

L'électricité

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **3 (1907-1913)**

Heft 3: **Contribution à l'étude de la décarbonylation dans les composés
organiques**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

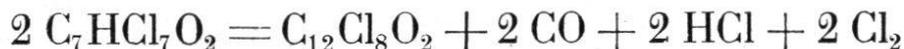
Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

nous donnons plus loin la préparation et la formule de constitution¹ fournit, quand on la chauffe à 240°, un composé C₁₂Cl₈O₂ qui, vraisemblablement, est un dérivé du diphényle. La formation de ce corps binucléaire peut être représentée par l'équation suivante :



Dans cette décarbonylation, les auteurs, Zincke et Broeg, n'indiquent pas s'ils ont caractérisé le dégagement d'oxyde de carbone par ses réactifs ordinaires.

D'autre part, on sait, depuis longtemps déjà², que le camphre dont nous donnons plus loin la formule (p. 152), se décompose, lorsqu'on le chauffe pendant 20 à 22 heures à une température assez élevée (350°), en donnant un gaz brûlant avec une flamme bleue qui, vraisemblablement, est de l'oxyde de carbone.

Haller³, en opérant à la même température, mais en chauffant pendant des intervalles de un à huit jours, a constaté que le camphre se décompose, tantôt en partie, tantôt en totalité, en donnant un liquide brun noirâtre et des torrents de gaz brûlant avec une flamme bleue.

Malheureusement, dans ces deux expériences, il n'a pas été fait de recherches soit qualitatives, soit quantitatives et nous sommes réduits à des présomptions sur la nature du gaz formé.

II. L'Electricité.

L'énergie électrique est également capable de produire le dédoublement de certaines aldéhydes lorsqu'on l'emploie sous forme de décharges silencieuses.

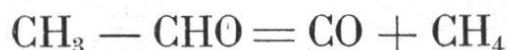
L'acétaldéhyde, en passant dans l'ozonisateur de Berthelot, est dédoublé en volumes égaux d'oxyde de carbone

¹) Voir page 161 de ce travail.

²) *de Montgolfier*. Ann. de Chimie et de Physique 64 [1878], [5], 14.

³) Voir dans *Wurtz*: Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, Suppl. II, vol. 2, page 896.

et de méthane¹. Comme produits accessoires, on trouve un peu d'hydrogène et d'éthylène. La décomposition principale se fait d'après l'équation très simple :



Dans ses recherches sur l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes, Walter Lœb² a été amené à étudier l'action de l'effluve électrique sur un mélange de vapeurs de formaldéhyde et de vapeurs d'eau. L'aldéhyde se décompose en oxyde de carbone et d'hydrogène à la température ordinaire. Mais la réaction est réversible. Russ³ a renouvelé l'expérience, à la température de 150°, dans le but d'écartier l'action de l'eau qui peut déterminer des réactions accessoires; il a reconnu que la réaction se poursuivait dans les mêmes conditions de réversibilité et que la décomposition par la chaleur seule n'a pas lieu à cette température.

Losanitsch⁴ a dédoublé également le méthylal — $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ — sous l'action de l'effluve, en oxyde de carbone et méthane, accompagnés d'un peu d'hydrogène et d'une petite quantité d'hydrocarbures non saturés formés à partir du méthane. Il a remarqué de même un dégagement gazeux en soumettant l'acétal — $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ — à un traitement semblable, mais il n'en donne pas la composition.

Alexandre de Hemptinne⁵ a imaginé un appareil de construction fort simple qui lui permit d'analyser facilement les produits gazeux formés dans la décomposition par l'électricité d'une série de corps dont il voulait connaître le mode de dissociation. Un appareil de Lecher lui fournissait l'énergie électrique nécessaire. Dans ces con-

¹) *Losanitsch*. Ber.... 42, 4397 [1909]. 43, 1871 [1910].

²) *Zeitschrift für Electrochemie*. 11, 745 [1905]. 12, 282 [1906].

³) *Zeitschrift für Electrochemie*. 12, 412 [1906].

⁴) Ber... 43, 1871 [1910].

⁵) *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 25, 284 et suiv. [1898].

ditions, il a trouvé que la molécule d'acétaldéhyde — $\text{CH}_3\text{-CHO}$ — est scindée en oxyde de carbone, hydrogène et méthane et que la proportion de ces gaz est la suivante :

Oxyde de carbone	41 %
Hydrogène	20 %
Méthane	39 %

Il est intéressant de constater que les résultats trouvés par Losanitsch, onze ans plus tard, coïncident très sensiblement avec ceux de de Hemptinne.

La paraldéhyde — $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ — qui est le polymère de l'acétaldéhyde, subit une décomposition plus complexe :

Anhydride carbonique	4 %
Hydrocarbures en C_nH_{2n}	8 %
Oxyde de carbone	36 %
Hydrogène	27 %
Méthane	25 %

Les produits de dédoublement de l'aldéhyde propylique sont de même nature, à cette restriction près qu'au lieu du méthane seul, on recueille en outre de l'éthane. Voici d'ailleurs les chiffres indiquant le rapport de ces divers gaz entre eux :

Anhydride carbonique	1.5 %
Hydrocarbure en C_nH_{2n}	3.0 %
Oxyde de carbone	43.5 %
Hydrogène	12.0 %
Hydrocarbures ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$)	40.0 %

L'acétone, son isomère, donne les mêmes produits de dédoublement, mais la proportion d'oxyde de carbone est plus forte :

Anhydride carbonique	2.0 %
Hydrocarbures en C_nH_{2n}	1.5 %
Oxyde de carbone	48.5 %
Hydrogène	11.0 %
Hydrocarbures ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$)	37.0 %

Il serait naturel de penser que le glyoxal qui est une di-aldéhyde — CHO.CHO — fournit en se décomposant une grande quantité d'oxyde de carbone. L'expérience a prouvé le contraire :

Anhydride carbonique	26 %
Hydrocarbures en C_nH_{2n}	7 %
Hydrogène	67 %

A. de Hemptinne explique cette anomalie en admettant que la molécule de glyoxal est dédoublée en $C_2H_2 + O_2$ et que, dans une réaction secondaire, il se forme de l'anhydride carbonique et de l'eau. L'acétylène donne de l'hydrogène sous l'influence des oscillations électriques.

III. La Lumière.

Le rôle de la lumière comme agent de décomposition est connu depuis bien longtemps, et l'on sait couramment que, parmi les radiations qui composent le spectre solaire, les rayons violets et ultra-violets ont des actions chimiques nettement établies.

Giacomo Ciamician et P. Silber¹ ont entrepris quantité d'expériences pour étudier l'influence de la lumière solaire sur les composés les plus variés. En exposant à la lumière, depuis le mois de mai au mois de janvier, du fenchone contenu dans un tube fermé, ces auteurs constatèrent que 150 grammes de substance mélangée à 450 g. d'alcool et à 300 g. d'eau fournissent à côté d'autres produits, liquides ou solides, un litre d'un mélange gazeux constitué principalement par de l'oxyde de carbone qui fut caractérisé par ses réactions analytiques ordinaires (flamme bleue — absorption par le chlorure cuivreux et spectre d'absorption de la carboxyhémoglobine). Ce fait est d'autant plus remarquable que le camphre, très sem-

¹) Ber... 43, 1347 [1910].