

Recherches sur la chloruration de la naphthaline

Autor(en): **Ferrero, P. / Wunenburger, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **9 (1927)**

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740964>

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.

P. Ferrero et R. Wunenburger. — *Recherches sur la chloruration de la naphthaline.*

La mise en œuvre du chlore dans tous les domaines, notamment en chimie organique, est à l'ordre du jour: Si les synthèses à partir des dérivés chlorés du benzène ont trouvé de nombreuses applications techniques, celles à partir des dérivés chlorés naphthaléniques, elles, ne sont pas réalisées dans l'industrie. Ces synthèses sont basées sur la mobilité acquise par le chlore à la suite de substitutions voisines par des groupes négatifs, et l'on sait que certaines chlor-sulfo ou nitro-naphthalines jouissent de cette propriété, cependant la difficulté de préparer à l'état techniquement pur et à bas prix l' α chlornaphtaline, produit de départ, les résultats insuffisants obtenus, au cours de recherches récentes, par chloruration subséquente de naphthalines substituées, expliquent l'absence d'études systématiques dans ce domaine et les emplois très restreints de ces dérivés. La chloruration conduit en effet à un mélange complexe de dérivés, on ne peut séparer dans des conditions techniquement avantageuses l' α chlornaphtaline à l'état suffisamment pur, les divers constituants chlorés ayant des propriétés trop voisines.

Nous avons pensé reprendre ce problème de la chloruration de la naphthaline ¹, et étendre à cette chloruration les méthodes catalytiques en phase gazeuse, vu la grande stabilité de cet hydrocarbure à haute température, dans l'espoir, en accélérant la vitesse de réaction, de diminuer la durée nécessaire de contact avec le chlore, donc les chances de polychloruration. Nous renvoyons au travail déjà cité pour la description de l'appareillage qui nous a permis de réaliser cette chloruration, notamment de gazéifier à débit constant la naphthaline, et pour l'exposé de la mise au point du traitement des produits de réaction, de leur identification et de leur analyse.

La chloruration a été effectuée premièrement sans catalyseur; nous avons successivement étudié la température de réaction, le rapport moléculaire chlore à naphthaline et le débit des gaz

¹ R. WUNENBURGER, Thèse, Lab. Chim. Technique, Genève, 1927.

dans la chambre à réaction: la température optima est de 350°, le meilleur rapport moléculaire de 1,5 mol. de chlore par mol. de naphthaline, et le débit le plus favorable, dans les conditions d'appareillage réalisées, de 15 litres-heure de chlore. Le rendement théorique sur la naphthaline de départ en α chlornaphthaline est alors de 60 % environ, et celui sur la naphthaline consommée de 85 %.

La présence d'iode, agissant comme catalyseur, influe très favorablement sur cette chloruration. La quantité optima de catalyseur est de 0,5 % en poids par rapport à la naphthaline, et dans ces conditions, avec les mêmes température et rapport moléculaire que précédemment, le débit le meilleur passe de 15 à 20-22 litres-heure de chlore, ce qui souligne l'activation de la chloruration. Les rendements théoriques sur la naphthaline de départ et la naphthaline consommée atteignent 70 et 94 %. L'iode se récupère totalement avec la naphthaline non consommée.

Le fer (FeCl_3), type de catalyseur métallique, active également la chloruration; cependant, contrairement à l'iode, au profit de la polychloruration. Le chlorure ferrique en outre distille à cette température, ce qui rend son emploi impossible. La présence de masses de contact telles que la porcelaine poreuse, ou le charbon de bois, oriente aussi vers la polychloruration, et n'est pas à retenir.

La naphthaline non transformée se récupère facilement, soumise à une nouvelle chloruration elle permet de retrouver telle quelle l' α chlornaphthaline de la précédente opération qu'elle contient toujours encore: le rendement sur la naphthaline transformée correspond donc au rendement pratique.

La méthode habituelle en phase liquide (100-200°), en présence d'iode, donne des résultats de l'ordre de 10 % inférieurs, la réaction et le contact avec le chlore sont ici trop prolongés, il y a davantage de naphthaline transformée, mais également davantage de produits supérieurs, et ce déficit s'accroît encore en l'absence de catalyseur. Mais l'iode n'est dans ce cas pas employable; il s'en produit, en effet, de trop fortes pertes par entraînement avec le chlore. Le fer, lui, est utilisable, mais oriente vers la polychloruration d'une façon très marquée.

Cette chloruration catalytique en phase gazeuse s'est révélée fructueuse et nous nous proposons de la généraliser à d'autres dérivés organiques stables à ces températures. En ce qui concerne l' α chlornaphtaline elle-même nous avons repris systématiquement l'étude de sa mise en œuvre, notamment par substitution.

Parallèlement à l'étude décrite, nous avons entrepris, avec la collaboration de M. Fehlmann, l'étude de l'obtention de l' α chlornaphtaline par chloruration de la naphtaline en présence de divers dissolvants, soit en phase pulvérisée, soit en phase liquide. Cette recherche, actuellement presque terminée, nous a montré, en outre des conditions de la chloruration, l'influence très grande, voire surprenante, non seulement des proportions des dissolvants, mais surtout de leur nature. Jusqu'ici seul un brevet de la Badische (DRP 234912) fait mention d'une chloruration de naphtaline dissoute, et cela dans du CCl_4 , mais en vue des 1-4 et 1-5 dichlornaphtalines.

Les intéressants résultats enregistrés avec divers autres solvants nous ont engagés dès aujourd'hui à prendre date sur ce procédé d'obtention de l' α chlornaphtaline, procédé également susceptible de généralisation à d'autres hydrocarbures ou dérivés.

A. van der Wijk. — *Sur la formation de l'ammoniac par l'effluve électrique en présence de mercure.*

Comme on sait, l'effluve dans un ozoniseur ordinaire est très peu efficace au point de vue de la formation d'ammoniac. Les travaux effectués dans ce laboratoire ¹ ont montré qu'il est possible de travailler avec un effluveur à une seule paroi de verre, l'autre paroi étant constituée par l'électrode métallique. Dans ces conditions le rendement en NH_3 dépend à un haut degré du métal employé. En outre on a constaté que dans quelques cas, le rendement maximum ne correspond pas

¹ Pour la bibliographie, nous renvoyons à un article plus complet qui paraîtra sur le même sujet dans le Journal de chimie physique.