

L'oxydation électrochimique des combinaisons organiques

Autor(en): **Fichter, F. / Billeter, O.C.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **51 (1916-1917)**

Heft 192

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-269922>

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.

L'oxydation électrochimique

des combinaisons organiques.

PAR

Fr. FICHTER

(rédaction française par O. C. BILLETER)

Notre pays, si peu favorisé au point de vue des gisements de minéraux, a de la peine à fournir à l'industrie chimique ses matières premières et ses réactifs. Il donne tout naturellement et de plus en plus son attention à une source d'énergie immatérielle que les réactions chimiques les plus variées peuvent mettre à profit. Cette source d'énergie que nos forces hydrauliques mettent à notre disposition en quantités bien suffisantes est l'*électricité*. Je ne fais que vous mentionner les procédés de fabrication électrothermique des carbure et cyanamide de calcium, de l'acide azotique, du ferrosilicium, des ferroalliages, les procédés d'électrolyse à l'état fondu qui permettent d'obtenir l'aluminium, le sodium, et enfin les procédés d'électrolyse en solution aqueuse qui conduisent aux chlorates et perchlorates, aux persulfates, au chlore et à la soude caustique. Cette simple énumération évoque immédiatement dans votre imagination les nombreuses installations de nos vallées des Alpes et du Jura, où déjà quelques cent mille chevaux vapeur sont captés pour les besoins de la technique électrochimique.

Pour le dire d'emblée, je n'ai pas l'intention de vous

entretenir de ces industries là, ni de vous exposer la solution de quelque nouveau problème technique. Le rôle de l'homme de science est nettement différent ; travaillant dans le domaine de la pensée pure, il trouve de nouveaux points de vue et étudie la possibilité de réactions toutes nouvelles, qui tout d'abord n'ont qu'un intérêt théorique.

Que les matières premières soient chères, que les rendements de ces procédés soient mauvais, il ne s'en préoccupe point. L'économie du procédé, qui est la préoccupation principale du technicien, le point de vue utilitaire ne doivent lui imposer aucune contrainte, ne doivent même pas exister pour lui. Au reste, l'histoire de la chimie montre à chaque instant que de nombreuses découvertes qui avaient été faites primitivement par des savants qui n'avaient en vue que de simples spéculations scientifiques ont conduit à d'importantes applications techniques. C'est pour cela que je vous demande l'autorisation de vous exposer un chapitre d'électrochimie qui semble pour le moment à mille lieues de toute application pratique, mais dont j'espère néanmoins voir les résultats servir un jour à l'ensemble.

L'*électrochimie organique* se propose comme but de soumettre des combinaisons organiques à des réactions électrolytiques ; suivant que les réactions se passent à la cathode ou à l'anode, on parle de *réduction* ou d'*oxydation électrolytiques*. Le premier domaine a été étudié à fond pendant ces dernières dizaines d'années, et les conclusions auxquelles on est arrivé peuvent être considérées dans leurs grandes lignes comme définitives, bien que certaines questions même fondamentales ne soient pas encore complètement au point. Le deuxième domaine par contre : l'*oxydation électrochimique des combinaisons organiques* présentait au chercheur de plus grandes difficultés, et cette étude avait été jusqu'ici pas-

sablement négligée. Friedrich Goppelsröder¹ étudiant le premier la formation de matières colorantes par oxydation électrochimique de dérivés aromatiques avait déjà constaté que cette méthode conduit à la formation d'une quantité de produits de toute nature qu'on ne peut séparer que par un travail de bénédictin.

Lorsque le corps à étudier n'est ni acide, ni base, ni sel et ne conduit par conséquent pas le courant, on l'incorpore à la solution d'un électrolyte inorganique, par exemple, à de l'acide sulfurique dilué ou à une lessive de soude. Les premiers expérimentateurs obtenaient déjà dans leur pensée avec n'importe quelle anode les mêmes effets qu'avec le trioxyde de chrome, le permanganate de potassium, les hypochlorites, etc. Ces espérances que ne justifiaient pas les succès, firent commencer de nombreuses recherches qu'arrêtèrent bientôt la déception et le découragement.

On avait considéré, par exemple, comme allant de soi que l'oxydation électrochimique du toluène ou d'autres homologues du benzène transformerait les chaînes latérales en groupes carboxyliques; en réalité, et cela dans les cas les plus favorables, on n'a obtenu que des aldéhydes en maigre proportion²: l'o- et le p-nitrotoluène ne dépassent même pas le stade des alcools³. Les données de certains brevets, d'après lesquels l'oxydation du groupe méthyle en groupe carboxylique se fait quantitativement dans la préparation, par exemple, de la saccharine paraissent fortement sujettes à caution⁴.

Un examen superficiel semblerait autoriser la conclusion hâtive que l'oxygène anodique agit *moins énergi-*

¹ Bull. Soc. Industr. de Mulhouse, Bull. spéc. publ. à l'occ. du 50^{me} anniv. de la fond. de la Soc., 1876, p. 137.

² H. D. LAW & F. M. PERKIN, Trans. Faraday Soc., 1, 31 (1904), Chem. News 91, 54 (1905); 92, 69 (1905; Journ. Chem. Soc. London 91, 258 (1907).

³ K. ELBS, Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 522 (1896).

⁴ Dr F. VON HEYDEN Nachf., DRP 85 491 (1895), erloschen 1901.

quement que les oxydants ordinaires ; et pourtant rien n'est plus faux ; l'oxygène anodique est *le plus puissant* de nos oxydants.

Il s'en distingue cependant non seulement au point de vue puissance, mais par *la qualité* de son action dont le caractère spécifique n'a pas été suffisamment mis en lumière jusqu'ici. Ainsi le fait que les chaînes latérales des hydrocarbures aromatiques ne sont pas dans la règle transformées à l'anode en groupes carboxyliques apparaît sous un tout autre jour, quand on se rend compte de la véritable marche de l'oxydation. Un exemple tiré d'une classe de corps tout à fait différente va me servir à illustrer ma pensée.

On sait depuis longtemps que l'acide azotique oxyde le sulfure de benzyle $C_6H_5-CH_2-S-CH_2-C_6H_5$ en sulfoxyde de benzyle $C_6H_5-CH_2-SO-CH_2-C_6H_5$ ¹ qui lui-même donne avec le permanganate de potassium le dibenzylesulfone $C_6H_5-CH_2-SO_2-CH_2-C_6H_5$ ². J'ai essayé autrefois avec Ph. Sjöstedt de répéter ces oxydations par la voie électrochimique³. Nous sommes bien arrivés, en travaillant à froid en présence d'acide acétique glacial et d'acide chlorhydrique à obtenir le premier produit d'oxydation, le sulfoxyde de benzyle, mais nous n'avons jamais obtenu dans n'importe quelle condition le dibenzylesulfone. Ce mécompte n'était pas dû à une capacité d'oxydation insuffisante de l'anode, mais bien plutôt au fait que la sensibilité des groupes CH_2 du sulfoxyde de benzyle ne leur permettait pas de résister à cette puissante force oxydante, d'où *scission de la molécule* avec formation d'alcool benzylique ou de benzaldehyde. La formation intermédiaire de l'alcool benzylique fut con-

¹ MÄRCKER, Ann. d. Chem. 136, 98 (1865).

² R. OTTO und R. LÜDERS, Ber. d. deutschen chem. Ges. 13, 1284 (1880).

³ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43, 3422 (1910).

firmée par une oxydation de contrôle dans un mélange d'acide acétique glacial et d'acide sulfurique. En employant une quantité de courant insuffisante pour l'oxydation complète, il se forma du sulfate de tribenzylesulfonium $(C_7H_7)_3S.SO_4H$, que la chimie pure obtient par condensation d'alcool benzylique avec le sulfure de benzyle en solution sulfurique.

Ce n'est donc pas parce que l'oxygène anodique se montrerait impuissant à oxyder à fond, que la réaction s'arrête aux degrés inférieurs des séries de produits d'oxydation classiques, mais parce que l'oxydation ultérieure qui se produit bel et bien conduit en raison de son caractère spécifique à *d'autres produits finals*.

L'oxydation électrochimique du paranitrotoluène d'après Elbs, pour en revenir à cet exemple non encore éclairci, fournit de l'alcool paranitrobenzylique, non parce que l'oxygène anodique serait trop faible pour l'oxyder en paranitrobenzaldehyde et en acide paranitrobenzoïque, mais parce qu'il transforme l'alcool paranitrobenzylique d'une toute autre manière¹. Il hydroxyle probablement les atomes d'hydrogène du noyau et détruit ensuite ce dernier, de sorte que les véritables produits finals sont des corps à poids moléculaire réduit et difficiles à identifier. Ceci expliquerait encore pourquoi Sachs et Kempf ont obtenu à partir des di- et trinitrotoluènes les acides qui leur correspondent normalement; les atomes d'hydrogène du noyau sont protégés contre l'hydroxylation par les di- et trinitrations². L'oxydation électrochimique du toluène s'arrête au stade de l'aldéhyde également pour les mêmes raisons. J'ai observé avec R. Stocker que dès le début³ le toluène est oxydé non seulement dans

¹ Une anode de peroxyde de plomb conduit cependant à l'acide p-nitrobenzoïque, A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 643 (1903).

² Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2704 (1902).

³ Ber. d. deutsch. chem. 47, 2003 (1914).

la chaîne latérale, mais *aussi et surtout dans le noyau*. Une hydroxylation intermédiaire donne d'abord les o- et p-crésols, qu'une oxydation plus prolongée transforme eux-mêmes en toluhydroquinone et hydroquinone.

La faculté de l'oxygène anodique d'hydroxyler le noyau de benzène rappelle à beaucoup d'égards les effets de l'eau oxygénée ; l'analogie est frappante dans un grand nombre de cas. K. Elbs a émis l'opinion que cette faculté, qui est caractéristique¹ de l'oxygène anodique serait due à la formation intermédiaire *d'acide persulfurique*. Cette hypothèse me semble cependant insuffisante, parce que le remplacement de l'acide sulfurique par l'acide phosphorique ou l'acide perchlorique ne modifie en rien la marche de l'oxydation. Au lieu d'attribuer les particularités de l'oxydation anodique à un produit intermédiaire *soluble*, R. Kempf² en voit plutôt la cause dans la formation d'un produit *insoluble* qui serait un peroxyde métallique formé à la surface de l'anode. Cette hypothèse est également contredite par l'expérience : s'il est de fait que *les rendements* varient considérablement avec la nature chimique de l'anode, des expériences nombreuses nous ont montré que *le sens de la réaction* ne varie pas, que l'anode soit constituée par du platine, du peroxyde de plomb, du graphite ou de l'oxyde magnétique. Le peroxyde de plomb agit moins violemment que le platine et permet plus facilement d'arriver à des produits d'oxydation contenant le même nombre d'atomes de carbone que les ingrédients.

Une hypothèse qui n'a d'autre prétention que celle de faciliter le travail me paraît être celle que ces réactions caractéristiques proviennent de *l'oxygène lui-même qui au moment d'être dégagé à l'anode serait composé d'atomes*

¹ Journ. f. prakt. Chem. (2) 48, 179 (1893).

² Journ. f. prakt. Chem. (2) 83, 329 (1911).

isolés. Cette manière d'envisager les choses suffit pour expliquer toutes les observations électrochimiques et rendrait compte de l'analogie frappante qu'elles offrent avec les réactions de l'eau oxygénée.

Toutes les combinaisons organiques, presque sans exception, peuvent être oxydées à l'anode jusqu'aux produits terminaux, dioxyde de carbone et eau (auxquels s'ajoutent quelquefois l'oxyde de carbone et la formaldéhyde). Cette puissance que manifeste l'oxygène anodique à des températures peu élevées, déjà même à la température ordinaire et en solution diluée, autorise certains rapprochements avec le cours de l'oxydation dans l'organisme vivant ; il serait facile de citer bien des exemples d'analogie frappante entre des réactions amenées par l'oxygène anodique ou par le processus vital depuis les bacilles de la nitrification jusqu'aux plus hauts degrés de développement zoologique ou botanique.

Les travaux faits jusqu'à présent sont loin d'avoir épuisé les surprises que nous réserve l'oxygène anodique. Pour apporter la clarté dans ce domaine, une objectivité absolue s'impose ; le chimiste ne doit pas se laisser influencer par l'idée préconçue de vouloir retrouver des produits déjà obtenus par tel ou tel oxydant. C'est la seule voie qui le conduira à la vérité, qui vaincra le pessimisme injustifié d'aujourd'hui, et qui donnera leur véritable signification aux méthodes d'oxydation électrochimique. Ces travaux à leur tour influenceront d'une manière capitale sur les problèmes de la chimie physiologique. « Aucune recherche ne pourra prétendre à une influence aussi prépondérante sur nos représentations de la vie cellulaire que l'éclaircissement des différents phénomènes qui se passent dans l'oxydation des aliments et de leurs produits de décomposition¹. »

¹ EMIL ABDERHALDEN, Lehrbuch d. Physiolog. Chem., 3. Aufl., II. Teil (1915), S. 989.

Le côté qualitatif de l'oxydation anodique n'est du reste pas le seul à offrir de l'intérêt : les méthodes électrochimiques ont l'avantage éminent de se prêter à un réglage de précision, par le maintien fixe de certains potentiels à l'électrode agissante. Nous disposons à cet effet de *trois moyens* dont la combinaison autorise des possibilités de variations inattendues et illimitées.

Le premier moyen, le plus simple, consiste dans la proportionalité de la densité de courant et du potentiel : plus la densité est grande, plus le potentiel sous lequel l'oxygène est dégagé est élevé, et plus l'action oxydante gagne en intensité. Ce procédé ne déploie cependant les effets qu'on peut en attendre que si en deuxième ligne le matériel de l'anode est judicieusement choisi. Schönbein¹ déjà avait remarqué que l'oxydation électrochimique de l'alcool se fait très incomplètement avec une anode de fer et qu'il se dégage à l'état libre une grande proportion d'oxygène inutilisé, tandis que, toutes autres conditions égales, une anode de platine ou d'or ne dégage que peu ou point de bulles d'oxygène. Les différences de « surtension » dans le dégagement de l'oxygène provenant de différences dans le matériel de l'anode sont susceptibles d'être mesurées quoique la théorie générale de ce phénomène nous soit encore inconnue². Une hypothèse assez plausible est celle de la formation de minces pellicules de peroxydes qui produiraient les divers effets

¹ Bibliothèque univ. Genève, N. S. 21, 358 (1839). On peut considérer du reste Schönbein et Faraday comme les fondateurs de l'électrochimie organique. Schönbein dit loc. cit. p. 375. « Il faut espérer que de bons chimistes, voués particulièrement à cette partie de leur science qui s'occupe des substances organiques, accorderont quelque attention aux objets dont traite ce mémoire et qu'ils mettront quelque prix à répéter mes expériences et à en faire de nouvelles du même genre. Ils se convaintraient peut-être alors, que l'usage de la pile voltaïque est non seulement possible, mais très utile dans plusieurs recherches de chimie organique. »

² F. FOERSTER, Elektrochemie wässriger Lösungen, 2. Aufl. (1915) S. 726-733.

qui ont été observés¹. J'ai déjà insisté plus haut sur le fait que je ne crois pas que ces peroxydes exercent *une influence décisive* sur la réaction, du moins par sur le côté qualitatif. Les mêmes difficultés se rencontrent dans les réactions cathodiques où la nature du métal joue dans les phénomènes de réduction un rôle dominant qu'il est presque impossible de prévoir et qui défie encore toute explication².

Le troisième moyen de fixer certains potentiels anodiques repose sur l'influence de la concentration du dépolarisateur, c'est-à-dire, en l'espèce, du corps à oxyder. Une concentration initiale élevée, une rapide agitation combinée avec l'emploi d'une petite quantité de courant de faible densité sont les conditions qui permettent en général de retenir les premiers produits de l'oxydation; au contraire l'emploi d'un grand excès de courant de forte densité, une faible concentration et un appauvrissement de la solution résultant du manque d'agitation, produisent les effets les plus étendus.

Les recherches que j'ai faites dernièrement avec M. le D^r Glantzstein sur la chloruration des hydrocarbures aromatiques constituent un exemple frappant de l'application de ces divers principes. Au point de vue qualitatif, la caractéristique de la réaction consiste dans la substitution exclusive dans le cas du toluène, des atomes d'hydrogène du noyau; au point de vue quantitatif, la réaction peut être graduée de telle sorte qu'on peut, à partir du benzène, obtenir à volonté le para-dichlorobenzène ou l'hexachlorobenzène, à partir du toluène soit exclusivement le trichlorotoluène soit le pentachlorotoluène, voire même le chlorure de benzyle pentachloré³.

¹ A. MOSER, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, S. 60 (1910).

² A. MOSER, S. 122-125.

³ Dissertation Basel (1916).

La substitution électrochimique par le chlore est l'image de la substitution par l'oxygène, c'est-à-dire de l'oxydation électrochimique.

Je ne voudrais cependant pas que ces descriptions d'un réglage systématique des réactions anodiques au moyen du potentiel et de la concentration ne faussent les idées. Il faudra de la patience pour opérer d'une façon si précise, qu'un potentiel donné ne permette la formation que *d'un seul* dérivé de substitution ou d'oxydation plus ou moins pur ; il est permis de croire que dans beaucoup de cas, le but ne sera même jamais atteint. Les travaux de celui qui s'occupe de l'électrochimie des combinaisons organiques sont une lutte continuelle contre la désorientation produite par le grand nombre des produits de réaction ; leur séparation et leur identification représentent d'un côté un travail des plus absorbants ; ils compliquent en outre l'intelligence de la succession et de l'engrenage des diverses phases. Dès qu'on atteint un potentiel suffisant pour attaquer le corps à étudier, il se forme immédiatement tout un faisceau de différents produits, car les premiers produits d'oxydation sont presque sans exception *plus facilement* oxydables que le corps fondamental. Si l'on réussit à faire descendre au corps à oxyder une marche de la série des produits d'oxydation, il dégringole de lui-même, pour ainsi dire, tout l'escalier sans que rien ne puisse le retenir.

Deux exemples, l'oxydation électrochimique de l'ammoniaque et celle du benzène vous montreront cependant qu'une expérimentation correcte permet et doit permettre d'élucider dans tous ses détails au moins *la direction du phénomène*.

L'ammoniaque ne rentre pas dans les corps organiques, mais se comporte comme eux par suite de sa faible dissociation. Ce ne sont pas des ions, mais la molécule entière qui réagit avec l'oxygène anodique. Berzélius et

Faraday savaient déjà qu'il se forme de l'azote dans cette réaction. La formation de nitrite et de nitrate a été constatée et étudiée par W. Traube, A. Biltz et A. Schönwald¹, par Erich Müller et F. Spitzer², par A. Brochet et G. Boiteau³, par F. Fichter et H. Kappeler⁴. Pour employer une image de Schönbein⁵, on ne connaissait cependant du drame de l'oxydation de l'ammoniaque pas beaucoup plus que la distribution des personnages au début de la pièce et le dénouement du dernier acte. La découverte ultérieure du monoxyde d'azote (gaz hilarant) par F. Grieshaber⁶ a changé la situation et a permis à mon ami et collaborateur G. Oesterheld⁷ de suivre le cours de l'oxydation anodique jusque dans ses détails ; le résultat en est condensé dans le tableau synoptique ci-joint de la page 524, de même que dans une série de diagrammes qui montrent la variation des phénomènes anodiques en fonction des constantes du courant, de la concentration et de la température.

L'oxydation anodique du benzène n'avait dévoilé aux premiers pionniers que la formation d'hydroquinone, de quinone⁸ et celle de produits de destruction aliphatiques de ce dernier : les acides maléique, tartrique et formique. J'ai montré avec R. Stocker⁹ que le produit primaire est le *phénol*, qui est ultérieurement oxydé sui-

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3130 (1904) ; 38, 83, 828 (1905) ; 39, 166 (1906).

² Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 917 (1905).

³ Bull. Soc. Chim. de France (4) 5, 667 (1909).

⁴ Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 937 (1909).

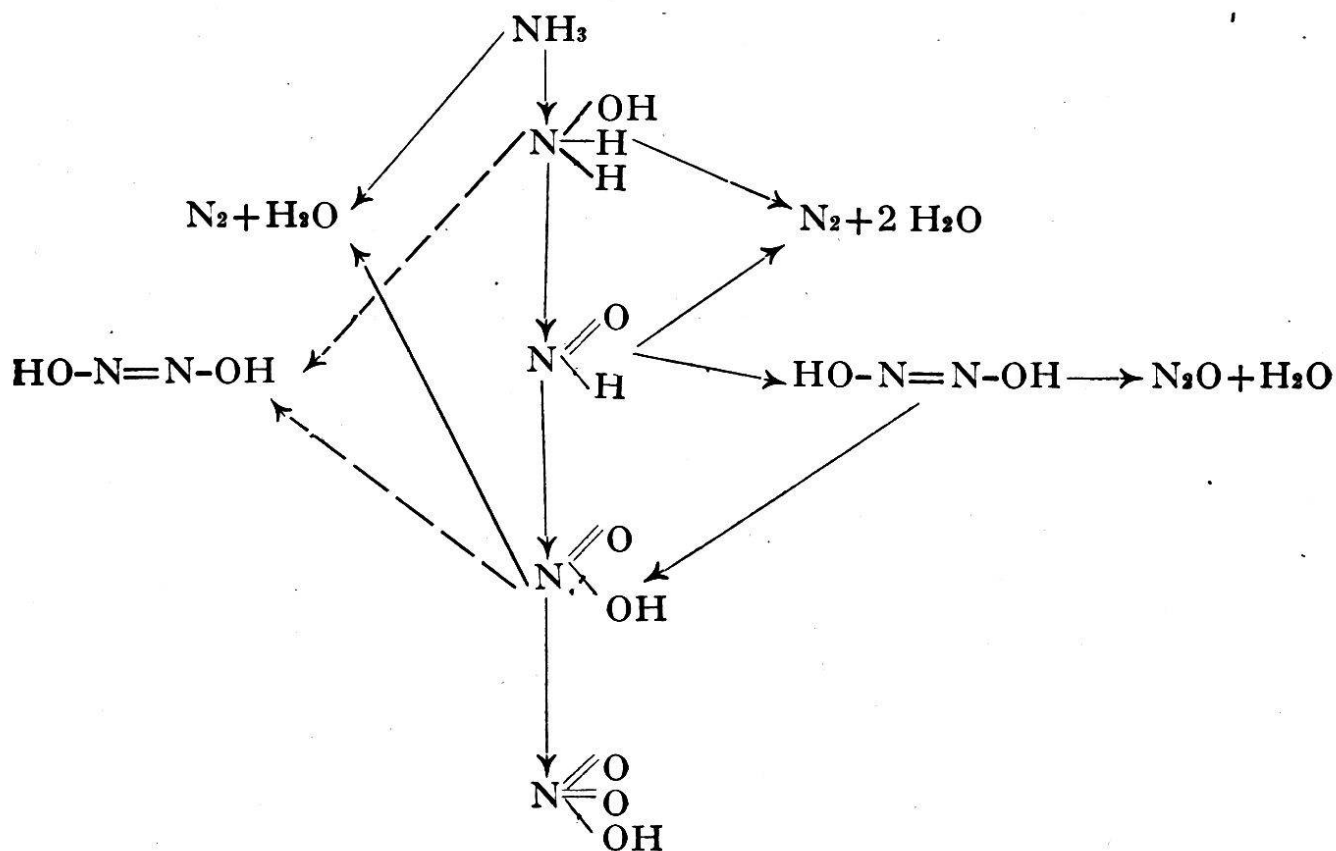
⁵ ED. HAGENBACH, CHR. FR. SCHOENBEIN, Progr. Univ. Basel (1868), p. 15.

⁶ Dissertation Basel (1912).

⁷ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 86, 105 (1914).

⁸ A. RENARD, Compt.-Rend. Acad. des Sciences 91, 175 (1880). L. Gattermann et F. Friedrichs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1942 (1894), Th. Kempf, DRP. 117 251 (1899) ; R. Kempf, Journ. f. prakt. Chem. (2) 83, 329 (1911).

⁹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 47, 2003 (1914).



vant *deux* directions par le canal de la pyrocatechine et celui de l'hydroquinone. Une confirmation précieuse nous en a été fournie par un travail bien antérieur de E. Drechsel ¹ sur l'électrolyse du phénol par des courants alternatifs. Cette forme de courant offrait un certain intérêt, car seule la phase oxydante attaquait sensiblement le phénol, tandis que la phase réductrice abaissait le potentiel anodique suffisamment pour sauvegarder les produits intermédiaires. En collaboration avec Emil Brunner ² j'ai réussi en outre en augmentant la concentration du phénol à isoler plusieurs diphénols qui viennent s'inter-

¹ Journ. f. prakt. Chem. (2) 29, 229 (1884); 34, 135 (1886); 38, 65 (1888).

² Bull. Soc. chim. de France (4) 19, 281 (1916).

caler entre le phénol et les dioxybenzènes. A la ligne droite



s'est ainsi peu à peu substitué le dispositif en éventail suivant, dans lequel il est vrai quelques lacunes restent encore à combler.

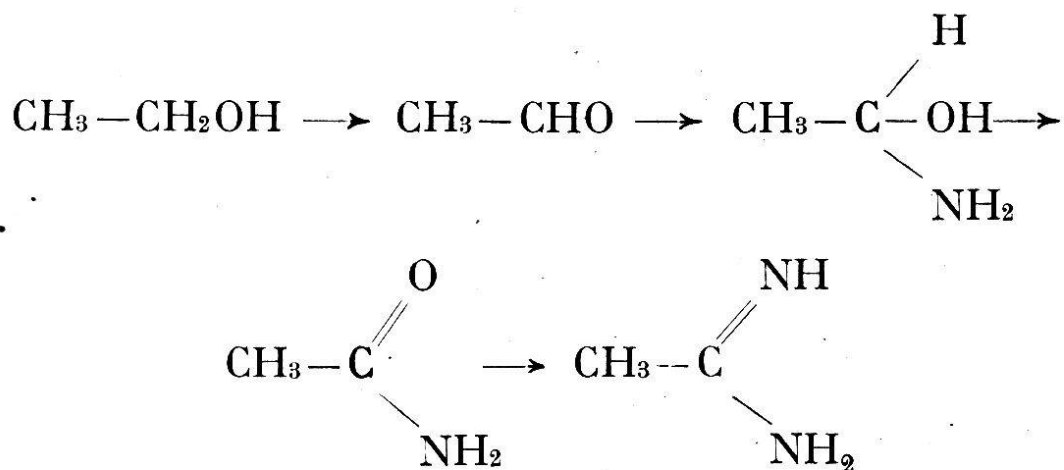
Un des produits des plus intéressants de ce tableau est un véritable éther du phénol, l'*éther ortho-oxyphénylique*, dont la formation ne peut s'expliquer que par anhydri-sation. La chimie pure n'effectue cette synthèse qu'à une température élevée et avec des matériaux absolument secs ; il est assez surprenant de la voir réalisée si facilement à l'anode. Des *anhydrisations* de ce genre sont du reste assez fréquentes à l'anode, jusqu'à permettre même l'introduction de groupes nitrés ou sulfoniques dans les combinaisons aromatiques à l'aide des acides dilués correspondants.

Permettez-moi d'illustrer ces considérations par deux exemples sur lesquels j'ai travaillé personnellement et qui me sont ainsi plus familiers.

J'ai trouvé en collaboration avec C. Stutz et F. Grieshaber¹ que certains alcools primaires monovalents de la série aliphatique, oxydés dans une solution aqueuse de carbonate d'ammonium, sont transformés en *amidines* des acides correspondants. Ces amidines sont obtenus à l'état de nitrates ; en effet, conjointement avec l'oxydation de l'alcool, le carbonate d'ammonium est transformé en azotate d'ammonium ; l'amidine, la base la plus forte, déplace pendant la concentration l'ammoniaque de son nitrate et échappe ainsi à la destruction. En étendant

¹ Verh. Naturforsch. Gesell. Basel 23, 253 (1912) ; Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 651 (1912).

les recherches électrochimiques aux corps que nous supposions devoir former les différentes étapes de l'oxydation et en nous aidant de recherches auxiliaires purement chimiques, nous avons pu déterminer les différentes phases de la réaction. L'alcool est oxydé en aldéhyde, l'aldéhyde combiné avec l'ammoniaque donne de l'aldéhyde-ammoniaque, qui est à son tour oxydé en amide. L'amide chauffé en tube scellé avec de l'ammoniaque anhydre remplace l'atome d'oxygène fixé en liaison double par un radical imide, ce qui termine ainsi la synthèse de l'amidine d'après le schéma :



Les produits d'oxydation, au moment de leur formation à la surface de l'anode sont manifestement dans une concentration si forte qu'ils peuvent parfaitement réagir comme ils le feraient si l'eau était totalement exclue.

Mais cette hypothèse, qui ne paraît pas dénuée de vraisemblance, n'explique en rien la réalisation électrochimique de condensations qui exigent par les méthodes de la chimie pure une élévation de température.

Une série de recherches faites dans un domaine tout à fait différent nous apporta la solution de cette énigme. Les physiologistes se sont cassé la tête pour expliquer

la formation de l'urée dans l'organisme. On connaissait bien des méthodes chimiques qui donnaient d'excellents rendements et consistaient à préparer l'urée à partir de carbamate d'ammonium par élimination d'eau à température élevée ¹. Cette synthèse ne rappelait en rien la synthèse physiologique et ne facilitait en rien la solution d'un des problèmes caractéristiques de la biologie : une réaction, que l'organisme exécute en solution diluée et tiède, ne peut être répétée « in vitro » qu'à des températures supérieures à 100° et en absence de l'eau. Par contre l'oxydation électrochimique montre ici l'analogie surprenante qu'elle a avec l'oxydation biologique, analogie que j'ai déjà relevée plus haut : en effet E. Drechsel ² électrolysant une solution de carbonate d'ammonium avec des *courants alternatifs* a obtenu de l'urée. L'emploi de courants alternatifs n'a aucune importance spécifique, car on obtient avec le *courant continu* des rendements meilleurs et plus réguliers en employant des solutions fortement ammoniacales de carbonate d'ammonium. Ce n'est évidemment pas l'action oxydante en soi qui détermine cette élimination d'eau. Elle provient d'autres causes : l'énergie de l'anode est bien plutôt accaparée par l'ammoniaque libre qu'elle oxyde en azotate d'ammonium, la chaleur dégagée par cette réaction est considérable, elle nécessite un refroidissement de l'appareillage et se manifeste ainsi visiblement à l'extérieur. En collaboration avec MM. H. Steiger et Th. Stanisch, j'ai réussi à prouver que c'est cette chaleur de réaction qui par son dégagement local à l'anode produit les anhydrisations. De nouvelles déterminations d'équilibre chimique ont en outre montré que ce n'est pas le *carbamate*, mais le *carbonate* d'ammonium qui est anhydrisé en urée, et que cette réaction s'opère

¹ A. BASAROFF, Journ. f. prakt. Chemie. (2) 1, 283 (1870).

² Journ. f. prakt. Chem. (2) 22, 476 (1880).

aussi en solution. Les rendements sont naturellement d'autant plus faibles que la solution est plus diluée, comme le fait comprendre le schéma



Par contre la vitesse de réaction augmente avec la dilution et l'équilibre est atteint plus vite.

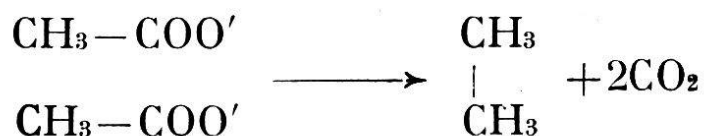
L'hypothèse de l'anhydrisation par la chaleur de réaction est encore étayée par le fait que certains oxydants purement chimiques peuvent aussi anhydriser de petites quantités de carbonate d'ammonium, en tant qu'ils sont capables d'oxyder l'ammoniaque en azotate d'ammonium. C'est le cas pour l'ozone, l'eau oxygénée, le permanganate de calcium. Il suffit d'opérer de façon que le dégagement de chaleur localisé à l'endroit précis où se passe la réaction, ne se produise que lentement et dure assez longtemps¹. Il est probable qu'on trouvera encore d'autres exemples où la chaleur de réaction produira à l'anode des effets qu'on ne pourra obtenir « in vitro » qu'en soumettant les corps à un échauffement extérieur plus ou moins grand.

C'est pour moi du reste un postulat évident que *la chimie pure doit suffire à expliquer les transformations électrochimiques des combinaisons organiques*. Je suis persuadé qu'il n'est pas d'oxydation chimique qui ne puisse être répétée par l'électrochimie et qu'il n'existe pas de phénomène électrochimique que nous ne puissions nous expliquer d'après les propriétés connues des combinaisons organiques. Il existe sans aucune doute des réactions purement électrochimiques: une électrode constituée par un métal plongé dans la solution d'un de ses sels, de même qu'une électrode chargée d'halogène libre dans

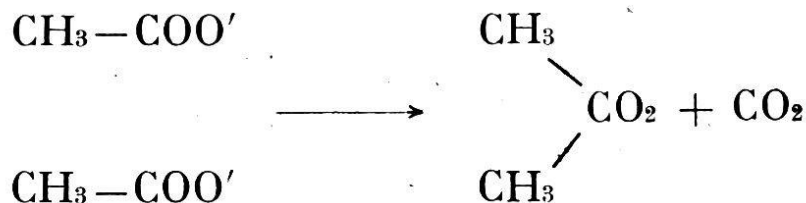
¹ Ce travail paraîtra prochainement dans les comptes-rendus de la Société Bâloise des Sciences Naturelles.

la solution d'un halogénure, bref, les *électrodes réversibles*, constituent des systèmes dans lesquels seuls les *ions* jouent un rôle appréciable. Par contre, dans les combinaisons organiques qui sont de nature indifférente pour la plupart ou seulement faiblement dissociées, l'application de la théorie des ions ne présente aucun avantage. Bien plus, je vous montrerai même que cette application à la plus intéressante des réactions anodiques en fausse complètement la nature.

Un des chapitres les plus importants de l'électrochimie est l'électrolyse de l'acétate de potassium, qui a conduit entre les mains de Hermann Kolbe¹ à la synthèse inattendue de l'éthane. Dès qu'on eut appris à apprécier la clarté que répandait dans la chimie inorganique la théorie des ions de Svante Arrhenius, Alexander Crum Brown et J. Walker² se mirent en devoir de l'appliquer aussi à cette synthèse de l'éthane. D'après eux, dans la réaction de Kolbe les anions de l'acide acétique sont libérés à l'anode et réagissent l'un sur l'autre de différentes manières, en formant soit de l'éthane



soit de l'acétate de méthyle



Les électriciens les plus sérieux admettent aujourd'hui encore que cette hypothèse donne la représentation la

¹ Ann. d. Chem. 69, 257 (1849).

² Ann. d. Chem. 261, 107 (1891).

plus nette de la réaction de Kolbe¹. Elle a par la suite fait considérer toutes les transformations analogues comme exclusivement dues aux *réactions d'ions organiques*; les séparant de la catégorie spéciale des phénomènes d'oxydation électrochimique proprement dite, elle en a complètement dénaturé le sens.

Si la réaction de Kolbe était accessible seulement aux *anions* de l'acide acétique au moment de leur mise en liberté, elle devrait être impossible à réaliser par les moyens de la chimie pure. Et cependant en 1865 déjà Schützenberger² oxydant l'anhydride acétique avec du peroxyde de baryum, a constaté la formation d'éthane à côté d'acide carbonique. La réaction est moins nette, il est vrai, que Schützenberger ne le prétendait³. Depuis au moins aussi longtemps⁴ on sait que l'action des halogènes sur l'acétate d'argent donne naissance à des *esters*. Il y a pour la synthèse de Kolbe une autre explication vers laquelle convergent la chimie pure et l'électrochimie; c'est la formation intermédiaire de *peroxyde d'acétyle*, d'un corps que les recherches de Brodie⁵, L. Vanino et E. Thiele⁶, J. U. Nef⁷ et A. M. Clover et G. F. Richmond⁸ nous ont rendu familier. Cette conclusion a été tirée par C. Schall⁹, mais le snobisme des électrochimistes fascinés par les ions ne lui fit accorder aucun crédit.

¹ FR. FOERSTER, *Elektrochemie wässriger Lösungen*, 2te Auflage (1915), S. 767 ff.

² *Compt.-Rend. Acad. des Sciences Paris*, 61, 487 (1865).

³ DARLING, *Ann. d. Chem.* 150, 216 (1869); LICHTENHAHN, *Diss.* Basel 1915.

⁴ BORODIN, *Ann. d. Chem.* 119, 123 (1861); BIRNBAUM, *Ann. d. Chem.* 152, 111 (1869); A. SIMONINI, *Wiener Monatshefte f. Chem.* 13, 320 (1893).

⁵ *Journ. Chem. Soc. London*, 17, 274, (1864).

⁶ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 29, 1726 (1896).

⁷ *Ann. d. Chem.* 298, 287, (1897).

⁸ *Americ. chem. Journ.* 29, 179 (1903).

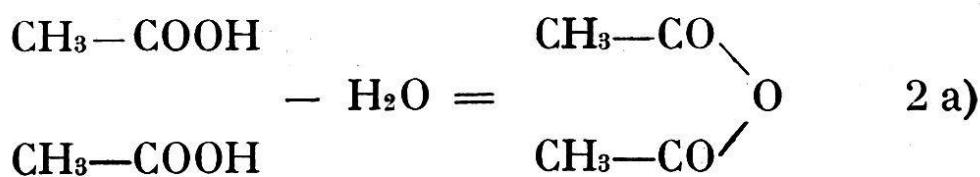
⁹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 3, 83 (1896-1897).

Th. Lichtenhahn ¹ a fait dans mon laboratoire l'observation que l'*acide sulfoacétique* $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ connu pour sa grande résistance aux oxydants ordinairement appelés chimiques, électrolysé sous forme de sel, ne subit la synthèse de Kolbe, c.-à-d., n'est transformé en *acide éthanedisulfonique* $\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ qu'en très faible proportion. La plus grande partie est détruite par une oxydation plus avancée. Incidemment ces essais nous avaient fait apprécier à leur juste valeur le pouvoir oxydant considérable d'une anode de platine poli. Or il est connu depuis longtemps que la synthèse de Kolbe exige l'emploi d'une anode de platine poli, un courant de grande densité et une basse température, autrement dit, précisément les conditions qui donnent à l'anode un pouvoir oxydant maximal. Preuve en est qu'une certaine partie de l'acide acétique est oxydée jusqu'en acide carbonique et en eau.

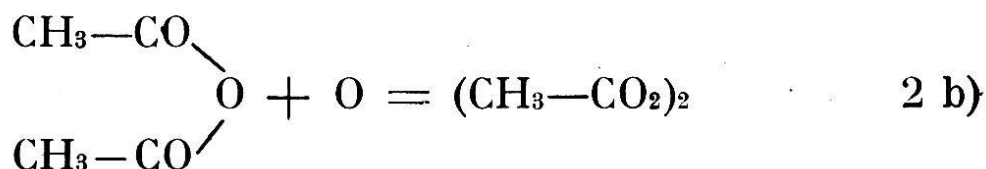
Le principe de la formation intermédiaire de peroxydes admis, la réaction de Kolbe s'explique de la façon suivante : L'oxygène mis en liberté sous un haut potentiel oxyde l'acide acétique en peroxyde d'acétyle



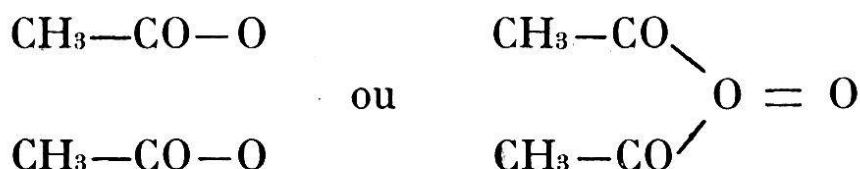
de même qu'il oxyde l'acide sulfurique en acide persulfurique. Pour être complètement logique et marcher d'accord avec la chimie pure qui ne sait encore préparer le peroxyde d'acétyle qu'à partir de l'anhydride acétique, il nous faut même admettre que l'acide acétique est d'abord transformé à l'anode en anhydride acétique



¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 48, 1949 (1915).

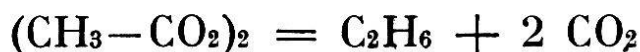


Suivant la constitution qu'on accorde à l'eau oxygénée, celle du peroxyde d'acétyle qui en dérive s'écrirait

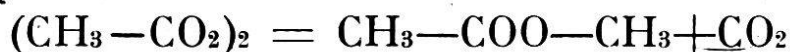


Cette dernière formule rend mieux compte de la nécessité pour arriver au peroxyde de passer par l'anhydride dont la formation n'a en soi rien d'improbable après les considérations que nous avons développées plus haut sur l'anhydrisation anodique. Les réactions 1 et 2 étant effectuées par l'oxygène libre monoatomique, il est assez compréhensible que l'oxydation d'une certaine proportion d'acide acétique soit poussée jusqu'à la destruction ; d'un autre côté, il est non moins compréhensible que des conditions défavorables peuvent empêcher l'utilisation complète de l'oxygène ; ce dernier se dégage alors en partie sous forme moléculaire. Ce cas est réalisé dans les solutions des *acides* de la série acétique qui sont mauvais conducteurs à l'état libre et dans lesquelles la chaleur dégagée par le courant influe défavorablement sur la réaction. Tous les phénomènes anodiques peuvent être ainsi expliqués même dans leurs détails par la même conception.

La plus légère élévation de température décompose les peroxydes d'acide et des quantités même très petites provoquent de violentes explosions. Or, une explosion n'est autre chose qu'une décomposition accompagnée d'un abondant dégagement de gaz : les expériences de Schützenberger aboutissent par conséquent à l'équation principale



et à l'équation accessoire



aussi facile à comprendre que la première.

Pendant l'électrolyse, la décomposition du peroxyde se fait *d'une façon continue en très petites quantités*, on pourrait presque dire molécule par molécule, la surface de l'anode étant continuellement dans les conditions requises pour la décomposition : état anhydre et température légèrement élevée. C'est un grand avantage sur la réaction chimique, car il est évident que si l'on doit attendre d'avoir isolé des quantités relativement considérables de peroxyde avant de les faire exploser, la température de réaction monte incomparablement plus haut et les hydrocarbures sont décomposés en produits plus simples par des transformations secondaires.

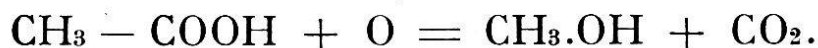
L'hypothèse des peroxydes explique, comme un trait de lumière, le manque de généralité de la réaction de Kolbe. Cette synthèse d'hydrocarbure ne peut être réalisée en effet qu'avec des acides qui satisfont à *deux* conditions :

1) L'acide doit permettre la formation d'un *peroxyde* ; il est par suite peu probable que des acides compliqués ou faciles à attaquer (acides alcools, acides non saturés, etc.) en soient susceptibles, ce qui restreint la synthèse presque exclusivement à la série acétique.

2) Le radical hydrocarboné de l'acide doit résister au pouvoir oxydant de l'anode porté, pour permettre la formation des peroxydes, à son maximum. Ceci n'est pas le cas pour les acides aromatiques : les atomes d'hydrogène du noyau de benzène sont hydroxylés, après quoi l'oxydation destructrice s'y donne libre carrière. L'acide benzoïque p. ex. ne subira jamais la synthèse de Kolbe : tous les efforts faits dans ce sens *sont restés* et *resteront* probablement toujours inutiles. On donne habituellement de la manière dont les benzoates se comportent à l'anode,

une explication qui est complètement à rebours. On admet sans autre que la réaction consiste tout simplement en une précipitation d'acide benzoïque qui serait plus résistant et moins réactif que l'acide acétique. Cette explication n'en est pas une, car Löb a montré qu'une densité de 0,15 Amp/cm² oxyde déjà profondément l'acide benzoïque¹. L'inaptitude à former un peroxyde est bien due si l'on veut en partie à la faible solubilité de l'acide benzoïque, mais dans le fond c'est un pur effet du peu de résistance du noyau de benzène. Dès qu'il s'est formé des produits de destruction qui sont plus facilement oxydables que le produit primaire, il est impossible de conserver au potentiel la hauteur nécessaire à la formation de peroxydes.

Le premier homologue de l'acide acétique, l'*acide propionique*, fait exception à la règle: les propionates dégagent à l'anode un gaz qui est composé surtout d'*éthylène* au lieu de *butane*; d'un autre côté, la quantité de courant employé est deux fois plus forte que ne l'exigerait la formation de butane. L'exception n'est cependant qu'apparente, car on peut aussi faire subir à l'acide acétique une réaction qui exige une dépense de courant plus forte que la normale, c'est l'électrolyse *en solution alcaline* qui donne naissance à un *alcool* en lieu et place d'un hydrocarbure².



L'hypothèse des peroxydes nous explique ces réactions avec la même netteté que les précédentes: on n'a qu'à admettre la formation intermédiaire des *peracides* récemment découverts³



¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 663, (1895-1896); 3, 3, (1896-1897).

² H. HOFER et M. MOEST, Ann. d. Chem. 323, 184 (1902).

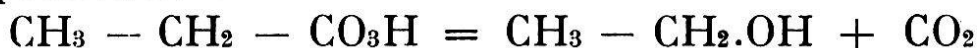
³ J. D'ANS et W. FREY, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 1845 (1912). Zeitschr. f. anorg. Chem. 84, 145 (1913); J. D'ANS et A. KNEIP, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 48, 1136 (1915).

De même que les peroxydes, les peracides sont excessivement instables et explosifs : ils se décomposent à l'état anhydre en formant des produits gazeux et l'hypothèse la plus naturelle est celle qui est exprimée par l'équation :

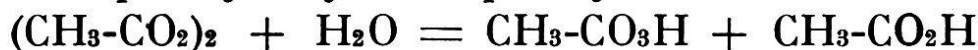


ou dans le cas de l'acide propionique par les équations :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_3\text{H} = \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
respectivement



Dans la règle la formation des peracides et par suite celle des alcools ne se produit qu'en solution alcaline. C'est assez compréhensible si l'on songe que les peracides se forment par hydrolyse des peroxydes ¹ :



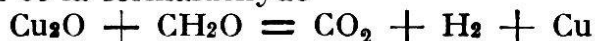
La réaction de Hofer-Moest est favorisée d'une façon qui paraît encore énigmatique par les sels de différents acides inorganiques, tels que le sulfate ou le perchlorate de potassium ; il est probable que la cause doit en être cherchée également dans la variation de l'hydrolyse des peroxydes. En acidulant les solutions de propionates avec de l'acide propionique libre, Zimmermann a réussi à reculer l'hydrolyse du peroxyde de propionyle et à augmenter par suite les rendements en butane ².

L'hypothèse des peroxydes peut servir à résoudre des problèmes plus difficiles encore. Erich Müller et F. Hochstetter ³ nous ont décrit la manière intéressante dont se comporte l'*alcool méthylique* en présence d'anodes de platine et avec un courant de grande densité. Il se

¹ A. M. CLOVER, Thesis Ann Arbor 1904.

² Dissert. Giessen 1899 S. 11.

³ Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 367 (1914); le fait que les mêmes auteurs ont obtenu de l'hydrogène en électrolysant la formaldéhyde avec des anodes de cuivre s'explique très facilement par la réaction connue de O. Löw (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 144, (1887) entre l'oxyde cuivreux et la formaldéhyde



forme à côté de formaldéhyde et d'acide formique de l'*hydrogène* dont la provenance s'expliquerait facilement par la formation intermédiaire de *peroxyde de méthyle*.

Ce dernier se décomposerait d'après l'équation



Une vérification expérimentale de cette équation présenterait naturellement des difficultés sérieuses provenant du caractère dangereusement explosif du peroxyde de méthyle ¹.

Le but que se proposent actuellement mes travaux est tout naturellement de chercher dans différentes directions de nouveaux arguments pour mieux étayer l'hypothèse des peroxydes et d'étudier ensuite les avantages qu'en offre l'application.

Si comme conclusion nous jetons encore un coup d'œil d'ensemble sur les différents phénomènes que nous venons de passer en revue, il nous sera difficile pour le moment de pronostiquer qu'ils recevront de si tôt des applications pratiques. Nos connaissances sur le mécanisme de ces réactions sont encore, il est vrai, bien rudimentaires ; il faudra encore bien des recherches de détail faites avec désintéressement, pour mettre à l'épreuve les nouvelles théories que je viens d'exposer, et ce n'est qu'une longue patience qui réussira peut-être à couronner d'applications industrielles l'édifice de ces nouvelles connaissances. Quoi qu'il en soit, des recherches de toute nature pourvu qu'elles soient faites sérieusement, sont utiles à l'humanité. Benjamin Franklin le pensait déjà ; ayant à faire un jour à une personne qui lui posait à propos d'une découverte scientifique cette question inopportune : « A quoi cela peut-il bien servir ? » Franklin répondit du tac au tac : « A quoi peut bien servir un petit enfant ? »

Pour le moment, mes recherches me donnent une satis-

¹ A. V. BAEYER et V. VILLIGER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 738 (1901).

faction morale. Mon expérience de l'enseignement me permet d'affirmer que les étudiants qui préparent leur dissertation dans le domaine de l'électrochimie sont à une excellente école; elle développe leur habileté à préparer et purifier leurs produits, elle les familiarise avec des méthodes de mesures exactes et, les obligeant à raisonner logiquement sur un écheveau d'observations difficile à démêler, elle les habitue à penser clairement. Nos jeunes collaborateurs et concitoyens ont comme tâche d'assurer dans l'avenir l'indépendance intellectuelle de la Suisse, et s'il m'est possible d'en prendre ma part en contribuant à donner une éducation soignée à notre jeunesse académique, j'estimerai avoir rempli le devoir le plus éminent d'un professeur universitaire suisse.

Bâle, Laboratoire de chimie inorganique
de l'Institut de chimie,
octobre 1916.

