Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1932)

Artikel: Note sur une synthèse totale de l'acide acétique
Autor: Bader, Walter
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740831

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: 09.01.2026

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

D'autre part, la notion d'empêchement stérique n'expliquerait-elle pas en partie les différences de rendement ? L'empêchement stérique est une notion de cinétique qui lie la vitesse de réaction à la structure de la molécule au voisinage de la fonction. De telles considérations sont autorisées par le fait que les formules constitutives employées par les chimistes correspondent à la structure réelle des molécules. Cette théorie permet de prévoir que la déshydratation sera rendue difficile pour les phénols possédant au voisinage de la fonction une forte densité de carbone.

Le tableau ci-contre montre que ces vues sont confirmées pour chaque série d'isomères, c'est-à-dire pour les séries d'expériences faites dans des conditions comparables.

Walter Bader. — *Note sur une synthèse totale de l'acide acétique.*

La production de l'acide acétique industriel par la distillation du bois n'a presque plus d'importance pratique. L'acide synthétique à partir de l'acétylène tient la première place, et l'oxydation de l'alcool éthylique commence à faire son chemin. Je voudrais aujourd'hui vous présenter un nouveau procédé synthétique à partir du gaz à l'eau, qui n'a encore été publié que par des brevets. Une réalisation industrielle de cette méthode n'est d'ailleurs pas probable par ce temps de crise.

La préparation de l'acide acétique de l'acétylène est une synthèse totale:

$$C \rightarrow C_2Ca \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_4O \rightarrow C_2H_4O_2 \ .$$

Il y a aussi la possibilité de préparer l'acétylène par le traitement du méthane dans la décharge électrique:

$$2CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2 \ .$$

L'acide acétique obtenu par oxydation de l'alcool éthylique pourrait aussi être le produit d'une synthèse totale, puisqu'on peut préparer l'alcool à partir de ses éléments. Dans l'industrie, bien entendu, l'alcool se fait toujours par fermentation.

J'ai eu l'occasion d'élaborer une troisième synthèse totale de l'acide acétique. En principe elle consiste à combiner le carbone avec l'oxygène, à hydrogéner en méthanol la moitié de l'oxyde de carbone formé, et à joindre ce méthanol à l'autre moitié de l'oxyde de carbone:

$$C \rightarrow CO \rightarrow CH_3OH \xrightarrow{+\,CO} CH_3COOH\ .$$

A titre de curiosité j'ajoute, que j'ai obtenu de petites quantités d'acide acétique en combinant CO_2 à CH_4 au lieu de CO à CH_40, mais j'ai abandonné cette recherche, qui ne promettait pas de résultat intéressant au point de vue industriel.

La première phase de la nouvelle synthèse, soit la préparation du méthanol, est une des réactions les mieux étudiées de la chimie organique. Des recherches que j'ai poursuivies dans cette direction avec plusieurs collaborateurs, je ne mentionnerai qu'un point spécial, que j'espère élaborer dans la suite, parce qu'il pourrait jeter quelque lumière sur la nature de la catalyse de contact.

Le catalyseur-type pour la synthèse du méthanol est l'oxyde de zinc, dont l'activité varie suivant le mode de préparation. Il y a des oxydes parfaitement inactifs. La préparation usuelle des catalyseurs se fait par précipitation d'un sel de zinc par le carbonate de soude, ce qui donne, à froid, un carbonate basique gélatineux. En chauffant avant ou après la filtration on provoque la cristallisation du précipité. Ce catalyseur n'est pas très actif, et il s'empoisonne facilement. En ajoutant de l'oxyde chromique, dans la proportion de $Zn : Cr = 4 : 1$, on augmente fortement l'activité, et on prolonge la vie du catalyseur, qui reste pourtant sujet à l'empoisonnement par le soufre. Nous sommes arrivés, par séchage à froid, à empêcher la cristallisation du précipité, de sorte que le catalyseur reste vitreux. Un oxyde de zinc ainsi préparé est beaucoup plus actif qu'un oxyde cristallin. L'amélioration que peut y apporter l'oxyde chromique, bien que réelle, est beaucoup moindre. Ces catalyseurs peuvent fixer une grande quantité de soufre sans perdre leur activité. Nous avons même réussi à préparer des sulfures de zinc, qui

étaient bons catalyseurs, malgré l'opinion généralement admise, que le soufre est le pire ennemi de ce genre de catalyse.

De ces faits je tire la conclusion que l'on peut varier l'espacement des atomes dans la surface d'un catalyseur, en le préparant primairement dans une forme colloïdale, et en lui donnant une texture rigide, avant qu'il ait eu l'occasion de cristalliser. Le rôle des « promoteurs » semble être, dans beaucoup de cas, de produire ce même effet de variation dans l'espacement des atomes actifs.

La deuxième phase de la synthèse est intéressante par le fait qu'on obtient une chaîne d'un nombre déterminé d'atomes de carbone. En effet, dans les synthèses en milieu gazeux on obtient toujours toute une série de produits, qui se distinguent par la longueur de la chaîne. Quand nous relâchons des forces qui sont capables de lier entre eux les atomes de carbone, le contrôle de la réaction nous échappe. Par exemple, il est facile de préparer du méthanol pur, mais en poussant les conditions jusqu'à la synthèse de l'éthanol, on fait en même temps du propanol, du butanol, du pentanol, etc. Ce qui m'a permis de préparer l'acide acétique à l'exclusion d'autres produits, c'est la fixation du méthanol comme ester d'un acide fort.

Cette synthèse n'est pas une catalyse de contact, mais une réaction se passant entre corps dissous. On emploie une pression de 100 à 200 atmosphères pour stabiliser le méthanol, et pour assurer une concentration suffisante de CO et de H_2O dans le liquide. Au point de vue technique on procède comme si c'était une réaction entre gaz, c'est-à-dire, on établit une circulation du CO comprimé à travers le vase de catalyse. D'un côté on ajoute du méthanol à ce gaz, de l'autre côté on condense l'acide acétique formé.

La température de la réaction est de 300 à 320°, et le seul acide fort qui résiste indéfiniment aux conditions dans le vase de catalyse est l'acide phosphorique, qu'il faut maintenir à l'état d'acide orthophosphorique. La corrosion de l'appareil est un problème extrêmement difficile, mais pas insoluble. En dissolvant de l'oxyde de cuivre dans l'acide on obtient une solution d'un sel cuivreux-phosphorique, qui n'est stable que dans l'atmosphère des gaz réducteurs comprimés, et qui est le vrai

catalyseur. On peut augmenter son activité par de petites quantités d'argent. Une de ses fonctions semble être de régler la vitesse de déshydratation de l'acide, qui procède lentement malgré la présence de vapeur d'eau en grand excès.

Le mécanisme de la réaction est probablement le suivant. Le méthanol forme un ester phosphorique. Il est intéressant de noter que les phosphates de méthyle par eux-mêmes se décomposent justement à la température (300-310°) qui forme le seuil thermique de notre réaction. Sous l'influence du complexe cuivreux-phosphorique le CO se combine au méthanol, probablement avec formation d'acide acétyle-phosphorique:

$$\langle P_2O_7Cu_2H_3 ? \rangle . OCH_3 \xrightarrow{+ CO} \langle P_2O_7Cu_2H_3 ? \rangle . O . CO . CH_3 .$$

Ce corps intermédiaire est décomposé soit par l'eau, soit par le méthanol en excès. On recueille, en effet, un mélange d'acide acétique et d'acétate de méthyle.

J'ai monté une installation expérimentale, qui produisait pendant une période prolongée une centaine de kg. d'acide acétique par jour.

En remplaçant le méthanol par l'eau, et en travaillant à une température plus basse, on obtient de l'acide formique, mais le rendement est faible.

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de recherches de la « British Celanese Ltd. » à Spondon (Angleterre).

W.-H. Schopfer. — *Sur l'action vitaminique supposée de quelques amines.*

De nombreux auteurs ont cherché à montrer que des substances chimiquement définies et bien connues pouvaient se substituer en partie à une vitamine donnée et manifester des propriétés dites vitaminiques. Pour diverses raisons, certaines amines ont été fréquemment choisies par les expérimentateurs. L'histamine par exemple prévient, chez le rat blanc, les troubles