transformable en microméthode.

Résultats. — Voici d'après Ritter (131) quelques résultats de dosages de lignine et de groupements méthoxy dans différents bois.

Espèce	*o/o lignine*	*o/o OCH^3 dans le bois*	*o/o OCH^3 dans la lignine*
Pin jaune occidental. .	26,75	4,45	13,13
Pin blanc occidental . .	24,30	4,47	15,10
Chêne.	24,68	5,70	16,99
Eucalyptus	26,74	6,56	15,01
Peuplier jaune (cœur) .	23,69	6,03	20,22
Noyer d'Amérique (cœur)	22,85	5,79	18,43

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Voici maintenant les teneurs en lignine de différents bois dosés par trois méthodes différentes (König et Becker, 132).

Nature du bois	Lignine isolée par SO^4H^2 à 72 o/o	Lignine isolée par HCl à 42 o/o	Lignine isolée par HCl gazeux
Bouleau	20,96	23,27	22,55
»	26,75	26,38	26,36
Hêtre.	23,99	22,69	22,90
Aulne	23,05	24,57	23,04
Frêne.	19,59	26,01	25,90
Peuplier	22,06	22,45	22,36
»	22,91	20,75	21,06

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CINQUIÈME PARTIE

INDUSTRIES DÉRIVÉES DU BOIS

IRIS - LILLIAD - Université Lille

MUSÉE INDUSTRIEL, COMMERCIAL ET COLONIAL
VILLE DE LILLE

18 NOV. 1942

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE PREMIER

LA CARBONISATION DU BOIS

L'industrie de la carbonisation du bois est assurément très ancienne. L'utilisation de l'acide pyroligneux et des goudrons de bois était connue des Egyptiens, et c'est vers 1789 que fut proposé, par Lebon, l'emploi du gaz de bois pour l'éclairage. Primitivement la carbonisation du bois visait à obtenir uniquement du charbon pour les usages métallurgiques et domestiques, aussi le seul procédé employé était-il celui de l'antique meule de forêt. Puis la houille venant remplacer presque complètement le charbon de bois, l'industrie de la carbonisation ne put subsister qu'en effectuant une récupération soignée des produits volatils : acide acétique et alcool méthylique. Depuis le milieu du XIXe siècle la carbonisation en usine a donc largement supplanté les procédés primitifs, sans toutefois cependant les faire disparaître complètement. Entre 1915 et 1920 apparurent successivement l'acide acétique et le méthanol de synthèse, il semblait donc que la pyrogénation du bois n'eût plus aucune raison d'être. Elle s'est cependant maintenue du fait qu'elle a pu fournir des produits d'un prix sensiblement égal à ceux des composés synthétiques. D'excellents ouvrages et articles ont paru sur la carbonisation du bois, nous nous limitons ci-dessous à une rapide synthèse et nous nous permettons de renvoyer aux précédents ouvrages le lecteur qui désirerait de plus amples détails (133, 134, 135).

Etude théorique de la carbonisation du bois. — Si dans une cornue, nous chauffons progressivement du bois, en recueillant les produits qui se dégagent, nous observons :

a) au-dessous de 200° l'eau contenue dans le bois distille avec de faibles quantités d'acide, il n'y a ni décomposition appréciable du bois ni dégagement gazeux ;

b) de 200° à 250° la décomposition du bois commence, la quantité d'eau recueillie augmente ainsi que la teneur en acide, enfin

IRIS - LILLIAD - Université Lille

il se produit un fort dégagement de gaz constitués surtout d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone;

c) aux environs de 280° la décomposition du bois devient exothermique, les goudrons apparaissent en quantité appréciable, le dégagement gazeux et la distillation de jus pyroligneux passent par un maximum;

d) de 300° à 400°, la décomposition du bois est pratiquement terminée, la distillation et le dégagement gazeux diminuent jusqu'à s'arrêter.

Si nous examinons maintenant les produits obtenus nous pouvons les classer en quatre groupes :

1° le charbon de bois resté dans la cornue et qui constitue pour les bois durs au maximum 38 o/o du bois (industriellement de 25 à 30 o/o) ;

2° et 3° la fraction liquide séparée en deux couches. La couche supérieure aqueuse, de couleur rouge, a une réaction acide, c'est le jus pyroligneux (33 à 35 o/o du bois). La couche inférieure d'un brun noirâtre constitue les goudrons (8 à 9 o/o) ;

4° enfin les produits gazeux qui sont combustibles.

Le charbon de bois. — Le charbon de bois n'est pas du carbone pur. Celui obtenu dans les meules répond grossièrement à la formule $C^{16}H^{10}O^{2}$, celui produit en usine correspond à $C^{16}H^{5}O$. La teneur en cendres est d'environ 2 o/o, celle en eau de 5 o/o. Il possède un pouvoir absorbant marqué pour les gaz.

Le *jus pyroligneux* comprend principalement de l'eau, de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone, de l'acide formique et des goudrons solubles dans l'eau à la faveur de l'acide acétique.

Les *goudrons* sont constitués de furfurol, de carbures aliphatiques, de produits phénoliques comprenant du phénol, des crésols, du gaïacol et du créosol.

Les *gaz* de la carbonisation du bois sont formés principalement de gaz carbonique, d'oxyde de carbone avec un peu de méthane et d'éthylène.

Origine des produits de la carbonisation du bois. — Les distillations comparées des principaux constituants du bois : cellulose, lignine et polysaccharides permettent de connaître les origines des divers produits de la carbonisation.

L'alcool méthylique provient de la destruction des groupes

IRIS - LILLIAD - Université Lille

méthoxyles et par conséquent presque exclusivement de la lignine avec peut-être un faible appoint dû aux matières pectiques. Mais il s'en faut de beaucoup que tous les méthoxyles soient transformés en méthanol, une partie se retrouve sous forme de méthane et une autre dans les éthers méthyliques des produits phénoliques (gaïacol, créosol).

L'acide acétique, les gaz et le charbon proviennent de tous les constituants. Cependant la lignine donne plus de charbon que la cellulose. Dans les goudrons les produits phénoliques proviennent de la lignine. Le furfurol est évidemment produit par les pentosanes.

Les constituants particuliers du bois ne jouent un rôle important que dans la carbonisation des bois résineux. Les huiles essentielles distillent sans grande modification tandis que les résines sont profondément transformées.

Les substances comme l'acétone, l'acétate de méthyle, etc., ne sont pas des produits primaires de la pyrolyse mais proviennent des réactions secondaires subies par l'acide acétique et l'alcool méthylique.

Technique de la carbonisation.

Les appareils. — On range les appareils en deux catégories, d'une part, ceux dans lesquels la récupération des produits volatils est nulle ou pratiquement nulle, ce sont les appareils de forêts, d'autre part, les appareils d'usines conçus pour une récolte quantitative des gaz et des liquides de la carbonisation.

L'antique meule à charbon de bois est bien connue de tous, nous en avons représenté le schéma sur la figure 8. La combustion est amorcée en projetant dans la cheminée *c* des bûches enflammées. Des évents *e* sont pratiqués à la base de la meule pour assurer l'aération. Quand la carbonisation est terminée on ferme les évents pour laisser le charbon s'éteindre faute d'air. Après refroidissement le charbon est trié.

Des améliorations ont été apportées à la meule classique, elles tendent pour la plupart à remplacer la couverture de feuille et de gazon qui s'écroule au cours de la combustion par des matériaux plus solides : maçonnerie ou tôles.

Les goudrons de la carbonisation des produits résineux ont

IRIS - LILLIAD - Université Lille

plus de valeurs que le charbon, aussi même dans le procédé à la meule les récolte-t-on. On y arrive en donnant à la meule la disposition de la figure 9 qui représente une « meule norvégienne ».

Les fours industriels de distillation du bois sont de deux types principaux, les fours à cornues verticales et les fours à cornues

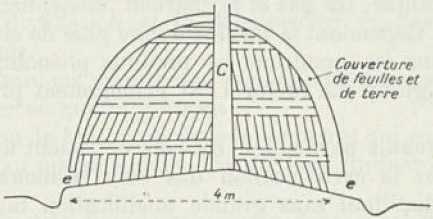


Fig. 8.

horizontales. Les cornues verticales sont des cylindres d'acier ou le plus souvent de tôle de 12 à 15 millimètres à fond bombé de capacité variable (jusqu'à 400 m³), la partie supérieure est fermée par un couvercle comportant la tubulure de dégagement des pro-

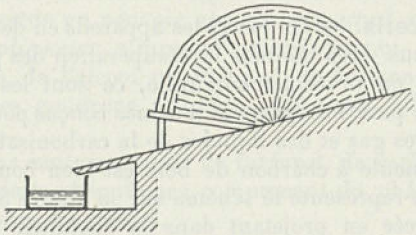


Fig. 9.

duits volatils. Les cornues verticales sont fixes ou mobiles. Dans les appareils à cornues fixes, celles-ci sont disposées par paires dans un massif de maçonnerie. Le foyer ainsi que le dispositif de condensation sont communs aux deux cornues. Un système de registres permet de chauffer alternativement l'une ou l'autre. Le chargement et le déchargement se font à la main ce qui

IRIS - LILLIAD - Université Lille

nécessite une main-d'œuvre coûteuse, c'est l'inconvénient majeur de ces appareils. Pour les cornues d'une centaine de mètres cubes il est cependant encore acceptable.

Les cornues mobiles de 3 à 6 mètres cubes sont disposées en ligne ou en cercle dans un massif de maçonnerie. Là aussi le foyer et l'appareil de condensation sont communs. Les cornues reposent dans leur alvéole non par le fond mais par un collier. Un pont roulant permet de retirer la cornue une fois la carbonisation terminée et de la remplacer par une autre remplie de bois frais. Les fours à cornues verticales sont assez employés, ils donnent de bons rendements mais les pertes en calories sont élevées et la manutention coûteuse.

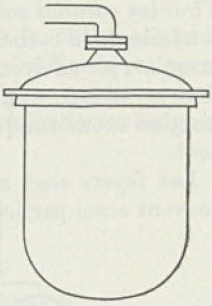


Fig. 10.

Les cornues horizontales sont fixes, ce sont des chambres en tôle de 10 à 15 millimètres d'épaisseur, cylindriques ou parallélépipédiques. Chaque extrémité est fermée par des portes. La longueur varie de 8 à 15 mètres et le diamètre de 2 mètres à 2 m. 50. Le chargement se fait au moyen d'un train de wagonnets (en général quatre) qui pénètre tout entier dans la cornue. La carbonisation dure environ

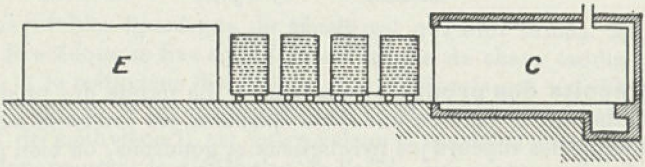


Fig. 11.

24 heures après quoi le train de wagonnets est rapidement enfourné dans l'étouffoir E où il se refroidit. Un autre train lui succède immédiatement dans la cornue. Les avantages de ce dispositif sont la commodité des manœuvres et les faibles pertes de calories puisque la cornue reste constamment chaude. Les inconvénients résident dans la difficulté d'avoir une température uniforme dans un appareil aussi grand. Les derniers perfectionnements des

IRIS - LILLIAD - Université Lille

fours à cornues horizontales tendent à réunir en une seule chambre compartimentée le tunnel de séchage, la cornue et l'étouffoir.

Conduite de la carbonisation. — Autrefois, l'ouvrier réglait la marche du foyer à l'aspect du jus pyroligneux, aujourd'hui les cornues sont munies pour la plupart de pyromètres. La conduite de la carbonisation consiste à chauffer lentement le bois jusqu'à 270° environ. La décomposition du bois s'amorce et la chaleur libérée suffit à poursuivre la distillation. Une fois la réaction exothermique terminée on chauffe, de nouveau, jusqu'à 400°.

Les foyers sont alimentés en houille de qualité médiocre et souvent aussi par les gaz de la distillation.

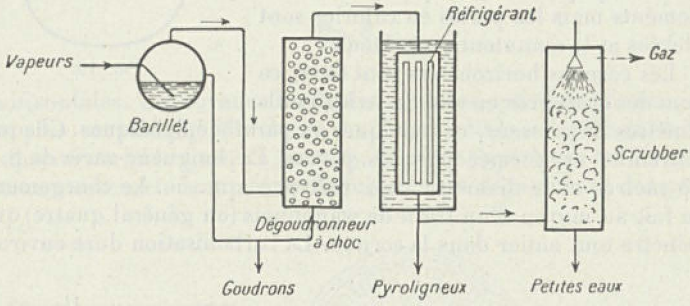


Fig. 12.

Récolte des produits volatils. — La récolte des produits volatils peut se faire en une seule opération par condensation de la totalité des vapeurs jus pyroligneux et goudrons, ou bien peut comporter un dégoudronnage préalable suivi d'une condensation du jus pyroligneux. Un schéma de dispositif à dégoudronnage est représenté sur la figure 12. On y remarque une tour de lavage ou scrubber qui permet de récupérer les vapeurs d'alcool méthylique entraînées par les gaz. Ceux-ci sont renvoyés au foyer.

Traitement des produits. — Des quatre groupes de substances obtenues lors de la carbonisation, seuls le charbon et les gaz ne subissent pas de traitement ultérieur. Le charbon est vendu après triage, quant aux gaz ils sont utilisés par l'usine.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Le traitement du jus pyroligneux a pour but la séparation de l'acide acétique et du méthanol. Deux sortes de procédés sont utilisés, les premiers fixent l'acide acétique sous forme de sel de chaux et distillent le méthylène (mélange de méthanol et d'acétone), les seconds (procédé Suida) séparent les deux constituants par distillation fractionnée.

Il existe plusieurs variantes du procédé à la chaux. Le plus classique, dit des trois chaudières, consiste à distiller le jus pyroligneux d'une première chaudière A (fig. 13) dans une seconde B qui contient un lait de chaux. En A le jus abandonne les gou-

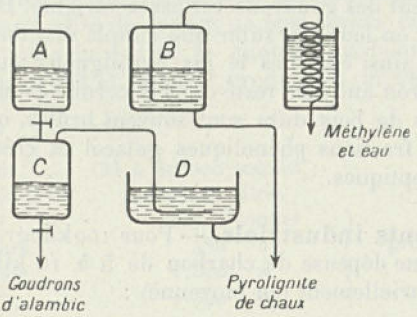


FIG. 13.

drons solubles (goudrons de vinaigres) qui sont brûlés. En B l'acide acétique se fixe sous forme d'acétate de chaux tandis que l'eau et le méthylène distillent et sont condensés par un réfrigérant. Lorsque le jus pyroligneux de la chaudière A ne contient plus de méthylène il est envoyé dans la troisième chaudière C, où l'on poursuit la distillation de l'acide qui se neutralise dans un lait de chaux D.

Le procédé à saturation indirecte n'est utilisé que pour les jus ayant subi un bon dégoudronnage préalable. Le jus est neutralisé par un lait de chaux et le méthylène séparé par distillation. Ce procédé évite la distillation totale du jus pyroligneux. On peut aussi (saturation directe) supprimer la condensation du jus pyroligneux et faire arriver celui-ci directement dans le lait de chaux, l'eau et le méthylène sont condensés par la suite. Ici encore un bon dégoudronnage préalable est nécessaire.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Dans le procédé Suida, le jus pyroligneux est soumis à une rectification qui sépare le méthylène du jus pyroligneux, de ce dernier on extrait l'acide acétique, par lavage des vapeurs au moyen d'un solvant bon marché, huile de goudrons de bois par exemple.

Les méthodes utilisant la saturation fournissent donc :

a) Les flegmes, solution d'alcool méthylique à 10°-15°. ;

b) Une solution de pyrolignite de chaux.

Les flegmes sont soumis à une rectification qui donne le méthylène 90°. La solution de pyrolignite de chaux est évaporée jusqu'à obtention du sel solide (80 o/o d'acétate).

Le traitement des goudrons est assez variable. Dans le cas des bois résineux on leur fait subir une simple distillation dans une cornue, sont ainsi éliminés le jus pyroligneux et les huiles de pin. Le goudron anhydre resté dans la cornue est utilisé tel quel. Les goudrons de bois durs sont souvent brûlés, quelquefois on en retire les fractions phénoliques gaïacol et créosote utilisées comme antiseptiques.

Rendements industriels. — Pour 100 kilogrammes de bois nécessitant une dépense de charbon de 5 à 10 kilogrammes on obtient industriellement (en moyenne) :

	Bois durs	*Bois résineux*
Gaz.	10 à 13 m^3	10 à 13 m^3
Charbon	20 à 25 kgr.	25 à 30 kgr.
Pyroligneux. . .	40 à 50 litres	40 à 50 litres
Goudrons. . . .	6 à 8 »	6 à 10 »

La composition des gaz est assez variable, elle oscille entre les nombres suivants :

CO^2 : 50 à 60 o/o ; CO : 28 à 35 o/o ; CH^4 : 3 à 18 o/o ; C^2H^4 : 1 à 3 o/o.

La richesse du pyroligneux en acide et méthylène est beaucoup plus grande avec les bois durs qu'avec les bois tendres. Pour 100 kilogrammes de bois on obtient en moyenne :

IRIS - LILLIAD - Université Lille

	Bois durs	*Bois tendres*
	—	—
Acide (acétique, formique, etc.)	4 à 5 kgr.	1 à 2 kgr.
Méthylène	1,5 à 2 litres	0,5 à 0,75 litre

De nombreux essais ont été tentés en vue d'obtenir de meilleurs rendements en acide et en méthylène, tous ont pour principe d'imprégner le bois avant la carbonisation, d'un produit minéral, base, acide ou sel. Les résultats n'ont pas encore conduit à des réalisations pratiques (134). Il n'existe pas de statistiques concernant les quantités de bois carbonisés. Lichtenberger (134) estime à 2 millions le nombre de tonnes de bois traités en usines, dans le monde et à plus du double la quantité carbonisée en forêts. En France entre 1933 et 1935 la production moyenne annuelle a été :

Charbon de bois. .	35 à 40.000 tonnes	
Méthylène Régie 90°	2.400.000 litres	
Acide acétique . .	1.700 tonnes	provenant des jus pyroligneux
Acétate de chaux. .	480 »	provenant des jus pyroligneux
» de soude. .	1.500 »	provenant des jus pyroligneux
Acétone	2.300 »	provenant des jus pyroligneux

Usages des produits de la carbonisation du bois. — Outre son emploi comme combustible ou dans les gazogènes, le charbon de bois trouve un assez grand débouché dans l'affinage de certains métaux.

Le pyrolignite de chaux sert à la préparation de l'acide acétique et de ses dérivés.

Le méthylène, additionné d'acétone (25 o/o) constitue le dénaturant de l'alcool éthylique.

Les goudrons de bois résineux (goudron de Norvège) sont utilisés pour l'imprégnation des cordages et le calfatage. Les goudrons de bois durs donnent la créosote et le gaïacol, utilisés directement comme anticryptogamiques (imprégnation des bois).

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE II

L'HYDROLYSE DU BOIS

SUCRES ET ALCOOL DE BOIS

Introduction. — On a depuis longtemps pensé à hydrolyser la cellulose et les polysaccharides du bois pour obtenir des sucres, lesquels peuvent être utilisés à la nourriture du bétail ou conduire après fermentation à l'alcool éthylique, mais la réalisation industrielle s'est heurtée à de nombreuses difficultés et l'on peut dire qu'aujourd'hui l'industrie de l'hydrolyse du bois cherche encore sa voie. Deux méthodes principales existent pour transformer en sucres une partie des constituants du bois, ce sont :

a) L'hydrolyse par les acides dilués (généralement l'acide sulfurique) à chaud et sous pression ;

b) L'hydrolyse par les acides concentrés (généralement l'acide chlorhydrique) à froid.

A priori si l'on ne tient compte que du prix du bois et de sa teneur en polysaccharides, l'alcool de bois devrait être obtenu à bon marché, mais divers facteurs interviennent pour en augmenter le prix, ce sont :

a) Le fait que dans la méthode à l'acide sulfurique dilué le rendement en sucres est loin d'être quantitatif ;

b) La nécessité de munir les appareils de revêtements spéciaux et coûteux dans le cas du traitement à l'acide chlorhydrique concentré ;

c) Dans les deux méthodes le principal sous-produit : la lignine, obtenue en quantité presque aussi grande que les sucres, est pratiquement sans valeur marchande.

On voit donc dans quels sens se sont orientées les recherches à caractère industriel, sur l'hydrolyse du bois :

1° L'amélioration du revêtement dans l'hydrolyse par les acides dilués ;

2° La recherche d'alliages ou de revêtements résistants à l'acide chlorhydrique concentré dans la seconde méthode ;

IRIS - LILLIAD - Université Lille

3° L'utilisation rémunératrice de la lignine.

Si quelques progrès fort intéressants ont été faits en ce qui concerne les deux premières questions, il en va tout autrement pour la troisième. L'emploi de la lignine comme combustible ou comme matière de remplissage n'est qu'un pis aller et l'on peut dire qu'en fait, le problème n'est pas résolu, ce qui est amplement expliqué par l'état de nos connaissances sur la structure de la lignine. On voit donc comment le problème pratique de la fabrication de l'alcool de bois est directement lié à un problème théorique : la constitution de la lignine. Du jour où nous saurons tirer de cette dernière substance des produits rémunérateurs, l'alcool de bois sera obtenu à un prix infime et pourra jouer un rôle important comme carburant de remplacement.

Des sucres, provenant du bois, sont obtenus comme sous-produits de la fabrication de la pâte au bisulfite (voir p. 102), leur utilisation comme source d'alcool est entrée dans la pratique industrielle. Comme ces sucres sont produits par l'hydrolyse du bois sous l'action de l'acide sulfureux, il nous paraît logique de traiter dans ce chapitre de la fabrication de l'alcool de bois dit alcool au sulfite.

Etude théorique de l'hydrolyse du bois. — L'hydrolyse du bois est un phénomène complexe qui intéresse tous les constituants du bois, car il est bien certain que la lignine originelle subit une transformation avant de devenir la lignine d'extraction que nous connaissons. De nombreux travaux ont été faits sur la question, utilisant comme agents d'hydrolyse des acides divers (sulfureux, sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique, etc...), nous ne considérerons ici que les travaux ayant quelque rapport avec le problème industriel, c'est-à-dire que nous n'envisagerons que les hydrolyses par les acides chlorhydrique et sulfurique. Une distinction importante doit être faite entre le traitement du bois par les acides concentrés à froid et celui par les acides dilués à chaud.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique concentré (à 40-42 o/o) est en tous points comparable à la méthode d'extraction de la lignine de Willstätter, le rendement en « sucres » est très voisin du théorique. L'action des solutions diluées d'acide sulfurique (1,5 à 2 o/o) à chaud (170°) est au contraire beaucoup plus complexe par suite de phénomènes secondaires.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Si l'hydrolyse des constituants du bois avait lieu sans réactions secondaires nous obtiendrons :

A partir de la cellulose : du glucose.
» de la lignine : de la lignine d'extraction et un peu de méthanol.
» des hémicelluloses : du xylose et des acides uroniques.
» des pentosanes : principalement du xylose.
» des hexosanes : des hexoses (surtout du mannose).

A ces produits viendrait s'ajouter le glucose fourni par certains constituants particuliers (tannins, amidon, etc...).

La solution de « sucres » débarrassée de la lignine par filtration contiendrait donc : *a*) des sucres fermentescibles : glucose, mannose ; *b*) des sucres non fermentescibles : xylose.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 40 o/o montre que l'on obtient effectivement ce résultat avec un rendement quasi quantitatif qui est de l'ordre de 60 à 75 o/o de sucres réducteurs, lesquels comprennent entre 50 et 80 o/o de sucres fermentescibles suivant les espèces de bois. Malheureusement l'hydrolyse par les acides concentrés se heurtent à des problèmes pratiques difficiles à résoudre, récupération de l'acide et protection des appareils contre l'attaque de l'acide, aussi l'hydrolyse par les acides dilués et à chaud, qui ne présente pas ces inconvénients a-t-elle été étudiée.

C. Meunier (136) a montré que lorsque du bois était traité à chaud par des acides dilués il se superposait à la réaction primaire d'hydrolyse des réactions secondaires détruisant une partie des sucres. Les résultats peuvent s'exprimer au moyen de deux courbes l'une montrant la proportion de sucres formés, et l'autre celle des sucres détruits en fonction du temps. Ces courbes ont l'aspect de la figure 14. On y voit qu'au début de l'attaque une fraction du bois (probablement les hémicelluloses, les pentosanes et hexoxanes et une partie de la cellulose) est rapidement hydrolysée, tandis que la destruction des sucres est faible. Par la suite cette dernière augmente et arrive à devenir aussi importante que la formation.

Le problème consiste donc à se placer dans des conditions telles que la destruction soit faible et la formation importante, mais alors on ne peut espérer un rendement quantitatif ni même voi-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

sin puisque une partie de la cellulose échappera à l'hydrolyse. Kressmann a préconisé comme conditions optima pour 100 parties de bois, 125 d'eau, 1,8 à 2,5 d'acide sulfurique et une température de 174° (7,5 kg.) maintenue de 12 à 15 minutes.

Une autre solution consiste à éliminer les sucres du mélange réactionnel au fur et à mesure de leur formation. C'est vers cette solution que l'on semble s'orienter aujourd'hui, mais la réalisation pratique est assez difficile.

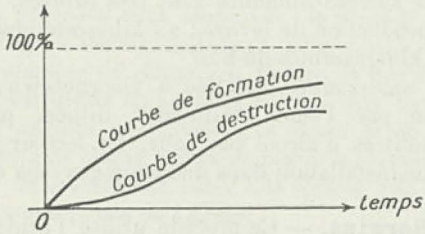


Fig. 14.

Nos connaissances sur les réactions qui produisent la transformation des sucres sous l'action des acides dilués et à chaud sont assez sommaires. Les pentoses donnent évidemment du furfurol et de l'acide formique, le glucose doit donner l'ω-hydroxyméthylfurfurol qui lui-même conduit à l'acide lévulique et à l'acide formique. Le mannose se décompose sensiblement à la même vitesse que le glucose.

Réalisations industrielles. — Comme les réalisations industrielles ne sont guère sorties — sauf pour l'alcool dit au sulfite — de la période des essais nous ne mentionnerons ici que deux exemples typiques des divers procédés qui ont été préconisés.

Procédé Scholler. — L'hydrolyse est obtenue par l'acide sulfurique dilué, entre 178° et 180° sous une pression de 8 atmosphères. Le bois est soumis à une sorte de percolation qui entraîne les sucres formés et les soustrait ainsi à des actions ultérieures. L'installation à l'usine de Tornesch comportait en 1934 trois percolateurs de 6.500 litres de capacité totale. La quantité de bois

IRIS - LILLIAD - Université Lille

traitée par 24 heures était de 2.500 kilogrammes (137). Pour 100 kilogrammes de bois les rendements sont de :

	Conifères	*Bois durs*
Lignine.	30 à 33 kgr.	20 à 25 kgr.
Sucres fermentescibles. . .	40 »	35 »
Pentoses	10 »	20 »

Les liqueurs sucrées obtenues sont très diluées, elles étaient utilisées à la production de levure : 25 kilogrammes de produits secs pour 100 kilogrammes de bois.

Une usine américaine installée à Georgetown, utilisant la saccharification par l'acide sulfurique diluée, produisait en 1912, 60 hectolitres d'alcool par jour. Le lecteur trouvera des détails sur cette installation dans des ouvrages déjà cités (138).

Procédé Bergius. — Ce procédé utilise l'acide chlorhydrique fumant (42 o/o). Voici comment il est décrit dans une publication assez récente (139). Le bois est séché dans des tambours rotatifs jusqu'à une teneur en eau inférieure à 8 o/o, il est ensuite traité à contre-courant dans une batterie de diffuseurs. La solution acide sortant du dernier diffuseur et contenant 32 o/o de sucres réducteurs est distillée sous vide à la température de 36°. Cette distillation se fait dans des appareils en céramique spéciale, conduisant bien la chaleur. L'acide ainsi récupéré retourne au diffuseur, la solution des sucres qui contient encore 20 o/o d'acide est atomisée dans des évaporateurs.

Le produit solide ainsi obtenu ne contient plus que 1 à 2 o/o d'acide et 90 o/o de sucres. Additionné de trois fois son poids d'eau il est mis à chauffer une demi-heure à 120°, pour parfaire l'hydrolyse.

Les rendements obtenus par ce genre de procédé sont les suivants :

	Pour 100 kgr. de bois	
	Conifères	*Hêtre*
Sucres réducteurs	66 kgr.	72 kgr.
Lignine	33 »	25 »
Acide acétique	4 »	6 »

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Alcool au sulfite. — Dans le traitement du bois pour la préparation de la cellulose par la méthode sulfitique (voir p. 102) une petite fraction de la cellulose et une grande partie des polysaccharides sont hydrolysées. Les lessives résiduaires contiennent donc des sucres dont 60 à 65 o/o sont fermentescibles. On peut estimer à 16 o/o du poids du bois la quantité de sucre formé (pour un rendement en cellulose de 50 o/o), la fermentation de ces sucres a donc pu être envisagée et réalisée. Pour que la fermentation soit possible il faut éliminer l'acide sulfureux de la liqueur, trois procédés sont employés : le procédé suédois neutralise et précipite l'acide sulfureux sous forme de sulfite de chaux par adjonction de chaux à la lessive, le procédé Hägglund oxyde l'acide sulfureux en acide sulfurique par barbotage d'air, la lessive est ensuite neutralisée à la chaux et au carbonate de chaux, le sulfate de chaux s'élimine par décantation.

Le procédé américain fait subir à la lessive une ébullition qui élimine une bonne partie de l'acide.

La fermentation est ensuite conduite avec des levures particulièrement résistantes (138, 140).

Les productions d'alcool par ce procédé sont de 2 millions d'hectolitres pour la Suède (1920), 120.000 hectolitres pour l'Allemagne.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE III

LES PATES A PAPIER ET LA CELLULOSE DE BOIS

SOIE ARTIFICIELLE. EXPLOSIFS. FILM

Chacun sait que l'industrie du papier a aujourd'hui remplacé, presque complètement, les anciennes matières premières, coton et chiffons, trop coûteuses, par le bois, les pailles, l'alfa et d'autres végétaux. Nous ne parlerons ici que des pâtes de bois qui sont d'ailleurs les plus importantes par le tonnage (plus de 90 o/o de la production mondiale). Les fabrications des pâtes à papier et du papier sont deux industries en général distinctes. Nous ne parlerons ici que de la première, et d'une manière assez succincte, le lecteur trouvera d'amples compléments dans des ouvrages spécialisés (141).

Généralités. — La fabrication de pâte à papier à partir du bois consiste à séparer les fibres les unes des autres. On arrive à ce résultat de deux manières :

a) par des procédés mécaniques qui déchiquettent le bois et en libèrent ainsi les fibres ;

b) par des procédés chimiques qui par des moyens divers solubilisent la lignine et divers constituants du bois sauf la cellulose.

Il y a donc une différence essentielle entre les deux catégories de procédés, avec l'un la pâte obtenue contient tous les constituants du bois, tandis qu'avec l'autre elle est formée de cellulose.

Les procédés chimiques sont au nombre de deux (pour le traitement du bois) :

1° le procédé à la soude, consiste à traiter le bois à l'autoclave par une solution de soude, dans la variante dite procédé au sulfate une partie de la soude est remplacée par du sulfure de sodium ;

2° le procédé au bisulfite dans lequel le bois est traité à l'autoclave par une solution de bisulfite alcalin ou alcalino-terreux.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Comparaison des diverses pâtes. — a) *Pâte mécanique*, elle se fait généralement avec du sapin et de l'épicéa et un peu aussi avec le peuplier, le tilleul et le bouleau. Sous l'action mécanique la fibre du bois est coupée et plus ou moins déchiquetée, aussi faut-il l'associer à des pâtes chimiques pour la fabrication du papier. On utilise les pâtes mécaniques pour le papier journal et le carton.

b) *Pâtes à la soude et au sulfate*, elles proviennent en général du pin, du bouleau, du hêtre, du peuplier, etc. On en distingue deux qualités : 1° les pâtes « Kraft » qui ont subi une cuisson juste suffisante pour séparer les fibres, une partie de la lignine n'est pas solubilisée, elle donnera de la solidité au papier. Ces pâtes sont brunes ; 2° les pâtes blanches plus « cuites », utilisées pour le papier blanc.

c) Les *pâtes bisulfitiques* sont les plus importantes, elles peuvent être préparées uniquement à partir de bois pauvres en résines : sapin, épicéa, bouleau, etc. Ce sont des pâtes très peu colorées, leur richesse en α-cellulose les fait utiliser comme matière première pour la viscose et la nitrocellulose.

L'importance relative des différentes pâtes peut se chiffrer ainsi (d'après la production américaine de 1918) : pâte mécanique : 26 o/o, pâte bisulfitique 56 o/o, pâte à la soude 12 o/o, pâte au sulfate 6 o/o.

La pâte mécanique.

La préparation de la pâte mécanique consiste, après traitements préalables du bois, à appliquer les rondins de bois contre des meules de grès tournant rapidement. Un courant d'eau évite l'échauffement et entraîne la pâte. Celle-ci doit subir un traitement avant d'être utilisée.

Traitements préalables du bois. — Ils consistent dans le tronçonnage et l'écorçage. Le tronçonnage effectué par des scies circulaires découpe le bois en tronçons de longueur égale à la largeur de la meule. L'écorçage est nécessaire pour obtenir une pâte blanche. Trois types d'appareils le réalise : les trommels, les écorceuses à plateaux et les écorceuses à fraises. Les deux derniers conduisent à un écorçage parfait mais qui entraîne une perte de bois (pour plus de détails voir Dupont (141)).

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Fabrication de la pâte. — Nous en avons indiqué le principe plus haut, et donnons dans la figure 15 un schéma explicatif. Les appareils employés sont appelés défibreurs, les uns sont à marche discontinue, les autres à marche continue. La pression du bois contre la meule est assurée par des presses hydrauliques dans les premiers et par des chaînes sans fin dans les seconds.

Traitement de la pâte. — La pâte brute est composée de bûchettes, de pâte grossière et de pâte fine. La séparation des bûchettes s'obtient au moyen de tamis à secousses à mailles larges (9 mm. de diamètre). Le classement en pâte grossière et en pâte fine s'opère dans des tamis cylindriques tournant autour de leur axe. Ces appareils sont appelés classeurs. La finesse des tamis varie avec l'emploi auquel est destinée la pâte. La pâte grossière constituée de fibres trop grosses est raffinée c'est-à-dire transformée en pâte fine par passage entre deux meules, une fixe et l'autre mobile. La pâte raffinée est envoyée au classeur.

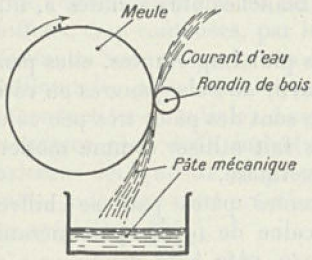


Fig. 15.

La pâte ainsi obtenue est extrêmement diluée, on doit la concentrer plus ou moins suivant qu'elle est utilisée sur place, à proximité ou au contraire très loin. La siccité d'une pâte s'exprime par la teneur en pâte sèche. Par exemple une siccité de 5 o/o signifie que la pâte est constituée de 95 o/o d'eau et 5 o/o de fibres. La concentration de la pâte s'effectue dans des appareils différents suivant la siccité désirée.

La pâte mécanique s'obtient en général à partir de bois blancs, de sorte qu'il n'y a pas lieu de la blanchir. Une variante de la pâte mécanique est la pâte dite mi-chimique. Elle s'obtient comme la pâte mécanique mais le bois a été préalablement traité par la vapeur d'eau ou l'eau sous pression. Ce traitement ramollit le bois et la dépense de force motrice est diminuée. Les fibres des pâtes mi-chimiques sont plus longues que celles des pâtes mécaniques mais ont l'inconvénient d'être colorées.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Pâtes à la soude et au sulfate.

Les procédés à la soude et au sulfate reposent sur le même principe : la dissolution des substances incrustantes du bois dans les liqueurs alcalines. Dans le procédé à la soude la concentration en alcali diminue au cours de la cuisson de sorte que l'attaque du bois est irrégulière. Dans le procédé au sulfate l'adjonction de sulfure de sodium régularise la teneur en soude par suite de la réaction d'hydrolyse :

$$Na^2S + 2H^2O \rightarrow 2NaOH + H^2S.$$

Un autre avantage du procédé au sulfate vient de ce que le traitement du bois a lieu en milieu réducteur ce qui conduit à une pâte plus blanche. Le nom de ce procédé vient de ce que le sulfate est la matière première utilisée ; celle-ci est réduite en sulfure dans le procédé de récupération.

Les deux procédés ne diffèrent du point de vue technique que par la méthode de récupération des réactifs minéraux ; nous les traiterons donc simultanément.

Etudes théoriques des procédés à la soude et au sulfate. — La dissolution de la lignine dans les lessives alcalines ne se fait pas grâce à l'existence ou la création d'une fonction acide mais beaucoup plus vraisemblablement (voir p. 31) par suite de la formation d'un phénolate alcalin. Le peu que nous savons sur ce phénolate a été dit plus haut. Mais si la mise en solution de la lignine est la réaction principale de la délignification du bois, il s'en faut qu'elle soit la seule. La cellulose, les pentosanes sont plus ou moins attaqués ainsi que les constituants particuliers du bois.

Dans le procédé à la soude la marche de la cuisson et ses résultats peuvent être résumés ainsi :

1° une faible fraction de la cellulose est rapidement transformée en produits solubles, le reste subit aussi une solubilisation, mais faible et à une vitesse qui reste pratiquement constante durant toute la cuisson ;

2° les pentosanes se divisent en deux parties : une qui est éliminée rapidement au début de la cuisson et l'autre qui reste dans la pâte ;

IRIS - LILLIAD - Université Lille

3° la lignine se dissout rapidement dans la liqueur alcaline et son élimination pratique de la pâte est obtenue assez vite, néanmoins elle n'est pas totale.

Si nous examinons maintenant la composition de la liqueur noire en matières organiques, nous trouvons principalement la lignine, des acides volatils acétique et formique, du méthanol et éventuellement des résines et des tannins. Les quantités d'acides volatils et de méthanol obtenues par le traitement à la soude sont plus élevées que celles que fournit la pyrogénation du bois, aussi quelques tentatives (voir p. 101) ont-elles été faites pour récupérer ces produits. L'origine du méthanol n'est pas douteuse, mais en fait une faible portion seulement des groupements méthoxyles de la lignine est ainsi transformée. Quant à l'acide acétique il provient peut-être d'une destruction de certains pentosanes.

L'allure du phénomène de la délignification est un peu différente dans le procédé au sulfate. Tout d'abord il y a formation de dérivés sulfurés, à odeur nauséabonde, ce qui constitue l'inconvénient majeur du procédé. Ensuite l'attaque de la cellulose est moindre que dans le procédé à la soude, l'élimination de la lignine est encore plus rapide. La quantité d'acide acétique contenue dans la liqueur noire est la même, celle de méthanol est un peu moindre.

Traitement préalable du bois. — Le bois est séché, écorcé et découpé en copeaux ayant environ 1 cm. × 2 cm. × 3 cm. Ce découpage est obtenu par passage du bois dans une découpeuse, puis dans un broyeur à choc. Un classement sépare les copeaux de la sciure et des morceaux trop longs.

Cuisson du bois. — Si le bois est traité par une faible quantité de soude ou du mélange soude + sulfure (150 kgr. par tonne de bois par exemple) la délignification n'est pas complète et la pâte reste brune. La lignine résiduaire joue le rôle de liant entre les fibres et la pâte ainsi obtenue conduit à un papier très solide, brun, le papier Kraft utilisé en particulier dans la fabrication des sacs de ciment. Si au contraire la cuisson s'effectue dans une lessive plus concentré (190 à 200 kg. de soude par tonne de bois) la pâte obtenue se laisse blanchir facilement mais la résistance du papier sera moindre ainsi que le rendement.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

La cuisson du bois s'effectue dans des autoclaves nommés lessiveurs. Pour une tonne de bois il faut environ 3 m³ 5 de lessive. Il existe deux types de lessiveurs, les uns rotatifs, les autres fixes. Les premiers d'une capacité de 25 à 30 m³ tournent autour d'un axe horizontal. Cette rotation assure le brassage de la masse. Le chauffage se fait par injection de vapeur à travers l'axe (fig. 16).

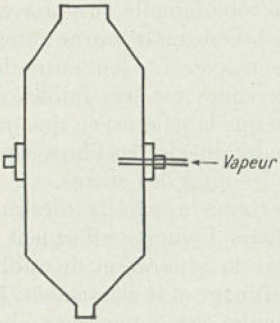


Fig. 16.

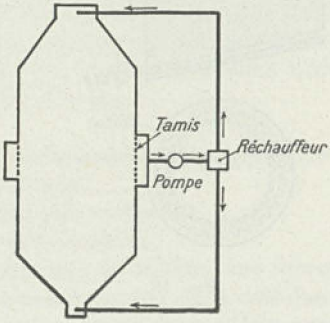


Fig. 17.

Les lessiveurs fixes sont plus grands (50 à 60 m³), la régularité de l'attaque du bois est assurée par une circulation de la lessive (fig. 17).

La durée de la cuisson est de l'ordre de quelques heures sous 4 à 6 kg.

Traitement de la pâte. — Une fois la cuisson terminée il faut séparer la pâte de la liqueur noire, ce résultat est obtenu par un lavage méthodique. A la sortie du lessiveur le mélange pâte et liqueur noire est envoyé dans un diffuseur. Ces derniers sont des récipients d'une capacité voisine de celle des lessiveurs, ils sont disposés en batterie. L'eau de lavage circule d'un diffuseur à l'autre en commençant par les pâtes déjà lavées jusqu'aux pâtes nouvellement sorties des lessiveurs. Une fois lavée la pâte est tamisée pour éliminer les particules de bois non attaquées (incuits), puis concentrée de 3 o/o à 15 o/o de siccité environ. Elle est ensuite broyée dans des broyeurs à meule (souvent analogues aux moulins à huile), une première séparation des fibres est ainsi obtenue. Les grains de sables et autres impuretés lourdes

IRIS - LILLIAD - Université Lille

sont éliminés par décantation, puis la pâte est classée au moyen de tamis. Le refus des tamis s'en va dans des raffineurs destinés à en extraire de la pâte fine. Ces appareils sont constitués (raffineur type Jordan, fig. 18) par deux cônes munis de lames disposées suivant leurs génératrices.

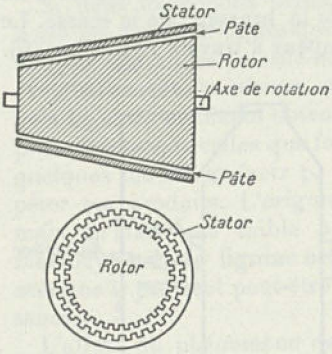


Fig. 18.

Le cône femelle ou stator est fixe, le cône mâle tourne autour de son axe. Le jeu entre les deux cônes est très faible, de sorte que la pâte est en quelque sorte laminée et les fibres séparées les unes des autres.

Certains appareils (désintégrateurs Lamort) effectuent à la fois la séparation du sable, le raffinage et le classement. Le raffinage est obtenu par choc des particules de pâte, entraînées par deux veines liquides circulant en sens inverse.

Une fois raffinée et classée la pâte est concentrée à 2 o/o, puis à un titre variable suivant sa destination.

Récupérations des réactifs minéraux. — La récupération des réactifs minéraux est indispensable, aussi bien dans le procédé à la soude que dans le procédé au sulfate. Dans les deux procédés les liqueurs noires sont concentrées, puis amenées à siccité. Le résidu solide ainsi obtenu appelé soda-kohl est dans le procédé à la soude calciné dans des fours tournants ce qui conduit à un mélange de soude et de carbonate de soude. Pour compenser les pertes on ajoute du carbonate de soude. Le mélange est caustifié à la chaux et la liqueur sodique rentre dans le cycle de la fabrication. Dans le procédé au sulfate le soda-kohl est additionné de sulfate de soude pour compenser les pertes, puis brûlé avec injection d'air. La chaleur de la combustion des substances organiques du soda-kohl est suffisante pour fondre les sels minéraux qui s'écoulent dans un bac rempli d'eau. Durant cette opération la majeure partie du sulfate de soude est réduite à l'état de sulfure par le carbone provenant de la lignine

IRIS - LILLIAD - Université Lille

et le gaz carbonique de la combustion se combine à la soude. C'est donc finalement un mélange de carbonate, de sulfure et d'un peu de sulfate que l'on obtient. Le carbonate de chaux est transformé en soude par le procédé habituel à la chaux, et la liqueur alcaline peut servir à une nouvelle fabrication.

Des procédés ont été préconisés pour récupérer une partie des matières organiques des liqueurs noires. Un des principaux (134) consiste à alcaliniser fortement les lessives résiduaires par de la chaux et à calciner en couche mince l'extrait sec. On obtiendrait ainsi pour une tonne de bois de pin 40 à 50 kilogrammes d'alcools et de cétones et 50 kilogrammes d'huile.

Comparaison des procédés à la soude et au sulfate. — Les matières premières minérales sont :

procédé à la soude : carbonate de soude et chaux ;

procédé au sulfate : sulfate de soude et chaux.

Le carbonate de soude est plus cher que le sulfate (une fois et demie environ) il en résulte qu'il y a une économie de ce côté dans le procédé au sulfate. D'autre part le rendement est meilleur avec ce dernier. Pour une tonne de pâte sèche il faut 6 mètres cubes de bois avec l'un et 6 m^3 6 avec l'autre.

La pâte à la soude est plus colorée que la pâte au sulfate, et donne un papier moins résistant. Il semblerait donc que le procédé au sulfate n'a que des avantages, en fait il n'a qu'un inconvénient, mais assez gros. Pendant la cuisson le sulfure de sodium réagit sur certains constituants du bois pour donner des mercaptans (par ex. le méthylmercaptan HCH^2SH) et des sulfures organiques (par ex. le diméthylsulfure $CH^3 — S — CH^3$) d'une odeur très puissante et très désagréable. L'existence d'une usine faisant de la pâte au sulfate se décèle pour un odorat moyen à une dizaine de kilomètres. Il en résulte l'obligation de n'installer ces usines qu'en dehors de toute zone habitée.

Pâtes bisulfitiques.

Le principe de la préparation des pâtes bisulfitiques est la dissolution de la lignine sous l'action de l'anhydride sulfureux par formation d'acides ligno-sulfoniques solubles dans l'eau. En fait l'anhydride sulfureux seul est suffisant pour délignifier le bois,

IRIS - LILLIAD - Université Lille

mais il présente l'inconvénient de s'oxyder en acide sulfurique qui noircit la pâte. Aussi industriellement utilise-t-on un mélange en solution d'acide sulfureux et de bisulfite de chaux. Ce dernier neutralise l'acide sulfurique et libère de l'acide sulfureux.

La marche de la cuisson et ses résultats sont les suivants. Au début l'élimination de la lignine est moins rapide que celle de la cellulose. La mise en solution de cette dernière, qui est un phénomène d'hydrolyse sous l'action de l'acide sulfureux, se poursuit à une vitesse constante durant toute la cuisson. Pour la lignine au contraire il y a une augmentation brusque de la vitesse de dissolution au bout de six à sept heures de chauffe et l'élimination de la lignine est presque totale au bout d'une dizaine d'heures.

Comme dans les procédés alcalins une partie des pentosanes passe en solution, l'autre reste dans la pâte. La quantité de méthanol contenue dans la lessive est beaucoup plus faible que dans le procédé à la soude.

L'hydrolyse d'une partie de la cellulose et des polysaccharides conduit à une teneur importante en sucres qui peut atteindre 16 à 20 o/o du bois pour un rendement en pâte de 48 à 50 o/o. Les procédés de récupération de ces sucres sous forme d'alcool ont été traités précédemment (p. 93).

Les bois résineux ne peuvent être employés pour la fabrication des pâtes bisulfitiques, d'une part parce que la résine ne se dissout pas dans la liqueur sulfitique, protégeant ainsi le bois contre la délignification et donnant de plus des taches sur le papier. Les bois riches en tannins sont aussi difficiles à traiter par ce procédé.

Le traitement préalable du bois est le même que pour les autres pâtes, nous n'en parlons donc pas.

Cuisson du bois. — Comme pour les procédés précédents on distingue deux sortes de pâtes, les unes délignifiées incomplètement : pâtes dures et les autres où l'extraction de la lignine est presque totale : pâtes faciles à blanchir. Voici la composition des lessives utilisées (d'après Dupont) :

	Pâtes dures	*Pâtes faciles à blanchir*
SO^2 total	4,32 o/o	5,0 o/o
SO^2 libre	3,37 »	4,0 »
SO^2 combiné.	1,05 »	1,0 »
CaO.	0,92 »	1,0 »

IRIS - LILLIAD - Université Lille

La température de cuisson est moindre que dans les procédés alcalins, elle est au maximum de 150° pour les pâtes faciles à blanchir. La pression de vapeur est donc faible et varie de 3 kgr. 7 à 4 kgr. 8. Il en résulte que les lessiveurs peuvent avoir une grande capacité (jusqu'à 250 m³), mais ils doivent être munis d'un revêtement inattaquable aux acides. Ce revêtement ne doit pas comporter la moindre fissure et doit être surveillé soigneusement.

La cuisson dure de 9 à 14 heures au maximum. Après quoi l'on procède au dégazage qui s'accompagne d'une récupération de l'anhydride sulfureux.

Traitement de la pâte. — Il est en tous points analogue à celui des pâtes alcalines.

Liqueur sulfitique résiduaire. — Les réactifs minéraux de la liqueur sulfitique ne peuvent être récupérés, aussi souvent les évacue-t-on purement et simplement. Cependant ces lessives sont riches en matières organiques (7 o/o environ) puisque plus de la moitié du bois passe en solution. Ces substances organiques comprennent de la lignine (34 o/o), des hydrates de carbone (17 o/o), des matières azotées, des résines, des graisses, etc., et il serait souhaitable qu'on les récupérât. Diverses suggestions ont été proposées pour l'utilisation de ces sous-produits, en particulier l'emploi de la totalité du mélange comme combustibles, comme colles, comme succédané des matières tannantes, mais tout cela ne constitue que des pis aller. Nous avons parlé plus haut de la fermentation alcoolique des sucres de la liqueur sulfitique, nous n'y reviendrons pas, nous remarquerons simplement qu'il ne s'agit là que d'une récupération partielle puisqu'elle ne vise que les hydrates de carbone et parmi ceux-ci, seulement ceux qui sont fermentescibles.

Avantages et inconvénients du procédé au bisulfite. — Les avantages du procédé au bisulfite peuvent être résumés ainsi :

1° Le rendement en pâte est meilleur qu'avec les procédés alcalins.

2° La pâte est peu colorée et facile à blanchir.

3° L'absence de récupération simplifie l'appareillage.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Les inconvénients sont :

1° La nécessité de n'utiliser que certains bois (surtout l'épicéa).

2° L'obtention de liqueurs noires à peu près inutilisables.

3° L'obligation d'utiliser des lessiveurs munis d'un revêtement spécial et coûteux.

En fait les inconvénients sont largement compensés par les avantages et le procédé au bisulfite est le plus employé. Il est seul de plus à permettre l'obtention de pâte à haute teneur en α-cellulose nécessaire pour la viscose et la nitrocellulose.

Blanchiment des pâtes.

Le blanchiment des pâtes de bois s'obtient par action du chlore gazeux, ou des hypochlorites, il y a d'une part oxydation des matières colorantes et d'autre part formation de dérivés chlorés de la lignine solubles dans les alcalis. La pâte subit donc en même temps qu'un changement de coloration une véritable épuration par élimination de la plus grande partie de la lignine résiduelle. Les pentosanes présents dans la pâte paraissent peu touchés par le blanchiment, quant à la cellulose elle-même elle peut subir une légère oxydation.

Les procédés de blanchiment industriels sont au nombre de quatre, dont trois surtout sont importants.

Procédé au chlore gazeux. — La pâte est mise à blanchir encore humide dans des caisses de 3 à 4 mètres cubes généralement en bois résineux. Le chlore circule sur la pâte qui est disposée sur des gradins en chicane. Pour 500 kilogrammes de pâte il faut environ 25 kilogrammes de chlore et l'opération dure une douzaine d'heures. Un lavage alcalin, puis un autre à l'eau suivent immédiatement le traitement au chlore.

Procédé au chlorure de chaux. — C'est le procédé le plus répandu. Pour 500 kilogrammes de pâte sèche, il faut 7.500 litres de solution à 25 grammes de chlorure de chaux par litre. L'opération qui dure 3 heures environ se fait soit dans des « piles à blanchir » où le brassage de la masse s'obtient par la rotation d'une roue à palettes, soit dans de grands réservoirs placés en série où la pâte est traitée par des liqueurs de blanchiment de plus en plus concentrées.

Après blanchiment la pâte est lavée à l'eau jusqu'à élimination complète du chlorure de chaux.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Procédé à l'hypochlorite de soude. — Ce procédé ne diffère que peu du précédent. Il est particulièrement économique quand l'hypochlorite est produit au fur et à mesure des besoins par électrolyse d'une solution de sel.

Procédé au permanganate. — Il est très rapide, une quinzaine de minutes de traitement sont suffisantes, le bioxyde de manganèse resté sur la pâte est éliminé par de l'acide sulfureux.

Composition des pâtes et rendements.

La composition des pâtes est variable avec les usages auxquels elles sont destinées, nous n'envisagerons ici que les pâtes suffisamment cuites où la délignification a été très poussée, laissant de côté les pâtes Kraft et bien entendu la pâte mécanique.

La teneur en cellulose totale des pâtes bisulfitiques est plus élevée que celle des pâtes à la soude et au sulfate, elle peut atteindre 99 o/o pour les premières, tandis que pour les secondes elle est de l'ordre de 95 à 96 o/o. La différence est encore plus marquée pour les proportions d'α-cellulose dans la cellulose et corrélativement mais en sens inverse pour les β et γ-celluloses. Voici quelques ordres de grandeur :

	α-cellulose	*β-cellulose*	*γ-cellulose*
Pâte bisulfitique . .	83 à 88 o/o	2 à 5 o/o	8 à 15 o/o
» à la soude . .	50 à 80 »	12 à 40 »	5 à 12 »
» au sulfate . .	60 à 85 »	10 à 30 »	10 à 11 »

Les quantités de cendres sont à peu près les mêmes dans les différentes pâtes, elles dépassent rarement 1 o/o. La lignine par contre est plus abondante dans les pâtes délignifiées par les procédés alcalins, elle constitue 1 à 2 o/o des pâtes bisulfitiques et 2 à 5 o/o des pâtes alcalines.

Les rendements industriels en pâte sèche par rapport au bois mis en œuvre sont les suivants (141) :

	Pin	*Sapin*	*Peuplier*
Procédé bisulfitique . .	51 o/o	57 o/o	55 o/o
» à la soude . . .	40 »	38 »	44 »
» au sulfate . . .	44 »	42 »	48 »

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE IV

AUTRES INDUSTRIES DÉRIVÉES DU BOIS

Nous dirons quelques mots rapides de quelques industries dérivées du bois. La fusion alcaline du bois pour obtenir de l'acide oxalique n'a plus guère qu'un intérêt historique, l'extraction des tannins au contraire est encore tout à fait actuelle. Enfin nous citons pour mémoire l'utilisation du bois comme matière de remplissage (matières plastiques, linoléum) et la fabrication de bois agglomérés ou « reconstitués » (isorel).

Fusion alcaline du bois (1). — Pendant longtemps la fusion du bois avec les alcalis (soude ou potasse) a été la source principale d'acide oxalique. Aujourd'hui ce produit est obtenu par des procédés synthétiques. Lors de la fusion alcaline du bois il se produit de l'acide oxalique, de l'acide protocatéchique, de la pyrocatéchine, de l'acide acétique et de l'acide formique. Les proportions sont environ 65 o/o, 5 o/o, 0,5 o/o, 18 o/o et 0,5 o/o en présence d'air. D'après ce que nous avons dit de la lignine, les acides protocatéchiques et la pyrocatéchine en sont des produits de dégradation. Pour l'acide oxalique, il provient en majeure partie de la cellulose, il ne faut pas oublier cependant que la fusion alcaline de la lignine donne dans certaines conditions des quantités appréciables d'acide oxalique. Quant à l'acide acétique il est vraisemblablement obtenu à partir de tous les constituants du bois.

Extraction des tannins (135). — Les matières premières les plus importantes sont le québracho, le châtaignier, le chêne, l'acacia, le palétuvier et le sumac. Le bois est tout d'abord découpé et broyé, puis soumis à une extraction à l'eau chaude.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Celle-ci se fait d'une manière méthodique par circulation de l'eau (80 à 90°) des bois les plus épuisés vers les bois frais. Outre les tannins, l'eau chaude entraîne des matières diverses. On les élimine après refroidissement de la solution aqueuse par filtration. Quelquefois on décolore les jus au bisulfite de soude.

Les solutions tannantes ainsi obtenues sont très diluées, on les concentre à un degré variable. On distingue : les extraits liquides contenant de 40 à 50 o/o de tannins, les extraits pâteux à 70 o/o, les extraits secs à 80-85 o/o.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

IRIS - LILLIAD - Université Lille

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux.

1. — Hawley (L. F.) et Wise (L. E.). — *La chimie du bois*, traduction Barry (Dunod, édit., 1931), 355 pages. Ouvrage extrêmement complet, comprenant l'étude chimique des constituants du bois, un exposé critique des méthodes d'analyses, la décomposition du bois sous l'action des agents physiques, chimiques et biologiques. Ce livre est à jour jusqu'en 1925, il contient de très nombreuses références. Les industries dérivées du bois n'y sont pas traitées.

2. — Hägglund (E.). — *Holzchemie* (Leipzig, 1928), 258 pages. Ouvrage un peu analogue au précédent, en différant surtout par la plus grande ampleur donnée à l'exposé de la structure histologique du bois. L'analyse du bois, par contre, y est très rapidement traitée. Un chapitre est consacré à la dégradation du bois dans la nature. Pas de partie industrielle. Nombreuses références.

3. — Dupont (G.). — État de nos connaissances sur la chimie de la lignine, *Chimie et Industrie*, t. **19**, p. 3 à 23 et 407 à 416. La première partie comprend les procédés d'extraction de la lignine, ses propriétés physiques et chimiques, ainsi que les formules qui en ont été données. La seconde traite des applications techniques des lignines industrielles.

Cellulose.

4. — Payen. — *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. **7**, pp. 1052 et 1125 (1838) ; *ibid.*, t. **8**, p. 169 (1839) ; *ibid.*, t. **9**, p. 149 (1839). La farine de bois est traitée par 20 fois son poids d'acide nitrique concentré pendant 30 heures, puis filtrée et lavée avec de la soude. Le résidu de cette attaque est de la cellulose. Le bois est constitué principalement de cellulose et d'une « matière incrustante » plus riche en carbone que la cellulose.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

5. — Battegay et Denivelle. — *La cellulose* (Hermann et Cie, édit., 1935). Ouvrage en deux parties de 55 et 45 pages, la première est consacrée aux généralités sur la cellulose et aux réactions propres à éclairer la structure de cette substance, la seconde comporte les autres réactions de la cellulose. Dans la première partie on trouve les méthodes de séparation et de purification. Importante bibliographie.

6. — Duclaux (J.) et Champetier (G.). — Article « Cellulose » du *Traité de Chimie organique* de Grignard, Dupont et Locquin (Masson, édit., 1938), t. **8**, pp. 697 à 862 et pp. 1199 à 1210. Exposé très complet de nos connaissances sur la cellulose en général et les celluloses d'origines diverses. Quelques mots sur les produits qui les accompagnent. Dosage de la cellulose, détermination des β, α et γ-celluloses. Bibliographie complète de la question à jour jusqu'en 1936.

7. — Staudinger (H.). — Sur la constitution des colloïdes moléculaires. *Bull. Soc. Chim.*, t. **49**, p. 1267 (1931). Étude sur les séries de « polymères homologues ». Poids moléculaires de diverses préparations de cellulose, et leur degré de polymérisation. Bibliographie.

8. — Haworth (N. N.) et Machemer (H.). — *J. of Chem. Soc.*, 1932, pp. 2270-2277. Méthylation de la cellulose et hydrolyse du produit ainsi obtenu en vue de déterminer le degré de polymérisation. Pour 200 grammes de cellulose méthylée les auteurs ont obtenu 1,1 gr. de tétraméthylméthylglucoside, ce qui en admettant une perte de 10 o/o conduit à une masse moléculaire comprise entre 20.000 et 40.000, soit 100 et 200 unités de glucose.

9. — Meyer (K. H.) et Mark (H.). — *Zeit. physik. Ch.*, B., t. **2**, pp. 115-145 (1929) (Voir aussi B. **61**, p. 593 (1928)). Les résultats de l'étude rœntgénographique de la cellulose sont bien représentés par une maille monoclinique d'axes : $a = 8{,}3$, $b = 7{,}9$, $c = 10{,}3$ Å et d'angle $\beta = 84°$. La longueur de la micelle de ramie naturelle dépasserait 500 Å, ce qui correspond à 60 à 100 groupes glucose.

10. — Andress (K. R.). — *Zeit. physik. Ch.* (B.), t. **2**, pp. 380-394 (1924). Étude des intensités du diagramme rœntgénographique de la cellulose. Le modèle proposé par Meyer et Mark est bien en accord avec ces intensités. Le solide élémentaire aurait pour dimensions : $a = 8{,}23$, $b = 10{,}28$, $c = 7{,}84$, $\beta = 84°$.

11. — Herzog (R. O.) et Jancke (W.). — *Berichte*, t. **53**, pp. 2162-2164 (1920). Sur la constitution physique des combinaisons orga-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

niques à poids moléculaire élevé. Application de la méthode de Debye et Scherrer à la cellulose (coton, ramie, cellulose de bois) et à l'amidon (riz, maïs, froment).

12. — Hess (K.), Messmer (Fr.) et Lzublitsch (N.). — *Ann. chem.*, t. **144**, pp. 287-327 (1925). Le degré de pureté d'une cellulose est donnée par le pouvoir rotatoire de sa solution cuproammonique. Le pouvoir rotatoire est déterminé par les quantités de cuivre et de cellulose présentes dans la solution. Les écarts sont inférieurs à 2 o/o pour les celluloses de bois, de ramie, de coton, comparées à la cellulose de désacétylation.

13. — Heuser (E.) et Aiyar (S.). — *Zeit. angew. chem.*, t. **37**, pp. 27-28 (1924). Contribution à l'étude de la cellulose de bois. Preuves de l'identité des celluloses de bois et de coton apportée par la formation avec des rendements semblables, de divers dérivés de la cellulose.

14. — Wise (L.) et Russel (W.). — *Ind. Eng. Chem.*, t. **15**, pp. 815-818 (1923). Preuves apportées en faveur de l'identité des celluloses de bois et de coton. Toutes les celluloses de bois donnent par acétolyse de l'octo-acétate de cellobiose. Le groupement cellobiose est caractéristique de toutes les celluloses étudiées.

15. — Sherrard (E. C.) et Blanco (G. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **45**, pp. 1008-1013 (1923). Obtention de mannose dans l'hydrolyse de la cellulose de bois. Les quantités obtenues varient de 1,86 o/o à 7,64 o/o pour la cellulose extraite de l'épicéa (*white spruce*). Les auteurs déduisent de ces résultats la non-identité des celluloses de bois et de coton.

16. — Bell (D. J.). — *Bioch. Journ.*, t. **26**, pp. 590-597-598-608 (1932). Comparaison des celluloses de bois et de coton, d'après leur comportement à la méthylation, suivie ou non d'une hydrolyse. Suivant l'auteur, il y aurait des différences marquées entre la cellulose de bois et celle de coton. Les diverses celluloses de bois devant être considérées comme une classe de substances homologues.

17. — Barsha (J.) et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, t. **56**, p. 748 (1934). En réponse à l'article précédent (16), les auteurs ont obtenu des celluloses de bois se laissant méthyler jusqu'à des teneurs comprises entre 43,72 et 44,24 o/o contrairement à l'affirmation de D.-J. Bell, qui n'a pu obtenir que des teneurs de 36,3 à 39 o/o (La valeur théorique serait 45 o/o). Il y aurait donc bien identité entre les celluloses de bois et de coton.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

Hémicellulose, Polysaccharide, Pectine.

18. — Schulze (E.). — *Berichte*, t. **24**, p. 2277. L'auteur propose de désigner sous le nom de cellulose la fraction de la membrane cellulaire difficilement attaquable par les acides minéraux étendus et sous le nom d'hémicellulose la fraction la plus soluble dans les acides étendus. Les hémicelluloses sont solubles dans la soude à 5 o/o.

19. — Normann (A. G.). — *Biochem. Journ.*, t. **31**, pp. 1579-1585 (1937). Les hémicelluloses peuvent s'extraire : *a*) par la soude à 4 o/o à froid, alternant avec de rapides traitements au chlore; *b*) par la soude plus diluée et chaude. Dans ce cas, les hémicelluloses contiennent un peu de lignine.

20. — Sands (L.) et Nutter (P.). — *J. Biol. Chem.*, t. **110**, pp. 17-22 (1935). Extraction des hémicelluloses du bois de mesquite par traitements alternés au chlore et à l'ammoniaque, suivis d'un épuisement à la soude à 10 o/o. Plusieurs fractions sont ainsi obtenues, qui sont encore subdivisées par précipitation fractionnée. Les groupements OCH^3 sont fixés sur les acides uroniques.

21. — Schryver. — *Biochem. J.*, t. **17**, p. 501 (1922); t. **20**, p. 656 (1926). Les solutions alcalines d'hémicelluloses laissent précipiter par addition d'acide acétique, une fraction appelée hémicellulose A. Une fraction B est obtenue en additionnant d'alcool la solution privée d'hémicellulose A. Cette dernière fournit à l'hydrolyse une quantité appréciable d'acide glycuronique, l'hémicellulose B dans les mêmes conditions, ne donne qu'une faible proportion d'acide galacturonique.

22. — Anderson (E.). — *J. Biol. chem.*, t. **91**, pp. 559-570 (1931). Il y a deux sortes d'hémicelluloses : 1° des uronides de glucides; 2° des polysaccharides vrais, sans acides uroniques. Les deux sortes existent dans le bouleau blanc et le maïs, la première seule existe dans l'enveloppe de la graine de coton.

23. — Hawley (L. F.) et Norman (A. G.). — *Ind. Eng. Chem.*, t. **24**, pp. 1190-1194 (1932). Il y a deux groupes d'hémicelluloses : 1° les substances d'incrustation des parois cellulaires non intimement associées à la cellulose et contenant presque toujours un acide uronique; 2° les substances intimement associées à la cellulose et ne contenant jamais d'acides uroniques. Les auteurs proposent les termes de Polyuroniques pour les premières et de Cellulosanes pour les secondes.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

24. — O'Dwyer (N. H.). — *Biochem. Journ.*, t. **28**, pp. 2116-2124 (1934). Hémicelluloses du chêne anglais. Les hémicelluloses A de ce bois sont formées d'anhydroxylose et d'acide aldobionique.

25. — Anderson (E.) et Kinsman (S.). — *J. Biol. chem.*, t. **94**, pp. 39-47 (1931). Hémicelluloses de l'enveloppe de la graine de coton. Ces hémicelluloses contiennent de l'acide *d*-glycuronique, du *l*-xylose et une substance indéterminée qui a donné un acide aldobionique par hydrolyse. Les auteurs estiment qu'il y a estérification de la cellulose par les acides uroniques. Les pentoses seraient liés de la même manière.

26. — Wheeler (H. J.) et Tollens (B.). — *Berichte*, t. **22**, p. 1046. Les auteurs obtiennent par traitement du bois de hêtre à l'ammoniaque puis à la soude à 5 o/o une « gomme de bois » précipitable de sa solution de soude par l'alcool et l'acide chlorhydrique. L'hydrolyse de cette gomme de bois fournit du xylose.

27. — Haworth (W. N.) et Percival (E. G. V.). — *Chem. Soc.*, pp. 2850-2856 (1931). Préparation du diméthylxylane par traitement à la potasse et au sulfate diméthylique. Ce diméthylxylane a été ensuite dégradé, par acétolyse, oxydation, etc.... Les résultats font conclure aux auteurs que dans le xylane les résidus xyloses ont une structure pyranique. Un schéma du xylane est donné.

28. — Hägglund (E.) et Klingstedt (F. W.). — *Cellulose Chemie*, t. **5**, pp. 57-64 (1924). L'hydrolyse totale de la cellulose sulfitique et l'analyse des sucres ainsi obtenus permettent d'attribuer à cette cellulose la constitution suivante : 87 o/o cellulose, 6 o/o mannanes, 4,5 o/o de xylanes, 2,5 o/o lévulane.

29. — Schorger. — *Ind. Eng. Chem.*, t. **9**, p. 748 (1917). Étude quantitative de la teneur en mannane du bois de gymnospermes. Vingt-deux espèces ont été examinées qui ont toutes donné des mannanes en assez grande quantité. Au contraire, six bois durs examinés n'ont pas donné de mannose par hydrolyse.

30. — Bertrand (G.) et Brooks (G.). — *Ann. Ferment.*, t. **2**, pp. 513-539 (1936). Composition des tissus ligneux : angiospermes (France) contiennent de 15 à 34 o/o de glucides qui, par hydrolyse, fournissent surtout du xylose. Les gymnospermes (France) contiennent de 22,5 à 31 o/o de glucides donnant par hydrolyse surtout du mannose.

31. — Shorger et Smith. — *Ind. Eng. Chem.*, t. **8**, p. 494 (1916).

IRIS - LILLIAD - Université Lille

8 à 17 o/o du bois de mélèze : *Larix occidentalis* sont solubles dans l'eau et sont constitués en majeure partie d'un galactane possédant un pouvoir rotatoire à 20° pour la raie D de 12°11. Par chauffage avec de l'acide chlorhydrique, ce galactane donne du furfural.

32. — Nowotnowna (A.). — *Bioch. J.*, t. **30**, pp. 2177-2183 (1936). Le dosage du mannose à l'état de phénylhydrazone n'est correct que si la concentration en mannose est supérieure à 10 o/o. Dans les bois tendres, les mannanes sont associés à la cellulose, ils peuvent en être séparés par hydrolyse.

33. — Anderson (E.). — *J. Biol. chem.*, t. **112**, pp. 531-539 (1936). Isolement à partir du bois de robinier (faux acacia) de substances voisines de l'acide polygalacturonique. Ces substances se trouvent dans la lamelle moyenne et les parois primaires des cellules, elles s'incrustent d'autres substances au cours de la croissance.

34. — Anderson (E.). Seigle (L. W.), Krznarich (P. W.), Richards (L.) et Marteny (W. W.). — *J. Biol. chem.*, t. **121**, pp. 165-174 (1937). Méthode d'extraction des matières pectiques. Le bois est épuisé : 1° par ClH, 0,05 N (pectine A) et NH^4OH à 5 o/o (pectine B); 2° on traite par le chlore et épuise par CH^3CH^2OH bouillant. On dissout la pectine C dans NH^4OH à 5 o/o. A, B, C sont précipitées par CH^3CH^2OH en présence de ClH.

La lignine.

36. — Brauns (E.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, pp. 2120-2127 (1939). Extraction par simple dissolution dans l'alcool d'une lignine « native ». Rendement 2 à 3 o/o du bois. Teneur en OCH^3 : 14,8 o/o. Donne des réactions colorées avec la phloroglucine et le phénol. Description des dérivés phénoliques (OCH^3 : 11,5 o/o), thioglycolique (OCH^3 : 10,5 o/o), acétylés (11,8 o/o, OCH^3), méhylé (21,4 o/o, OCH^3). Formule proposée : $C^{41}H^{32}O^6(OCH^3)^4(OH)^4C = O$. Analyse : C : 63,89 ; H : 6,07.

37. — Ahlm (C. E.) et Brauns (F. E.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, pp. 277-280 (1939). Extraction de la lignine par l'acide thioglycolique $HSCH^2 — CO^2H$. Rendement : 27,5 o/o du bois (épicéa). Soluble dans le dioxane, la pyridine et les alcalis dilués froids. Donne des composés d'addition avec la pyridine et la phénylhydrazine. Réactions colorées avec la phloroglucine. Formule proposée : $C^{42}H^{32}O^6(OCH^3)^5(OH^5)(HSCH^2CO^2H)^4$.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

38. — Friedrich et Diwald. — *Monat.*, t. **46**, p. 31 (1925). Voir aussi Friedrich et Brueda. — *Monat.*, t. **46**, p. 597. Obtention d'éthanol-lignine. Le bois est soumis à un traitement préliminaire complexe, comprenant des épuisements au soxhlet, une macération dans de la soude à 5 o/o, des lavages à l'eau, à l'acide acétique. Le bois est ensuite traité par deux fois son poids d'acide chlorhydrique à 17 o/o, puis après 24 heures est additionné de 10 parties d'alcool et mis à bouillir 10 heures.

39. — Doree et Wright. — *Bioch. J.*, t. **21**, n° 2 (1927). Après un traitement préliminaire très semblable à celui de Friedrich et Diwald (voir 38), le bois est traité à l'autoclave par de la soude à 4 o/o pendant 1 heure sous 8 atmosphères. Après filtration la solution neutralisée laisse précipiter la lignine dite « métalignine ».

40. — King (E. G.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. **14**, pp. 12-19 (1936). Critique du traitement préalable de Friedrich et Diwald. La méthanol-lignine traitée par la soude à 8-10 o/o ne perd pas d'OCH^3. Elle est insoluble dans les solutions de bicarbonate de soude. Ceci montre que la lignine ne contient pas de CO^2CH^3.

41. — Freudenberg (K.), Sohns (F.) et Janson (A.). — *Liebigs Ann.*, t. **518**, pp. 62-86 (1935). Détails du procédé d'extraction de la lignine par la liqueur de Schweitzer. La lignine obtenue contient 16 o/o OCH^3 (sapin finlandais), par traitement par les acides minéraux elle donne 1,1 o/o de HCHO. L'oxydation par CrO^3 donne 6 o/o d'acide acétique, d'où les auteurs concluent à l'existence d'un OH alcoolique tertiaire. Étude de l'ozonisation.

42. — Klason (P.). — *Cellulose Chemie*, t. **4**, pp. 81-84 (1923). Dosage de la lignine par traitement du bois sec par de l'acide sulfurique à 64 o/o. On abandonne une nuit, dilue et filtre. La lignine est ensuite traitée par de l'alcool chaud (élimination des résines et corps gras), puis par de la potasse 0,1 *n*.

43. — Klason (P.). — *Berichte*, t. **69**, pp. 676-678 (1936). Extraction de la lignine par traitement du bois par SO^4H^2 à 65 o/o. Sous l'action de l'acide sulfurique à 75 o/o, le xylose donne en 24 heures, 36 o/o d'un produit noir insoluble. Avec le même acide à 66 o/o, le xylose donne au bout de deux jours, 4,7 o/o d'un précipité noir. L'acide sulfurique retenu par la lignine peut être éliminé par ébullition avec ClH à 0,1 N.

44. — Dore. — *Ind. Eng. Chem.*, t. **12**, pp. 472 et 984 (1920). Les

IRIS - LILLIAD - Université Lille

lignines isolées au moyen d'acide sulfurique à 64 o/o retiennent des quantités appréciables de pentosanes. Ces derniers ne se retrouvent pas dans les lignines obtenues par l'emploi d'acide sulfurique à 72 o/o.

45. — Hilpert (H. S.) et Wisselinck (S.). — *Berichte*, t. **69**, pp. 680-684 (1936). Par traitement du xylose par l'acide sulfurique (3 à 5 o/o) dans le dioxane, on obtient une masse pulvérulente jaune. Le fructose a un comportement analogue. Ces précipités ont une composition voisine de celle de la lignine mais ne contiennent pas d'OCH^3.

46. — Harris (E. E.), Sherrard (E. C.) et Mitchell (R. L.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, t. **56**, pp. 889-893 (1934). La lignine isolée au moyen de l'acide sulfurique est plus pure que celles isolées par d'autres méthodes. Elle contient tous les OCH^3 de la lignine originelle et des groupements méthylène dioxy. Les lignines obtenues de cette façon de l'épicéa (spruce) et de l'érable (maple) fournissent respectivement 1,6 o/o et 0,8 o/o de formol.

47. — Willstätter et Zeichmeister. — *Berichte*, t. **46**, p. 2401 (1913). Traitement du bois finement pulvérisé par 20 fois son poids d'acide chlorhydrique à 40-42 o/o ($d = 1,21$). Au bout de 4 heures, on ajoute de la glace, et après 18 heures de l'eau. On essore et lave à l'acide chlorhydrique à l'eau alcaline puis à l'eau pure.

48. — Hägglund. — *Cellulose Chemie*, t. **4**, p. 73 (1923); t. **5**, p. 81 (1924); *Berichte*, t. **56**, p. 1886 (1923). 100 gr. de bois pulvérisé sont traités après deux extractions préalables l'une à l'éther, l'autre à l'acétone, par 2,5 litres d'acide chlorhydrique à 45 o/o, à 0°. Au bout d'un quart d'heure, on filtre, lave à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau. Une agitation énergique est nécessaire pendant le traitement à l'acide chlorhydrique.

49. — Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, t. **55**, pp. 4720-4727 (1933). La lignine de l'épicéa a été obtenue : 1° par le glycol additionné d'HCl ; 2° par HCH^2OH et ClH ; 3° par le phénol ; 4° par la méthode de Willstätter ; 5° par celle de Freudenberg. Toutes dérivent d'une unité commune (building unit) $C^{47}H^{52}O^{16}$ ou $C^{42}H^{32}O^6(OH)^5(OCH^3)^5$. Sur les cinq OH, trois sont aliphatiques, deux de nature acide, énolique ou phénolique. Le produit de condensation avec le phénol a pour unité élémentaire : $C^{42}H^{35}O^6(OH)^4(OCH^3)^5(OC^6H^5)(C^6H^4OH)^3$.

50. — Krull. — *Dissertation*, Dantzig (1916). La sciure humide est traitée pendant 24 heures par un courant de gaz chlorhy-

IRIS - LILLIAD - Université Lille

drique. Au bout de ce temps on fait un vide de 14 à 19 millimètres en élevant la température jusqu'à 70°. On ajoute de l'eau, fait bouillir 8 heures au bain-marie, filtre et lave.

51. — König et Rumpf (D'après G. Dupont (3)). — Le bois est traité à l'autoclave pendant 6 à 7 heures sous une pression de 6 atmosphères par 100 fois son poids d'acide chlorhydrique à 1 o/o.

52. — Wright (G. F.) et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, t. **59**, pp. 125-130 (1937). Extraction de la lignine au moyen de l'acide formique (12 à 14 o/o OCH^3). Séparation en cinq fractions. L'existence d'une fonction carbonyle est prouvée par l'addition de composé magnésien (1/2 CO par kilogramme de lignine). Des groupements hydroxyles sont formés par traitement par les alcalis froids (1 o/o) pendant 45 jours. La méthylation ne bloque pas tous les hydroxyles.

53. — Freudenberg (K.) et Sohns (F.). — *Berichte*, t. **66**, pp. 262-269 (1933). Extraction de la lignine de pin par CuO et NH^3 et acide dilué. Cette lignine en suspension dans l'eau et traitée par l'ozone se dissout complètement en donnant entre autres les acides oxalique et acétique.

54. — Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, 1935, 13 B, pp. 78-87. Études des lignines de Willstätter et Freudenberg. Obtention de dérivés méthylés et de phénol-lignines. Les produits dérivés des lignines de Freudenberg ont moins de méthoxy que ceux obtenus à partir de la lignine de Willstätter.

55. — Hunter (M. J.) et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1939, pp. 2196-2198. Sur l'absence du groupement méthylène dioxy dans la lignine. Le constituant de la lignine fournissant HCHO est moins stable que le pipéronal vis-à-vis de l'acide chlorhydrique.

56. — Grüss. — *Ber. deutsch. botan. Ges.*, t. **41**, p. 48 (1923). Extraction de la lignine par ébullition du bois avec de l'alcool éthylique additionné d'acide chlorhydrique. Obtention d'une lignine blanc jaunâtre fondant à 160°. Les résultats de Grüss paraissent plus que douteux.

57. — Cramer (A. B.), Hunter (M. J.) et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1939, pp. 509-516. — Éthanolyse du bois d'épicéa. Le bois est traité par de l'alcool contenant 3 o/o d'acide chlorhydrique, ébullition pendant 40 heures. On filtre, concentre l'alcool sous pression réduite, précipite la lignine par addition d'eau et extrait la liqueur aquo-alcoolique et la lignine à l'éther. Rendement 26 grammes d'huile

IRIS - LILLIAD - Université Lille

pour 400 grammes de bois. Dans la partie phénolique de ces huiles l'éthoxypropiovératrone a été identifiée (Cf. : 119-120-121).

58. — Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. 13 B, pp. 28-34 (1935). Préparation de la méthanol-lignine. On chauffe le bois d'épicéa avec CH^3OH contenant 2 o/o d'HCl à 90°-100°. Après filtration et concentration sous pression réduite la lignine est précipitée par l'eau. Teneur en OCH^3 : 21,6 o/o. Formule proposée pour l'unité élémentaire : $C^{42}H^{32}O^6(OCH^3)^5(OH)^5$.

59. — Gray (K. R.), King (E. G.) Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. 13, B, pp. 35-47 (1935). Préparation de 2 glycol-lignines par ébullition du bois avec du glycol contenant 0,05 o/o et 0,2 o/o d'HCl. La première contenait 16,9 o/o d'OCH^3, la seconde 16,5 o/o. Les teneurs en carbone étaient respectivement 62,8 o/o et 64,7 o/o. Par dissolution dans le chloroforme deux fractions ont été séparées. L'unité élémentaire de glycol-lignine aurait pour formule : $C^{42}H^{32}O^6(OCH^3)^5(OH)^4(OCH^2 — CH^2OH)$.

60. — Gray (K. R.), Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. 13, B, pp. 48-54 (1935). Traitement de la glycol-lignine par le tétraacétate de plomb et l'acétate mercurique. Le dernier permet d'obtenir une substance contenant 42,7 o/o de mercure, soit le rapport 1/1 avec les groupements OCH^3.

61. — Harris (E. E.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, t. **58**, pp. 894-896 (1936). Si 10 est le nombre d'OCH^3 présents dans la lignine complètement méthylée, les lignines isolées par l'acide sulfurique contiennent $6OCH^3$ pour les bois durs et 5 pour les bois tendres. L'extraction de la lignine par HCH^2OH et HCl donne des rendements de 30 o/o pour les bois durs et 15 o/o pour les bois tendres. Les méthanols-lignines perdent deux OCH^3 sous l'action du chlore sec.

62. — Marion (L.). — *Canad. J. Research*, t. **6**, pp. 521-531. Extraction de la lignine par ébullition du bois avec $CH^3 — O — CH^2 — CH^2OH$ et acide chlorhydrique. Cette lignine a été divisée en 5 fractions.

63. — Bühler. — *D. R. P.*, n° 14.467. — Obtention de cellulose à partir du bois par traitement à 180° par le phénol qui dissout la lignine. Le procédé est impraticable industriellement par suite de la trop grande quantité de phénol nécessaire.

64. — Hägglund. — *Cellulose Chemie*, t. **5**, p. 81 (1924). Précipitation de la lignine des liqueurs noires par acidification à HCl

IRIS - LILLIAD - Université Lille

ou SO^4H^2. On lave le précipité à l'éther et sèche. Rendement : 21,6 o/o du bois. Une partie (6,9 o/o) de la lignine reste en solution.

65. — Bechmann, Liesche et Lehmann. — *Biochem. Z.*, t. **139**, p. 491 (1923). La concentration de la soude influe beaucoup sur le rendement en alcali-lignine, mais peu sur les propriétés de la lignine. La durée et la température de la cuisson ont une grande influence sur les propriétés de l'alcali-lignine (couleur, solubilité, teneur en OCH^3).

66. — Holmberg et Wintzel. — *Berichte*, t. **54**, p. 2417. Ces auteurs distinguent une α-alcali-lignine insoluble dans l'alcool, et une λ-alcali-lignine soluble dans l'alcool. Le produit α est plus riche en oxygène que le produit λ. Aucun d'eux ne semble être un individu chimique défini.

67. — Powell et Whittaker. — *J. Chem. Soc.*, t. **125**, p. 357 (1924) et t. **127**, p. 132 (1925). Extractions d'alcali-lignines de différents bois et du lin. Soude employée : solution à 8-12 o/o, température : 140°-160°, durée de cuisson : 6 à 10 heures. Dérivés méthylés, acétylés, chlorés, bromés, nitrés de ces lignines. Hypothèse de l'existence du lignol dont les lignines ne seraient que des dérivés plus ou moins méthylés.

68. — König et Spitzer. — *Monat.*, t. **39**, p. 443 (1917). Les liqueurs sulfitiques sont concentrées au tiers dans le vide. On précipite le calcium par addition de la quantité calculée d'acide sulfurique, on filtre, puis on ajoute de l'acide sulfurique. Les acides ligno-sulfoniques précipitent, on les purifie sous forme de sel de baryum.

69. — Klason. — *Berichte*, t. **56**, p. 300 (1923). La β-naphtylamine ajoutée à la liqueur sulfitique précipite une partie des acides ligno-sulfoniques. Le reste s'obtient en neutralisant par la craie, précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, concentrant et précipitant finalement l'acide ligno-sulfonique par l'acide acétique.

70. — King (E. G.), Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. **13**, B, pp. 88-102 (1935). Obtention d'acide ligno-sulfonique pur par dialyse en présence de SO^2, précipitation par une solution concentrée de sulfate de quinoléine, décomposition du précipité par la soude. L'acide libre est instable, il devient insoluble lorsqu'il est chauffé au-dessus de 50°. Sont décrits : le sel de sodium, les esters méthylique et benzylique, des dérivés méthylés (18,4 o/o, 19,4 o/o et 27,7 o/o d'OCH^3).

71. — Thomlinson (G. H.) et Hibbert (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*,

IRIS - LILLIAD - Université Lille

t. **58**, pp. 340-345 (1936). Séparation des acides ligno-sulfoniques de la lignine d'épicéa par précipitation fractionnée par la quinoléine (Cf. Hägglund, *Zellstoff und Papier*, t. **13**, p. 261 (1933)).

72. — Melander. — *Cellulose Chemie*, t. **2**, p. 41 (1921). Par addition de chlorure de sodium aux liqueurs sulfitiques, il y a relargage de ligno-sulfonates, mais cette précipitation n'intéresse qu'une fraction des ligno-sulfonates.

73. — Cross et Engelstsadt. — *Central Blatt.*, t. **2**, pp. 1785, 2217, 2303 (1924). Obtention d'acides ligno-sulfoniques par traitement du bois à 100° pendant 24 heures par une solution aqueuse contenant 8,5 o/o de SO^2 et 0,25 o/o d'ammoniaque. Les acides ligno-sulfoniques sont séparés par dialyse.

74. — Friese (H.). — *Berichte*, t. **70**, pp. 1059-1071 (1937). Obtention d'acide ligno-sulfonique par dissolution du bois de pin dans le mélange anhydride acétique 1, acide acétique contenant 8 à 10 o/o de SO^4H^2 1. L'acide est purifié en passant par son sel de baryum. Rendement : 3 à 6 o/o.

75. — Kalb et Schœller. — *Central. Blatt.*, t. **2**, p. 933 (1923). Le bois est traité pendant 1 heure à 90° par 6 à 10 fois son poids de phénol additionné de 0,2 à 0,3 o/o d'acide chlorhydrique. On essore. Le filtrat est entraîné à la vapeur d'eau pour éliminer le phénol. On dissout dans l'alcool et précipite par l'eau.

76. — Jansen (G. V.) et Bain (J. W.). — *Canad. J. Research*, t. **15** B, p. 279 (1937). La sciure de sapin est chlorée dans l'alcool méthylique à froid. On précipite par l'eau. Chlore de nouveau dans HCH^2OH, filtre, précipite par l'eau, épuise le produit par CCl^4 et précipite par l'éther de pétrole. On obtient un produit homogène : $C^{42}H^{22}O^6Cl^{13}(OH)^2(OCH^3)^6$. Par traitement au zinc et à l'acide acétique, on obtient : $C^{42}H^{28}O^6Cl^6(OH)^4(OCH^3)^5CO^2CH^3$. Le produit insoluble dans CCl^4 répond à la formule : $C^{42}H^{25}O^6Cl^4(OCH^3)^6$.

77. — Suida (H.) et Tisch (H.). — *Monat.*, t. **53-54**, pp. 687-706 (1929). Extraction de la lignine par un procédé complexe comportant principalement une acétylation du bois par un mélange anhydride et acide acétique additionné d'acide sulfurique. Le produit obtenu est blanc, soluble dans le chloroforme et à 20 o/o dans l'acétone, il contient 37 à 39 o/o de CH^3CO.

78. — Whright et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1939, p. 1477. Extraction de la lignine de bouleau à l'acide formique. Détails expérimentaux de la méthode et fractionnement de la lignine ainsi obtenue.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

79. — Karrer et Baddung. — *Helv. Chem. Acta*, t. **6**, p. 817. Le bois sec est traité par le bromure d'acétyle. Tout passe en solution. Par addition d'eau glacée, on obtient un précipité qui est filtré et purifié plusieurs fois. Le produit obtenu est blanc mais contient du brome (de 10 à 20 o/o).

80. — Klason. — *Cellulose Chemie*, t. **4**, pp. 101-109. Le bois est traité 8 heures par l'eau à 100°, puis par l'alcool. La solution alcoolique contient 10 o/o du bois, de l'extrait l'auteur isole un produit précurseur (?) de la lignine.

81. — Klason. — *Berichte*, t. **63**, pp. 1983-1985 (1930). On peut extraire du bois, par l'eau deux substances dont la première est soluble dans le chloroforme et possède la composition de l'alcool coniférylique, la seconde est soluble dans l'alcool, il s'agirait du dimère du gaïacol-propylène-glycol-aldéhyde.

82. — Longhborough (D. H.) et Stamm (A. J.). — *J. Phys. Chem.*, t. **40**, pp. 1113-1132 (1936). Diverses méthodes de détermination des masses moléculaires ont donné pour la lignine des nombres compris entre 3.900 ± 300 et 10.000 ± 1.000. La valeur 10.000 est donnée par les méthodes qui supposent la molécule sphérique. La valeur la plus probable serait donc 3.900. Bibliographie de la question.

83. — Steeves (W. H.) et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, pp. 2194-2195 (1939). Les lignines extraites par les acides ou les solvants organiques additionnés d'acide chlorhydrique ne sont pas solubles dans les bisulfites alcalins, il n'en est pas de même de la lignine isolée par le procédé Suida et Tisch (Cf. 77). Détails du procédé d'extraction. Une fois acétylée la lignine obtenue a la composition : C : 62,3 o/o, H : 5,9 o/o, OCH^3 : 16,8 o/o, CH^3CO : 22,9 o/o.

84. — Herzog (R. O.) et Hilbner (A.). — *Berichte*, t. **64**, pp. 1288-1306 (1931). Étude des spectres d'absorption de différentes lignines. Conclusion : la lignine dérive d'un triphénol en partie méthylé. Pas de doubles liaisons conjuguées, pas de fonction cétone ou aldéhyde à l'état libre.

85. — Hibbert (H.) et Sankey (C. A.). — *Canad. J. Research*, t. **4**, pp. 110-118 (1931). La quantité de brome absorbée par la lignine dépend du temps, de la concentration, du solvant et de l'acidité. HBr agit comme catalyseur. Il y aurait une double liaison.

86. — Hägglund (E.) et Klingstedt (F. W.). — *Zeit. Physik. A.*, t. **152**, pp. 295-312 (1931). Extraction de la lignine par les alcools isoamylique, éthylique et méthylique additionné d'acide chlorhydrique. 30 à 40 o/o du bois passent en

IRIS - LILLIAD - Université Lille

solution. On évapore et reprend par la soude, on précipite par l'acide chlorhydrique. Les spectres ultra-violets sont un peu différents pour les conifères et pour les arbres à feuilles. Il y aurait au moins un noyau benzénique.

87. — Hibbert (H.) et Taylor (K. A.). — *Canad. J. Research*, t. **4**, pp. 240-253 (1931). Les auteurs étudient la vitesse d'absorption de l'acide hypochloreux par la glycol-lignine; ils concluent à l'existence d'un noyau phénolique (15 o/o de la lignine).

88. — Moore (R. G. D.), Wright (G. F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. **15** B, pp. 532-535 (1937). Après un travail complexe, les auteurs concluent à une proportion de 40 à 45 o/o de noyaux aromatiques dans la lignine de sapin.

89. — Buckland (I. K.), Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. **13** B, pp. 61-77. La phénol-lignine du bois d'épicéa a été séparée en deux fractions. La première insoluble dans l'éther est trois fois plus importante que la seconde soluble dans un mélange éther et dioxane. La première contient trois nouveaux hydroxyles phénoliques, un hydroxyle phénolique a réagi avec un OH de la lignine pour donner un éther-oxyde de phénol. La seconde fraction contient de 15 à 21 molécules de phénol pour une unité élémentaire de lignine.

90. — Zeisel. — *Monat.*, t. **6**, p. 989 (1885). Méthode de dosage des groupements méthoxy. Par traitement à l'acide iodhydrique concentré, le groupe OCH^3 est transformé en iodure de méthyle volatil qui est recueilli dans une solution alcoolique de nitrate d'argent. On pèse le précipité d'iodure d'argent.

91. — Hägglund et Sandelin (D'après Brauns (36)), voir aussi Kurth et Ritter (93). — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **56**, p. 2720 (1934). Sur un total de 4,6 o/o d'OCH^3 contenus dans le bois d'épicéa, 0,56 o/o font partie de la fraction polysaccharidique. On en conclut une teneur de 14,8 o/o d'OCH^3 pour la lignine originelle.

92. — Powell et Whittaker. — Voir n° 67.

93. — Ritter et Kurth. — *Ind. Eng. Chem.*, t. **25**, p. 1250 (1933). Tous les groupements acétyl du bois se trouvent dans l'holocellulose, c'est-à-dire dans la fraction polysaccharidique. Il n'y a donc pas de groupes $CH^3C = O$ dans la lignine.

94. — Hartig. — *Jahresberichte*, I, p. 263 (1861). — Kubel, *J. prakt. Chem.*, t. **97**, p. 243 (1866). — Tiemann et Haarmann, *Berichte*, t. **7**, p. 608 (1874); t. **8**, p. 1127 (1875); t. **9**,

IRIS - LILLIAD - Université Lille

p. 410 (1876). Existence de la coniférine dans le mélèze et les conifères. Structure de cette substance : glucoside de l'alcool méthoxy-3 hydroxy-4 cinnamique.

95. — Freudenberg. — *Berichte*, t. **72**, p. 217 (1939). Preuves apportées à l'appui de l'existence du groupement méthylène dioxy dans la lignine.

96. — Cross et Bevan. — *J. Chem. Soc.*, t. **38**, p. 666 (1880). Description d'un dérivé chloré de la lignine contenant 26,7 o/o de chlore et répondant à la formule $C^{19}H^{18}Cl^4O^9$. Un dérivé bromé contenant 23,3 o/o de brome est également mentionné.

97. — Hägglund et Urban. — *Cellulose Chemie*, t. **8**, p. 69 (1927) et t. **9**, p. 49 (1928). Présence du groupement OR dans les lignines extraites du bois par action d'un alcool ROH additionné d'acide chlorhydrique.

98. — Marshall (H. B.), Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. **13** B, pp. 103-113 (1935). L'alcali-lignine précipitée par un acide se sépare en : A) insoluble dans l'éther ; B) soluble dans le mélange éther-dioxane. Les dérivés acétylés et méthylés de A et B sont décrits, ainsi que les phénol-lignines correspondants. Celle provenant de B peut être séparée en deux fractions. On donne pour A : $C^{67}H^{71}O^{23}$ et pour B : $C^{108}H^{107}O^{37}$.

99. — Brauns (F.) et Hibbert (H.). — *Canad. J. Research*, t. **13** B, pp. 55-60 (1935). Obtention de phénol-glycol-lignine, 13,1 o/o de OCH^3. Trois molécules de phénol se condensent avec une de lignine. La quercétine ne se condense pas avec le phénol, la réaction de la lignine avec le phénol n'est donc pas due à des groupements flavone.

100. — Klason (P.). — *Berichte*, t. **64**, pp. 2733-2739 (1931). Il y a deux acides sulfoniques (du sapin) : α et β, le second est moins méthylé que le premier. Il correspond à deux lignines α et β ayant pour formules respectives : $(C^{10}H^{12}O^4)^6$ et $C^{10}H^{12}O^4$, $(C^9H^9O^4, COCH^3)^2$.

101. — Klason (P.). — *Berichte*, t. **67**, pp. 302-303 (1934). Formules des α et β-lignines :
$(C^{10}H^{12}O^4)^2$, M = 2.348 ; $(C^9H^9O^3OCOCH^3)^2$, M = 1.288.

102. — Freudenberg (K.) et Dürr (W.).)— *Berichte*, t. **63**, pp. 2713-2720 (1930). L'action de NO^2 sur la lignine se fait en deux phases, dans la première il y a fixation rapide, dans la seconde oxydation lente.

103. — Phillips (M.) et Goss (M. J.). — *Ind. Eng. Chem.*, t. **24**, pp. 1436-1441 (1932). Distillation de la lignine de maïs sous pression réduite. Ont été obtenus : distillat aqueux :

IRIS - LILLIAD - Université Lille

11,7 o/o comprenant : acide acétique, acétone, méthanol, catéchol; distillat huileux : 28,3 o/o comprenant : acide acétique, catéchol, phénol, *o-crésol*, gaïacol, créosol, vinyl-1 méthoxy-3 oxy-4 benzène, *n*-propyl-1 méthoxy-3 oxy-4 benzène, un acide diméthoxycarbonique : $C^8H^6O^2(OCH^3)^2$ et le *n*-nonacosane.

104. — Phillips (M.) et Goss (M. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **54**, pp. 1518-1521 (1932). L'alcali-lignine de blé est distillée avec du zinc en poudre dans une atmosphère d'hydrogène à une température inférieure à 400°. La fraction phénolique contient du gaïacol et du *n*-propyl méthoxy-3 oxy-4 benzène. La fraction neutre oxydée par MnO^4K donne de l'acide anisique.

105. — Phillips (M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **53**, pp. 768-674 (1931). L'alcali-lignine de l'épis de maïs distillée avec de la poudre de zinc dans une atmosphère d'hydrogène donne une fraction aqueuse qui contient relativement à la lignine 1,48 de HCH^2OH, 0,36 de $CH^3 — CO — CH^3$, 0,24 d'acide acétique et de la pyrocatéchine. La fraction non aqueuse (16 o/o) qui contient du gaïacol et un phénol. Il y a en outre 4,12 o/o de CO^2, d'où l'auteur conclut à un groupe CO^2H libre ou estérifié.

106. — Holmberg, cité par E. Ahlm et Brauns (F. E.) (37). — Le bois purifié est chauffé sept heures au bain-marie avec 150 grammes d'acide thioglycolique et 1.500 centimètres cubes d'HCl 2N (pour 270 gr. de bois). On filtre, lave, sèche et extrait à l'alcool. On sèche de nouveau, et traite par deux litres de NaOH à 2 o/o une nuit à 20°. On filtre et lave à l'eau distillée. Le filtrat acidifié laisse précipiter l'acide lignine thioglycolique. Rendement : 27,5 o/o.

107. — Pringsheim et Magnus. — *Z. Phys. Chem.*, t. **105**, p. 179 (1919) et Powell et Whittaker (67). Acétylation de la lignine, les premiers par ébullition avec le mélange pyridine anhydride acétique, les seconds par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique.

108. — Heuser et Ackermann. — *Cellulose Chemie*, t. **5**, p. 13 (1924). Comparaison des divers procédés d'acétylation sur la lignine de Willstätter. Les meilleurs rendements sont obtenus par le mélange anhydride acétique et acide nitrique.

109. — Heuser et Hermann. — *Cellulose Chemie*, t. **5**, p. 1 (1924), voir aussi Heuser et Vinsvold. *Cellulose Chemie*, t. **4**, p. 49 (1923). Étude de la fusion alcaline de la lignine. Les résultats de cette étude sont donnés avec assez de détails dans le texte du présent ouvrage.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

110. — Fischer et Schrader, cités par Hawley et Wise (1, p. 62). Oxydation de la lignine par la soude 2,5 N sous pression pendant plusieurs heures à 200° et 300°. Dans le premier cas, formation d'acides humiques, dans le second, obtention de 8,3 o/o d'acides aliphatiques et 3,1 o/o d'acides aromatiques.

111. — Pictet et Gaulis (M.). — *Helv. Chem. Acta*, t. **6**, p. 627 (1923). Pyrogénation de la lignine sous pression réduite (de 5 à 25 mm.). Pour 20 kilogrammes de lignine : 15 o/o de goudron, 21 o/o de solution aqueuse, 52 o/o de coke. Étude des goudrons et comparaison avec les goudrons de houille. La partie saturée contient un carbure cristallisé : le mélène $C^{30}H^{68}$. F. : 62°-63°.

112. — Fierz-David et Hannig. — *Helv. Chem. Acta*, t. **8**, p. 900 (1925). Hydrogénation de la lignine chlorhydrique, sous 200 à 300 atmosphères en présence d'oxyde de nickel. Pour 500 grammes de lignine, il y a absorption de 50 litres d'hydrogène. On obtient 234 grammes de distillat, 251 grammes de liquide acide aqueux, 89 grammes de goudrons, 12 grammes d'huiles légères, 78 grammes de coke, 88 grammes de cendres, gaz et pertes.

113. — Honig (M.) et Ruzicka (W.). — *Z. angew. chem.*, t. **44**, pp. 845-847 (1931). Obtention de vanilline par action des alcalis sur les lessives sulfitiques (Voir aussi Grafe, *Monat.*, t. **25**, p. 1001 (1904) et Kürschner, *J. prakt.*, t. **118**, p. 238 (1928)). Étude du rendement et des facteurs qui influent sur lui.

114. — Bell (A.), Hawkins (W. L.), Wright (G. F.) et Hibbert (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **59**, p. 598 (1937). Caractérisations de l'acétone par ozonolyse de la lignine et de l'aldéhyde syringique dans la liqueur sulfitique.

115. — Hawkins (W. L.), Wright (G. F.) et Hibbert (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **59**, pp. 2447-2448 (1937). Les acides ligno-sulfoniques de bois durs traités par les alcalis donnent 2,8 o/o de vanilline et 2,8 o/o d'aldéhyde syringique.

116. — Thomlinson (G. H.) et Hibbert (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **58**, pp. 345-348 (1936). On obtient de 1,6 à 7,2 o/o de vanilline par traitement par divers alcalis à chaud, des acides ligno-sulfoniques, soit 0,44 à 1,96 o/o du poids du bois.

117. — Thomlinson (G. H.) et Hibbert (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **58**, pp. 348-353 (1936). Si l'on méthyle préalablement les acides ligno-sulfoniques, on obtient par traitement par les alcalis à chaud de l'aldéhyde vératrique. Mécanisme de la réaction.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

118. — Holmberg. — *Berichte*, t. **54**, p. 2389 et p. 2406 (1921). Extraction au benzène des liqueurs sulfitiques. On obtient un composé $C^{20}H^{20}O^{6}$ fondant à 250°-255°, qui est une lactone. Par chauffage avec $C^{2}H^{5}ONa$, elle se transforme en un isomère fondant à 211°. Description de quelques dérivés de cette lactone et formule développée probable.

119. — Buckmann, Pyle, Mc Carthy et Hibbert (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, p. 868. Éthanolyse du bois. Perfectionnement du procédé. Il n'y a plus formation d'acides. Les rendements en produits de dégradation sont : épicéa, 18 o/o (de la lignine), érable, 46 à 53 o/o, chêne, 50,9 o/o, bambou, 50,1 o/o, jute, 74 o/o.

120. — Hunter (M. J.), Cramer (A. B.) et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1939, p. 516. Éthanolyse du bois d'érable, elle fournit 5,4 o/o d'aldéhydes, 1,6 o/o d'acides, 12,4 o/o de phénols, 2,1 o/o de produits neutres (par rapport à la lignine). L'α-éthoxypropriosyringone a été identifiée.

121. — Peniston, Mc Carthy et Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1939, p. 530. Éthanolyse d'une lignine acétylée, extraite par le procédé Suida et Tisch. Le rendement est de 36 o/o en produits de dégradation.

122. — Freudenberg (K.) et Hess (H.). — *Ann. Chem.*, t. **448**, pp. 121-133 (1926). De l'étude des esters toluène sulfonique, de la lignine et de leur comportement vis-à-vis de la pyridine, de l'ammoniac, de l'hydrazine, les auteurs concluent que dans la lignine $C^{39}H^{31}O^{7}(OH)^{5})OCH^{3})^{4}$, il y aurait 4OH secondaires aliphatiques ou hydroaromatiques, un OH phénolique et un 1/2 O carbonyle et 6 ou 7 groupes éther-oxydes.

123. — Freudenberg (K.)), Meister (M.) et Flickinger (E.). — *Berichte*, t. **70**, p. 501 (1937). Étude sur l'éthylation, la méthylation et l'oxydation des alcali-lignines et des acides ligno-sulfoniques. Considérations sur la structure de la lignine comme conséquences des résultats expérimentaux précédents. Le modèle proposé est donné dans le texte du présent ouvrage.

124. — Hibbert (H.). — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1939, p. 725. Considérations sur la structure de la lignine et sur sa genèse dans la plante. L'auteur insiste sur le rôle que peut jouer le méthylglyoxal dans la synthèse des dérivés phénoliques. Le schéma proposé pour la structure de la lignine est donné dans le texte du présent ouvrage. La formation des pigments végétaux fait aussi l'objet de quelques considérations en rapport avec la lignine.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

125. — Friedrich (A.) et Salzberger (A.). — *Monat.*, t. **53-54**, pp. 989-1001. De la résine du bois de pin on obtient après purification comparable à celle qui permet d'obtenir la lignine une substance contenant C o/o : 62,8; H o/o : 6,7; OCH^3 : 14,9 o/o, qui se laisse méthyler jusqu'à 19 o/o. Il semble donc qu'il y ait de la lignine non combinée à la cellulose. Le bois de hêtre renferme des résines méthoxylées à 19,42 o/o.

Résines et essences.

126. — Dupont (G.). — *Cours de Chimie industrielle* (Gauthier-Villars, édit., 1937), t. **5**, pp. 176-202. Exposé sur les baumes, résines et essences d'un point de vue industriel. Extraction, traitement et usages. Quelques mots sur la composition des résines.

Analyse du bois.

127. — Marshall et Norris. — *Bioch. J.*, t. **31**, p. 1289 (1937), *Ibid.*, pp. 1939-1944. Dosage des méthylpentoses à l'état de méthylfurfural, méthodes de distillation et de précipitation. Facteurs influençant la décomposition du méthylfurfural.

128. — Campbell (W. G.) et Smith (L. H.). — *Bioch. Z.*, t. **31**, pp. 535-544 (1937). Le dosage des pentosanes dans l'analyse des bois. Dosage gravimétrique du furfural. Les auteurs déconseillent l'emploi de l'acide thiobarbiturique, le précipité donné avec le furfural étant difficile à laver et retenant par suite une certaine quantité d'impuretés.

129. — Klason (P.). — *Bericht des Vereins der Papier und Zellstoffchemicher*, p. 52 (cité par Dupont (3)). Le bois est séché à 102°, puis 1 gramme est traité par SO^4H^2 à 64 o/o dans un flacon bouché, on agite. Au bout de 24 heures, on filtre, lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis à la soude N/10, puis de nouveau à l'eau, on sèche, pèse, incinère et déduit le poids de cendres.

130. — Bamford (K. F.) et Campbell (W. G.). — *Bioch. J.*, t. **30**, pp. 419-428 (1936). Critique des procédés de dosage de la lignine. Méthode proposée : 2 grammes de bois séchés à 10 o/o d'eau sont traités par le mélange alcool-benzène 1/2 puis macérés avec SO^4H^2 à 72 o/o à 10° pendant cinq à six heures. L'acide est dilué avec assez d'eau pour être

IRIS - LILLIAD - Université Lille

ramené à 3 o/o. On fait bouillir deux heures. On filtre et sèche à 105°.

131. — Ritter. — *Ind. Eng. Chem.*, t. **15**, p. 1264 (1923) cité par Hawley et Wise (1). Dosage des groupements OCH^3 dans différents bois et dans les lignines isolées de ces bois. La teneur en méthoxyles des bois durs est plus élevée que celle des bois tendres, il en est de même pour les lignines, cependant une plus grande proportion des OCH^3 est perdue lors de l'isolement des lignines des bois durs que lors de celui des lignines de bois tendres.

132. — König et Becker. — *Z. angew. Chem.*, t. **32**, p. 155 (1919). Dosage de la lignine dans différents bois par trois méthodes : SO^4H^2, 72 o/o, HCl (liquide et gazeux). Les résultats sont donnés dans le texte du présent ouvrage.

Carbonisation du bois.

133. — Dupont (G.). — *Cours de Chimie industrielle* (Gauthier-Villars, édit., 1937), t. **4**, pp. 183 à 197. Distillation du bois et industries qui s'y rattachent.

134. — Lichtenberger (J.). — Article Industrie de la carbonisation des bois du *Traité de Chimie organique* de Grignard, Dupont et Locquin, t. **8** (Masson, édit., 1938), pp. 1022-1087. Exposé très complet comprenant de nombreuses références, à jour jusqu'à 1937.

135. — Dumesny et Noyer. — *Industrie chimique des bois* (Gauthier-Villars et Cie, édit., 432 p.). Nombreux détails sur la carbonisation du bois, ainsi que sur l'extraction des tannins.

L'hydrolyse du bois

136. — Meunier (G.). — *C. R. Cong. comb. liq.*, 1922, pp. 642 à 654, cité par Baud (P.) (138). Action des acides sur les produits cellulosiques. Il y a, d'une part, formation de sucres et, d'autre part, destruction de ces sucres. L'auteur insiste sur l'intérêt qu'il y a à éliminer si possible les sucres réducteurs au fur et à mesure de leur formation.

137. — Baud (P.). — Article Industrie des « sucres », *Traité de Chimie organique* de Grignard, Dupont et Locquin, t. **8** (Masson, édit., 1938), pp. 925-929. Quelques précisions sur les procédés Schœller et Bergius.

138. — Baud (P.). — *Traité de chimie organique* de Grignard, Dupont

IRIS - LILLIAD - Université Lille

et Locquin, t. **5**, pp. 908 à 926. Exposé très complet des procédés d'extraction de l'alcool des matières cellulosiques. Importante bibliographie.

139. — Bergius (F.). — *Ind. Eng. Chem.*, t. **29**, n° 3, pp. 247-253 1937). La transformation du bois en hydrate de carbone et les problèmes que pose l'emploi industriel de l'acide chlorhydrique concentré.

140. — Dupont (G.). — *Cours de Chimie industrielle* (Gauthier-Villars, édit., 1937), t. **4**, pp. 90-94. Extraction de l'alcool de bois.

La pâte à papier.

141. — Dupont (G.). — *Cours de Chimie industrielle* (Gauthier-Villars, édit., 1937, t. **4**, pp. 140 à 174. Industrie des pâtes à papier. Nombreux schémas et photographies de machines industrielles. Statistiques de production.

18 NOV.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

IRIS - LILLIAD - Université Lille

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

DEUXIÈME PARTIE

LES CONSTITUANTS COMMUNS DU BOIS

CHAPITRE PREMIER

La cellulose.

CHAPITRE II

La lignine.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE III

Les constituants secondaires du bois.
Hémicelluloses, polysaccharides et pectines.

TROISIÈME PARTIE

LES CONSTITUANTS PARTICULIERS DU BOIS

CHAPITRE PREMIER

Résines et essences.

CHAPITRE II

Les tannins.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE III

Les matières colorantes.

CHAPITRE IV

Constituants divers.

QUATRIÈME PARTIE

L'ANALYSE DU BOIS

CHAPITRE PREMIER

Généralités

CHAPITRE II

Dosage de la cellulose.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE III

Dosage des polysaccharides.

CHAPITRE IV

Dosage de la lignine.

CINQUIÈME PARTIE

INDUSTRIES DÉRIVÉES DU BOIS

CHAPITRE PREMIER

La carbonisation du bois.

CHAPITRE II

L'hydrolyse du bois.
Sucres et alcools de bois.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

CHAPITRE III

Les pâtes à papier et la cellulose de bois. Soie artificielle. Explosifs. Film.

CHAPITRE IV

Autres industries dérivées du bois.

IMPRIMÉ EN FRANCE PAR BARNÉOUD FRÈRES ET Cie A LAVAL.

IRIS - LILLIAD - Université Lille

DICTIONNAIRE

DES

PRODUITS CHIMIQUES COMMERCIAUX

ET DES

DROGUES INDUSTRIELLES

PAR

A. CHAPLET
Ingénieur-chimiste

D'un format pratique, ce dictionnaire rendra les plus précieux services dans toutes les usines, aux ingénieurs et préparateurs de l'industrie chimique et dans tous les laboratoires

---

VIII-359 p. 13 × 21, avec 3 fig. 2e *édition*. 1941. Relié, 137 fr. Br. 115 fr.

92, Rue Bonaparte DUNOD Éditeur, PARIS (VIe)

IRIS - LILLIAD - Université Lille

18 NOV. 1942

IRIS - LILLIAD - Université Lille

DUNOD Éditeur

92, rue Bonaparte, PARIS (VIe)

La chimie du bois, par L.-F. Hawley, chef du Laboratoire des produits forestiers Madison (Wisc.) et L. E. Wise, professeur de chimie forestière. Traduit de l'anglais par J. Barry, ingénieur-chimiste I. C. N. xiv-362 pages 16 × 25, avec 19 figures. 1931. (Rel., 167 fr. 50). Broché..... 143 fr.

Carbonisation des bois et carburants forestiers, par Ch. Mariller, professeur à l'École nationale des industries agricoles. *Préface* de J. Mauger, secrétaire général de l'Union syndicale des usines de carbonisation des bois de France. xii-350 pages 16 × 25, avec 86 figures. *2e édition*. 1941 (Relié, 131 fr.). Broché ..... 105 fr.

Le séchage des bois, *à l'usage des conducteurs et des constructeurs de séchoirs*, par A. Ihne, ingénieur E. P. Z. viii-266 pages 16 × 25, avec 108 figures et 1 planche hors texte. *3e édition*. 1940. (Relié, 130 fr.). Broché ..... 104 fr.

Théorie et pratique du séchage industriel, par P. Razous, licencié ès sciences mathématiques et physiques, vice-président de l'Institut des actuaires, lauréat de l'Académie des Sciences. *4e édition*, revue et augmentée, ix-334 pages 16 × 25, avec 107 figures. 1939. (Relié, 145 fr. 50). Broché ..... 119 fr. 50

Les déchets et sous-produits industriels. *Récupération, utilisation*, par P. Razous, licencié ès sciences mathématiques et physiques, vice-président de l'Institut des Actuaires, lauréat de l'Académie des Sciences. *3e édition* augmentée d'un supplément. xviii-606 pages 16 × 25, avec 98 figures. 1937. (Relié, 128 fr. 50). Broché..... 104 fr.
Le supplément seul : x-78 pages 16 × 25, avec 5 figures. 1937. Broché ..... 39 fr.

Manuel de chimie analytique, par F.-P. Treadwell, professeur à l'Institut polytechnique de Zurich. Traduit, revu et refondu par M. Boll, professeur agrégé de l'Université. *Préface* de G. Urbain, membre de l'Institut.
Tome I. — *Analyse qualitative*. xx-629 pages 13 × 21, avec 29 figures et 3 planches spectrales. *5e édition*. N. T. 1939. (Relié, 132 fr. 50). Broché ..... 110 fr. 50
Tome II. — *Analyse quantitative*. xx-811 pages 13 × 21, avec 125 figures et 1 planche colorimétrique. *4e édition. Nouveau tirage*. 1939. (Relié, 149 fr. 25). Broché ..... 124 fr. 75

Le pH force d'acidité et d'alcalinité. *Définitions. Détermination et applications. Oxydo-réduction : rH. Principes de titrimétrie*, par le Dr M.-Emm. Pozzi-Escot, ingénieur-chimiste S. P. I. C. F.-F. A. C. S.-F. S. C. I., professeur à l'Institut national agronomique et vétérinaire du Pérou. xii-264 pages 16 × 25, avec 49 figures. *4e édition*. 1941. (Relié, 124 fr.). Broché ..... 98 fr.

Les applications industrielles du rH. *Le potentiel d'oxydo-réduction*, par M. Dérimeré, ingénieur des industries électro-mécaniques (E. B. P.), directeur d'usine électro-chimique, ex-rédacteur en chef aux Éditions textiles et techniques. viii-99 pages 16 × 25, avec 17 figures. 1937. Br. 32 fr. 50.

Agenda Dunod : Chimie, par J. Clavel, ingénieur-chimiste I. C. R., licencié ès sciences physiques. cxxi-301 pages 10 × 15. *60e* édition. 1941. Relié simili cuir ..... 32 fr. 50

IRIS - LILLIAD - Université Lille