Zeitschrift: Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles. Chimie

= Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg. Chemie

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 3 (1907-1913)

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

organiques

Artikel: Contribution à l'étude de la décarbonylation dans les composés

organiques

Autor: Bistrzycki, A. / Ryncki, Léon

Kapitel: II: L'eléctricité

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-306818

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: 03.12.2025

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

nous donnons plus loin la préparation et la formule de constitution 1 fournit, quand on la chauffe à 240 $^\circ$, un composé C_{12} Cl_8 O_2 qui, vraisemblablement, est un dérivé du diphényle. La formation de ce corps binucléaire peut être représentée par l'équation suivante :

$$2 C_7 HCl_7 O_2 = C_{12} Cl_8 O_2 + 2 CO + 2 HCl + 2 Cl_2$$

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 déjà ², 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 sa 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:

$$CH_3 - CHO = CO + CH_4$$

Dans ses recherches sur l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes, Walter Lœb'² 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. Russ 3 a renouvelé l'expérience, à la température de 150°, dans le but d'écarter 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.

Losanitsch'⁴ a dédoublé également le méthylal — $\mathrm{CH_2}(\mathrm{OCH_3})_2$ — 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 — $\mathrm{CH_3\text{-}CH}(\mathrm{OC_2H_5})_2$ — à un traitement semblable, mais il n'en donne pas la composition.

Alexandre de Hemptinne ⁵ 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 — CH₃-CHO — est scindée en oxyde de carbone, hydrogène et méthane et que la proportion de ces gaz est la suivante:

Oxyde de ca	rbo	ne		•	$41^{-0}/_{0}$
Hydrogène				•	20 0/0
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 — $(C_2H_4O)_3$ — qui est le polymère de l'acétaldéhyde, subit une décomposition plus complexe :

Anhydride carbonique .			$4^{0}/_{0}$
Hydrocarbures en C _n H _{2n}			8 %
Oxyde de carbone		•.	$36^{\circ}/_{\circ}$
Hydrogène			$27^{-0}/_{0}$
Méthane			25 º/o

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.		e. : `	$1.5^{-0}/_{0}$
Hydrocarbure en C _n H _{2n}			$3.0^{\circ}/_{\circ}$
Oxyde de carbone			$43.5^{\ 0}/_{0}$
Hydrogène			$12.0^{-0}/_{0}$
Hydrocarbures (C ₂ H ₆ +	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.			$2.0^{\circ}/_{\circ}$
Hydrocarbures en C _n H _{2n}	•		$1.5^{\circ}/_{\circ}$
Oxyde de carbone			48.5 %
Hydrogène			$11.0^{\circ}/_{\circ}$
Hydrocarbures (C ₂ H ₆ + C	CH	. (1	37.0 º/o

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 ca	rbon	ique .	•		$26^{0}/_{0}$
Hydrocarbure	s en	C_nH_{2n}		•	$7^{\circ}/_{0}$
Hydrogène				•	67 °/ ₀

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].