Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 44 (1917)

Artikel: Théorie des synthèses électrolytiques d'hydrocarbures de H. Kolbe
Autor: Fichter, Fr. / Krummenacher, E.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743245

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Fr. Fichter et E. Krummenacher (Bâle). — *Théorie des synthèses électrolytiques d'hydrocarbures de H. Kolbe.*

Les deux théories principales ayant trait aux synthèses de Kolbe sont la théorie des ions et la théorie des peroxydes.

D'après la première, les sels alcalins des acides aliphatiques sont dissociés.

Les anions perdent leur charge à l'anode et réagissent ensemble d'après l'équation :

$$\begin{matrix} R\,COO' \\ R\,COO' \end{matrix} + 2\,\boxplus \rightarrow = \begin{matrix} R\,COO \\ R\,COO \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} + 2\,CO_2$$

S'il se trouve dans l'électrolyte certains sels inorganiques ou un alcali libre, les ions hydroxyles sont *mis en liberté (déchargés)* en même temps que les anions organiques, et ils réagissent en formant des alcools :

$$R\,COO' + OH' + 2\,\boxplus \rightarrow R - OH + CO_2$$

D'après la théorie des peroxydes de C. Schall, il se forme tout d'abord à l'anode des peroxydes d'acides, lesquels, par une réaction secondaire, se décomposent avec formation d'acide carbonique et de produits synthétiques.

Différents peroxydes furent ainsi préparés par les auteurs, à l'appui de cette théorie. Lors de leur décomposition thermique, ils produisirent en effet des gaz qui, à peu de chose près, étaient identiques à ceux qui se forment par l'électrolyse des acides correspondants.

$$\underset{\text{peroxyde}}{\begin{matrix} R\,CO_2 \\ | \\ R\,CO_2 \end{matrix}} \rightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} + 2\,CO_2$$

Dans la formation de l'alcool, il est vraisemblable que, comme produits primaires, ils se forment des peracides qui se décomposent d'après l'équation :

$$R\,CO_3H = R\,OH + CO_2$$

Les auteurs décomposèrent l'acide perpropionique et trouvèrent que, suivant les conditions de l'expérience, il se formait du CO_2 et de l'alcool éthylique ou de l'éthylène :

$$CH_3\,CH_2\,CO_3H \rightarrow CO_2 + CH_3 - CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Des expériences analogues furent déjà faites par Clover et Houghton (*Ann. Chem., Journ. 32,* 43; *Centralbl.* 1904, II, 764), sans que leurs auteurs attirassent l'attention sur la grande analogie qu'il y avait avec les synthèses de Kolbe.

Comme les acides ne peuvent directement donner naissance aux

peroxydes, il faut admettre que la formation des peroxydes dans l'électrolyse a lieu par suite de formation d'anhydrides.

Les peracides peuvent résulter des peroxydes par hydrolyse.

$$R\,CO_2 - O_2CR + N_2O \rightarrow R\,CO_3H + R\,COOH$$

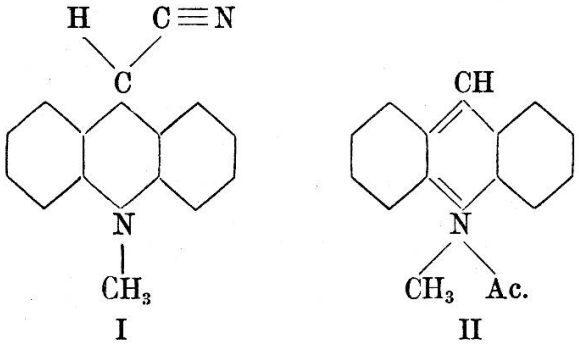
La théorie des peroxydes offre l'avantage de pouvoir expliquer les synthèses de Kolbe, d'un point de vue purement chimique, tandis que la théorie des ions est basée sur différentes suppositions que l'on ne peut contrôler.

Karl Schweizer (Winterthur).— *L'azote aminé et la fabrication de levures minérales.*

Les observations suivantes ont été faites en grand dans les usines de la maison Moskovits Morés fra S. A., à Nagyvàrad en Hongrie. Pour suivre la peptolyse au cours de la macération, on s'est servi de la méthode habituelle de Sëreusen. Les résultats semblent démontrer un équilibre qui s'établit au cours de la macération et qui est de 0,018 kg. d'azote aminé sur 100 l. de moût. Entre les trois facteurs de macération, soit le nombre de Sëreusen, le degré d'acidité et la teneur saccharimétrique, on n'a pas pu constater de rapports directs. Pour savoir si le titrage de Sëreusen est aussi applicable au procédé de levures dites minérales, on l'a essayé avec du sulfate d'ammonium seul. Les résultats ont été suffisamment précis entre des concentrations de 5 à 0.5 %. Le titrage de Sëreusen peut donc aussi servir à contrôler cette nouvelle méthode de fermentation.

F. Kehrmann et M. Sandoz (Lausanne). — *Sur le phencyanazonium.*

En parlant du leucocyanure (I) qu'a décrit Kaufmann, (1) il y a quelques années et que l'on prépare en faisant réagir de l'acide cyanhydrique sur un sel de *N. méthyl-acridinium* (II), on peut obtenir



1) A. Kaufmann et A. Albertini, *Ber. 42,* 2004, 3776 (1909).