

**Zeitschrift:** Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

**Herausgeber:** Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

**Band:** 107 (1926)

**Artikel:** La catalyse en chimie et en biologie

**Autor:** Senderens, J.-B.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-90353>

### **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:** 15.04.2026

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

# La catalyse en chimie et en biologie

par

M. le Prof. D<sup>r</sup> abbé J.-B. SENDERENS

Mesdames et Messieurs,

Il y aurait pour moi quelque témérité à prendre la parole après le savant et renommé Prof. D<sup>r</sup> Reinke que vous venez d'applaudir si je n'étais assuré de votre très bienveillante indulgence.

Je commencerai par exprimer ma sincère gratitude à la Société Helvétique des Sciences Naturelles qui, par l'organe de son Comité annuel et de son très sympathique et distingué Président M. le Prof. D<sup>r</sup> Bays, a bien voulu me faire le très grand honneur de m'inviter à donner cette conférence.

M. le Président pourrait vous dire l'empressement que j'ai mis à répondre à son aimable invitation, empressement qui aurait sans doute encore été plus grand si j'avais connu, comme je les connais maintenant par les relations que j'ai eues ici avec plusieurs de ses membres, tout ce qu'il y a d'amabilité, de courtoisie et de cordialité dans votre ancienne et illustre société.

Au surplus j'étais attiré en Suisse par la sympathie profonde qui existe en France pour votre beau et noble pays, sympathie réciproque dont les deux nations se sont donné de multiples témoignages. Voilà pourquoi, mes chers collègues de l'Académie des Sciences, Lugeon et Pictet, nous sommes heureux et fiers de vous posséder parmi nos Académiciens; et pour répondre à des paroles imprudentes sinon malveillantes qui n'auraient pas dû être prononcées dans un Congrès tout pacifique, et chez des hôtes amis, j'ajouterai que dans la liste de l'Institut de France où vous occupez une place si brillante, vos deux noms y resteront immortellement inscrits avec la double marque de la science et de la loyauté.

## *Historique*

Le sujet de cette conférence était tout indiqué; je ne pouvais vous entretenir que de ce dont je me suis toujours à peu près exclusivement occupé et c'est ainsi que j'essaierai de vous exposer,

dans ses grandes lignes, le rôle de la catalyse en chimie avec un court aperçu de ses rapports avec la biologie.

Dès le commencement du siècle dernier on avait remarqué que certains corps, par leur seule présence, déterminaient des réactions chimiques. L'expérience la plus célèbre fut celle de DĀBEREINER qui, en 1823, enflamma un mélange d'oxygène et d'hydrogène par le simple contact de ce mélange avec l'éponge de platine. DULONG et THĒNARD la communiquaient en ces termes à leurs collègues de l'Académie des Sciences :

« M. DĀBEREINER, professeur à l'Université d'Iéna, vient de découvrir un des phénomènes les plus curieux que puissent présenter les sciences physiques. Nous ne connaissons le travail qu'il a fait à ce sujet que par l'annonce qui en a paru dans le « Journal des Débats » du 24 août dernier, et par une lettre de M. KASTNER à M. le D<sup>r</sup> LIEBIG, que ce savant, actuellement à Paris, a bien voulu nous communiquer. Il y est dit que M. DĀBEREINER a observé que le platine, en éponge, détermine, à la température ordinaire, la combustion de l'hydrogène avec l'oxygène, et que le développement de chaleur résultant de cette action peut rendre le métal incandescent. Nous nous sommes empressés de vérifier un fait aussi surprenant. Nous l'avons trouvé très exact, et comme l'expérience peut se faire avec la plus grande facilité, nous allons l'exécuter sous les yeux de l'Académie. »

L'éclat jeté par cette expérience devait susciter de nombreuses recherches dans la nouvelle voie qui s'ouvrait aux chimistes.

En 1831, PĒLEGRIN PHILLIPS, fabricant de vinaigre à Bristol, breveta en Angleterre l'emploi de la mousse de platine pour oxyder, au moyen de l'air, l'anhydride sulfureux provenant du grillage des pyrites et produire l'anhydride sulfurique. Malheureusement les impuretés des gaz employés mettaient rapidement la mousse de platine hors d'usage. Ce n'est que beaucoup plus tard, en 1875, que grâce à l'emploi de gaz soigneusement purifiés, WINKLER a pu réaliser avec succès, par la méthode de PHILLIPS, la fabrication de l'acide sulfurique.

Toujours avec la mousse de platine, KUHLMANN, en 1838, obtenait l'Ammoniaque par le simple passage à froid ou à température peu élevée des oxydes d'azote mêlés à l'hydrogène.

On employait aussi le noir de platine, et entre autres expériences, je citerai celle de DEBUS qui, en 1863, hydrogéna

complètement l'acide Cyanhydrique et le convertit en Methylamine.

Dans tous ces exemples, le platine semblait n'éprouver aucune modification et n'intervenir que par son contact ou sa seule présence pour provoquer les réactions. BERZÉLIUS, en 1835, attribua ces phénomènes à une force spéciale, la force *catalytique* inhérente au platine et aux corps capables de jouer comme lui dans les combinaisons, le rôle d'agents de contact, autrement dit de *Catalyseurs*.

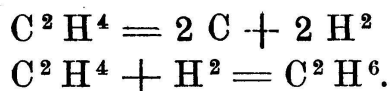
Ce nom de *Catalyse* BERZÉLIUS le tirait du mot grec *καταλυσις*, *destruction*, justifié par la conception qu'il se faisait de ce genre de phénomènes. Pour le célèbre auteur de la théorie électrochimique la force catalytique avait pour effet, en réveillant dans un composé les affinités assoupies, de *détruire* les liaisons des éléments pour amener ceux-ci à un groupement d'une neutralisation électrochimique plus parfaite.

Le platine ne fut pas le seul catalyseur employé. On expérimenta avec un certain nombre de métaux voisins, avec des corps poreux non métalliques, charbon, pierre ponce, etc.; et l'on obtint des résultats assez médiocres, puisque les recherches dans cette direction se firent de plus en plus rares.

### *Hydrogénations*

Tel était l'état de la question lorsqu'en 1897 parurent dans les Comptes-rendus de l'Académie des Sciences les premières communications de SABATIER et SENDERENS sur les hydrogénations catalytiques au moyen de métaux divisés. Le point de départ de ces recherches fut une note de MOISSAN et MOUREU publiée en 1896 dans les mêmes Comptes-rendus. Ces deux savants avaient constaté que si l'on dirige un courant rapide d'acétylène sur du cobalt, du nickel ou du fer réduits de leurs oxydes, ainsi que sur du noir de platine, il se produit une incandescence avec mise en liberté de charbon et d'hydrogène en même temps qu'il se forme du benzène. Ils attribuèrent la cause du phénomène à une condensation physique du gaz opérée par le métal, qui déterminait l'incandescence et par suite la destruction pyrogénée de l'acétylène. L'année suivante, SABATIER et moi nous fîmes passer vers 300° de l'éthylène sur du nickel réduit. — Nous constatâmes le même foisonnement charbonneux qu'avec l'acétylène, mais nous reconnûmes

que le gaz dégagé, au lieu d'être de l'hydrogène pur, comme on aurait dû s'y attendre d'après les observations de MOISSAN et MOUREU, renfermait de l'éthane  $C^2H^6$ . Nous en conclûmes que l'hydrogène provenant de la destruction d'une partie de l'éthylène s'était uni, dans une certaine proportion, à l'éthylène non décomposé pour former de l'éthane :



S'il en était ainsi, on pouvait espérer qu'en faisant passer sur du nickel divisé un mélange d'éthylène et d'hydrogène il se formerait de l'éthane. — Et, en effet, ce gaz se produit dès la température ordinaire. — Il en fut de même pour le mélange d'acétylène et d'hydrogène.

Telle fut la première hydrogénation réalisée sur le nickel divisé. Nous la reproduisîmes, mais beaucoup moins bien, avec le cobalt, le fer et le cuivre divisés.

L'appareil dont nous nous servions et que nous avons adopté dans le cours de toutes nos recherches consistait en un tube de verre d'Iéna, dans lequel se trouvait étalée, sur toute sa longueur, une traînée peu épaisse d'oxyde de nickel qui par sa réduction devait fournir le métal divisé. Par l'une des extrémités de ce tube arrivait l'hydrogène soigneusement purifié et aussi la substance à hydrogéner gazeuse ou liquide. — Dans le cas d'un gaz, un simple tube suffisait à côté de celui qui amenait l'hydrogène. Les liquides étaient introduits par un tube capillaire dont le diamètre intérieur variait selon leur fluidité. Ces liquides, en tombant goutte à goutte dans le tube d'Iéna porté à une température supérieure à celle de leur ébullition, se transformaient en vapeurs qui se mêlaient à l'hydrogène. L'autre extrémité du tube communiquait avec un flacon plus ou moins refroidi destiné à condenser les produits liquides et qui était relié à une éprouvette reposant sur l'eau, pour recueillir les gaz et les analyser. Le tube d'Iéna était chauffé par une grille à analyse, et sa température donnée par un thermomètre couché, le long du tube, dans la rigole métallique sur laquelle ce tube reposait.

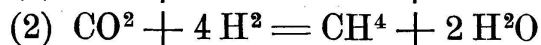
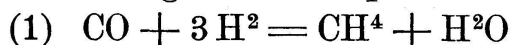
Après avoir hydrogéné l'éthylène et l'acétylène nous nous adressâmes à d'autres carbures incomplets de la série grasse qui, en présence du nickel, se transformèrent en carbures saturés avec la plus grande facilité.

Puis ce fut le tour des aldéhydes et des cétones qui donnèrent, les premières, des alcools primaires, les secondes, des alcools secondaires.

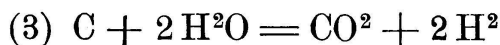
Notre méthode d'hydrogénation fut appliquée ensuite à la série aromatique. La benzine, vers 180°, absorba rapidement 6 atomes d'hydrogène et se transforma en hexaméthylène ou cyclohexane. La même hydrogénation se produisit avec les homologues du benzène, toluène, xylène, qui fournirent les hexahydrures correspondants.

Les phénols, crésols, xylénols furent transformés en cyclohexanol, méthyl et diméthylcyclohexanol.

Les dérivés nitrés gras et aromatiques se montrèrent d'une aptitude remarquable à l'hydrogénation par le même procédé. — L'oxyde de carbone et le gaz carbonique fournirent du méthane.



On peut arriver au méthane en partant du gaz à l'eau, qui à une température assez basse, se fait principalement d'après l'équation :



Supprimons une partie de  $\text{CO}^2$  par un absorbant tel que  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  qui par addition de  $\text{CO}^2$  deviendra du bicarbonate lequel sera ramené ensuite au carbonate neutre. — On arrivera à l'équation (2) et l'on aura du méthane sans avoir d'autre hydrogène que celui du gaz à l'eau.

J'ometts bien d'autres applications de notre méthode pour ne parler que d'une seule : *la fabrication synthétique des pétroles*.

J'ai dit que l'acétylène hydrogéné sur le nickel, au voisinage de la température ordinaire, se transforme en éthane, sans aucune formation accessoire appréciable. Mais si l'on opère vers 200°, on recueille un liquide jaune clair d'une magnifique fluorescence et d'odeur tout à fait semblable aux *pétroles de Pensylvanie* dont il se rapproche par sa densité et par sa composition, mélange de carbures forméniques supérieurs et d'une petite quantité de carbures éthyléniques.

En remplaçant le nickel par le cobalt ou par le fer on obtient des liquides de teinte plus foncée, renfermant une plus forte proportion de carbures éthyléniques et dont l'odeur est tout à fait analogue à celle de certains *pétroles du Canada*.

En faisant varier les conditions de la réaction nous avons pu obtenir les pétroles du *Caucase* et les pétroles mixtes tels que ceux de *Galicie* ou de *Roumanie*.

C'est ainsi que l'acétylène seul dirigé sur le nickel donne par incandescence des carbures benzéniques et éthyléniques qui amenés par un excès d'hydrogène sur du nickel *modérément* chauffé fournissent un mélange de carbures *cycloforméniques* avec une faible dose de carbures forméniques; et l'on a un liquide semblable par sa constitution et ses propriétés physiques au *pétrole de Bakou*.

Si le nickel est chauffé au voisinage de 300°, les carbures cycloforméniques seront partiellement dissociés et par suite se trouveront accompagnés de carbures aromatiques, comme dans les *pétroles de Galicie*.

Enfin si avant l'incandescence l'acétylène est mêlé d'une certaine dose d'hydrogène, le passage du mélange sur le nickel fournit un liquide assez semblable aux *pétroles de Roumanie*.

Que faudrait-il donc pour produire catalytiquement les pétroles? 1° de l'acétylène, c'est-à-dire du carbure de calcium et de l'eau ou, en définitive, de la chaux, du charbon et de l'eau; 2° de l'hydrogène tiré également de l'eau.

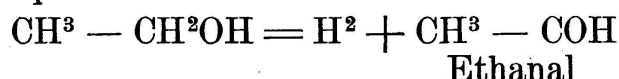
Que faut-il pour avoir catalytiquement le méthane, c'est-à-dire un gaz éminemment propre au chauffage et qu'il est très facile de rendre éclairant? Nous l'avons vu, du gaz à l'eau, ou encore du charbon et de l'eau.

On conçoit que dans la crise qui s'annonce et qui existe déjà du pétrole et du gaz d'éclairage on se soit retourné du côté de nos procédés catalytiques et que des chimistes spécialisés dans les grandes installations s'appliquent actuellement à industrialiser ces procédés. Le succès de cette entreprise dont les premiers essais paraissent encourageants, je le souhaite de tout cœur, trop heureux d'y avoir contribué en posant les principes et en réalisant les expériences qui lui auront servi de point de départ.

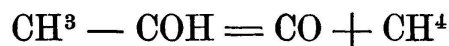
### *Déshydrogénations.*

Au cours de nos recherches sur les hydrogénations nous avons remarqué que ces hydrogénations étaient souvent limitées par le phénomène inverse, lequel prenait d'autant plus d'importance que la température était plus élevée. C'est de là que naquit l'idée d'étudier ces réactions déshydrogénantes.

Nous commençâmes par faire passer l'alcool éthylique à l'état de vapeurs sur les catalyseurs qui servaient aux hydrogénations et nous constatâmes que le nickel était le plus actif, mais dépassait quelquefois le but, tandis que le cuivre dédoublait l'alcool sans produits de destruction. C'est ainsi qu'à 250° ce dernier métal fournissait avec les vapeurs d'alcool un dégagement de gaz exclusivement formé d'hydrogène, en même temps que dans un récipient refroidi on recueillait un liquide, mélange d'aldéhyde et d'alcool non transformé. La réaction s'était donc effectuée uniquement d'après l'équation :



Les choses se passent ainsi jusque vers 350°. — Au-dessus de cette température une partie de l'aldéhyde formée est détruite selon l'équation :



Cette action du cuivre est générale et s'étend à tous les alcools primaires qui, entre 250 et 350°, sont régulièrement dédoublés en aldéhyde correspondante et hydrogène.

Les alcools secondaires soumis à l'action du cuivre divisé sont plus facilement encore transformés en cétones, parce que la stabilité de ces dernières est plus grande que celle des aldéhydes. — Même à 400° il n'y a pas de complication appréciable.

La méthode s'applique aux cyclanols — cyclohexanols, méthylcyclohexanols, ortho, méta, para, qui fournissent aisément au-dessus de 300° les cétones correspondantes.

L'importance des résultats obtenus par SABATIER et SENDERENS au moyen de leur procédé d'hydrogénation devait susciter de nombreux émules. — Les travaux de HALLER, BOUVEAULT, DARZENS, BRUNEL, GODCHOT, LEBOUX, BRETEAU en France; d'EYKMANN et VAN DER LAAN en Hollande; de WILLSTÆTER et de ses élèves en Suisse; de PADOA, PONTI, GRASSI, CARRASCO, CARUCHI en Italie; de ZELINSKY en Russie, etc., achevèrent de montrer, comme le disait A. GAUTIER dans sa belle conférence du Cinquantenaire de la Société chimique de France, l'universalité et la puissance de la nouvelle méthode.

#### *Hydrogénation des liquides*

En 1902, un chimiste allemand, NORMANN, qui travaillait pour le compte de la firme Leprince & Siveke à Herford, étendit l'application du procédé en montrant que le nickel réduit conserve ses

propriétés catalytiques hydrogénantes aussi bien dans les liquides que dans les gaz, à la condition de renouveler les surfaces de contact par une agitation continue. C'est ainsi que l'on put réaliser industriellement l'hydrogénation de l'acide oléique liquide et sa transformation en acide stéarique solide.

Aujourd'hui que l'oléine a des emplois multiples dans l'industrie, sa valeur ne diffère pas assez de celle de la stéarine pour qu'il y ait grand profit à l'hydrogéner. Est-ce à dire que la solution d'un problème qui présentait autrefois un intérêt considérable est arrivée trop tard? « Cela serait », dit un chimiste qui s'est spécialement occupé de la question des huiles et des corps gras, « s'il n'existait pas toute une catégorie de matières grasses que leurs propriétés organoleptiques, leur odeur notamment, avaient fait écarter de tous les usages nobles. Les huiles d'animaux marins n'étaient utilisables ni pour la savonnerie ni pour l'alimentation, parce que les acides polyéthyléniques qu'elles contiennent leur communiquent une odeur *sui generis* qui les reléguait dans l'industrie des cuirs et peaux (tannage à l'huile et corroyage) et le graissage des machines. L'hydrogénation transforme ces huiles en matières grasses solides qui ont perdu l'odeur du poisson. Du coup, elles conquièrent leurs titres de noblesse: la savonnerie les accueille; mieux encore, l'industrie de la margarine dont le développement va sans cesse en croissant, en tire très avantageusement parti. » — Ainsi s'exprime M. G. ANDRÉ dans l'une des deux belles conférences faites au Collège de France en 1922 et 1923 sur la « Chimie des corps gras » et il ajoute: « MM. Sabatier et Senderens étaient loin de penser qu'ils préparaient une telle révolution lorsqu'ils poursuivaient patiemment leurs premières recherches sur l'hydrogénation catalytique en présence du nickel ou du cuivre réduits. Les armateurs de pêche, que la découverte de nos savants compatriotes est en train d'enrichir, songent-ils quelquefois à eux? » Je ne sais s'ils ont eu pour nous quelque pensée de gratitude; mais ai-je besoin de dire que cette pensée ne s'est jamais traduite d'une façon effective? Il n'y a pas lieu de s'en plaindre; telle a été toujours la destinée des inventeurs.

Tandis que se poursuivait l'hydrogénation directe des matières grasses liquides au contact du nickel, un chimiste russe, IPATIEW, appliquait dès 1904 cette même hydrogénation à d'autres liquides. Il opérait dans des tubes d'acier d'un quart de litre environ, chauffés

à des températures pouvant atteindre 400° et même 600°, en sorte que l'hydrogène comprimé d'abord à 100 atmosphères arrivait à des pressions de 300 atmosphères. IPATIEW retrouva la plupart des résultats obtenus par Sabatier et Senderens. — Quelques années plus tard, au début de 1912, le chimiste russe introduisit dans les liquides un dispositif destiné à les agiter, comme cela avait lieu pour les huiles dont l'agitation rendait l'hydrogénation si facile. Du coup les températures de ses réactions tombèrent au voisinage de 150° à 200° et les pressions à 30 et 40 kg, ce qui permit d'opérer dans des appareils de plus grandes dimensions et par conséquent avec une plus grande quantité de matière. — Peu de temps après (juillet 1912), BROCHET réalisait l'agitation, non par un mécanisme interne, mais par le mouvement de son appareil qui consistait en une boîte rectangulaire en cuivre d'environ un litre à laquelle un moteur imprimait des oscillations très rapides de part et d'autre d'un axe horizontal passant par le milieu de la boîte. L'appareil qui à peine résistait à des pressions de 20 kilos, chauffé électriquement, ne pouvait convenir à l'industrie, car, outre qu'il ne s'adaptait pas au chauffage au gaz, on ne conçoit guère des autoclaves métalliques d'une centaine de litres, pesant 300 ou 400 kg, basculant avec la rapidité de la petite boîte de BROCHET.

C'est ce qui me donna l'idée de transformer les oscillations basculaires en un mouvement de va et vient imprimé par un moteur à une bombe d'acier, résistant à 100 kilos, munie de roulettes se déplaçant sur deux rails horizontaux. L'appareil était chauffé au moyen d'une rampe à gaz placée au-dessous de la bombe dans le sens de sa longueur.

A ce dispositif que s'empressèrent d'adopter plusieurs laboratoires, je ne tardai pas à en substituer un plus simple, dans lequel l'autoclave suspendu à ses extrémités par des tringles à deux traverses oscillait comme une tamiseuse dans le sens de sa longueur. Avec cet appareil on peut hydrogéner une centaine de litres de matière et même davantage dans une seule opération et à des pressions pouvant atteindre une centaine de kilos.

Remarque. — Nous avons parlé, au commencement de cette conférence, de quelques hydrogénations effectuées dans les premières années du siècle dernier au moyen de la mousse et du noir de platine et que leur intérêt purement théorique avait reléguées dans les laboratoires. Les propriétés catalytiques hydrogénantes du nickel

engagèrent les chimistes à étudier plus complètement, au même point de vue le platine et le palladium avec lequel, en 1871, KOLBE et SAYTZEFF avaient réalisé des hydrogénations du même ordre que celles du platine: L'influence de l'état divisé dans le pouvoir catalytique du nickel amena les chercheurs à utiliser les métaux nobles précédents à un état de division extrême, et c'est ainsi que BREDIG, PAAL et ses élèves préparèrent le platine colloïdal et le palladium colloïdal avec lesquels, dès 1904, à des températures très modérées, ils réalisèrent des hydrogénations nombreuses et intéressantes, mais qui ne portaient que sur quelques centigrammes de matière.

Il faut en dire autant des hydrogénations par le noir de platine étudiées dès 1908 par WILLSTÆTTER.

### *Oxydations*

Après les hydrogénations catalytiques se placent les oxydations catalytiques. Une des plus connues est la fabrication de l'acide sulfurique par l'oxydation du gaz sulfureux à l'air au moyen de catalyseurs qui furent d'abord la mousse de platine, puis l'amiante platinée et enfin le sesquioxyde de fer provenant de la calcination des pyrites qui fournissent  $\text{SO}^2$ .

Je me suis beaucoup occupé d'oxyder par catalyse les alcools pour arriver aux aldéhydes et aux cétones. J'avais trouvé que parmi les métaux c'était l'argent en poudre qui se recommandait comme agent de contact, conclusion confirmée par les travaux de MOUREU et MIGNONAC. — Les mêmes recherches poursuivies avec les oxydes métalliques m'avaient montré que comme catalyseurs d'oxydation, le trioxyde de vanadium et l'oxyde de zinc étaient très supérieurs aux autres oxydes. Comparés l'un à l'autre, l'oxyde de vanadium était plus actif et catalysait à une température plus basse, mais l'oxyde de zinc, en revanche, fournit moins de  $\text{CO}^2$  et de  $\text{CO}$ , en sorte qu'une plus grande proportion d'alcool et d'oxygène de l'air est utilisée pour la formation de l'aldéhyde. De plus, en même temps qu'il oxyde l'alcool, l'oxyde de zinc le déshydrogène et donne de ce fait une certaine quantité d'aldéhyde qui s'ajoute à celle de l'oxydation.

D'où il résulte que le meilleur catalyseur pour la production des aldéhydes à partir des alcools serait l'oxyde de zinc.

Attiré par d'autres recherches, j'en étais resté là de mes études sur les catalyseurs oxydants, lorsqu'assez récemment j'ai eu le

plaisir de les voir continuer, sous la direction de M. le professeur Béhal, membre de l'Institut, par un jeune chimiste, M. R. OTTENSOOSER, qui en a fait le sujet de sa thèse inaugurale soutenue le 23 novembre dernier à la faculté des Sciences à Paris. Se fondant sur les résultats que j'avais déjà obtenus, M. OTTENSOOSER s'attacha à les augmenter par une préparation très soignée de l'oxyde de zinc et par la technique adoptée dans ses expériences. Il arriva ainsi aux conclusions suivantes :

« L'oxyde de zinc nous est apparu comme un catalyseur d'oxydation très puissant quoique très doux, permettant de s'arrêter au terme aldéhyde ou cétone par oxydation des alcools, sans que nous ayons jamais observé la présence d'acide. C'est ce que nous avons constaté avec 11 alcools, à des températures variant de 320° à 420° et avec des rendements de transformation en aldéhyde ou cétone compris entre 50 et 95 %. — Au point de vue industriel, ce catalyseur est d'autant plus intéressant qu'il est peu coûteux, d'une préparation simple et rapide et qu'il dure très longtemps. »

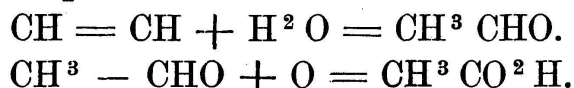
Divers sels ont été essayés dans la catalyse d'oxydation, notamment les sels de mercure qui ont permis de transformer l'anthracène en anthraquinone, point de départ de la fabrication de l'alizarine; le naphthalène en acide orthophtalique qui sert de base à l'une des préparations synthétiques de l'indigo.

Chose curieuse! Tandis que divers corps provoquent ou favorisent l'oxydation, il en est d'autres qui empêchent l'*autooxydation*, c'est-à-dire l'oxydation spontanée de certaines substances en présence de l'air. MOUREU et DUFRAISSE, qui ont fait une étude approfondie de la question, les appellent *antioxygènes*. Il suffit, par exemple, de traces de composés appartenant à la classe des phénols pour empêcher toute altération de l'acroléine qui s'autoxyde si facilement et se condense ensuite en un solide blanc, le *disacryle*. On a signalé beaucoup de catalyseurs antioxygènes: l'iode et ses composés seraient ceux qui par leur activité se rapprochent le plus des phénols.

### *Hydratations*

Après l'hydrogénation et l'oxydation catalytiques qui introduisent séparément de l'hydrogène et de l'oxygène, arrive l'*hydratation catalytique* qui apporte simultanément l'un et l'autre sous la forme d'une molécule d'eau.

Les applications les plus courantes de l'hydratation catalytique se rapportent à l'hydrolyse dont il sera question à propos de la catalyse par l'acide sulfurique. Je ne citerai ici que l'hydratation remarquable qui, dans ces dernières années, a permis de transformer, en présence d'un sel mercurique, l'acétylène en éthanal et puis en acide acétique



Et je passe aux déshydratations.

Je commencerai par celles qui s'accomplissent par voie sèche.

### *Déshydratations, alcools*

En 1901, GRIGORIEFF avait observé que les vapeurs d'alcool éthylique et d'alcool isobutylique chauffées en présence de l'alumine se décomposent presque exclusivement en carbure éthylénique et eau, avec très peu d'aldéhyde.

De son côté IPATIEW avait obtenu de fortes proportions de carbures éthyléniques en faisant passer, à haute température, les alcools en vapeurs sur le mélange d'argile et de graphite qui sert à fabriquer les creusets de graphite. Mais ayant remarqué que la silice et le graphite en poudre n'exercent aucune action sur les alcools, il en avait conclu que dans le mélange d'argile et de graphite l'alumine était le principe actif, en quoi il se trompait, car l'argile ou silicate d'alumine est un des meilleurs catalyseurs.

Voilà où en était la déshydratation catalytique des alcools par voie sèche lorsque, en 1907, je publiai dans les Comptes-rendus de l'Académie des Sciences une note dans laquelle j'annonçais que les alcools se déshydrataient aussi sous l'influence du *noir animal*, du *sable siliceux*, de la *Pierre ponce*, du *phosphate bicalcique*, de la *magnésie*, du *phosphore amorphe* et de *divers phosphates*. Le champ de la déshydratation catalytique par voie sèche ne se bornait donc pas à l'alumine, et il devait être beaucoup plus étendu. C'est ce qui m'engagea à chercher de nouveaux catalyseurs déshydratants. J'ai consigné les résultats de ces recherches dans un mémoire assez étendu paru en avril 1912 dans les Annales de Chimie et de Physique et dont je résumerai ici les principaux résultats.

Les expériences se faisaient avec un dispositif semblable à celui des hydrogénations; on faisait passer les alcools en vapeurs

sur le catalyseur étalé dans un tube en verre d'Iéna, chauffé par une grille à analyse.

Les métaux en limaille déshydratent mal les alcools puisque, avec l'éthanol par exemple, le fer a donné à peine 2 % d'éthylène; le cuivre 4 %; le nickel 7,8 % et celui qui en a donné le plus, le laiton, 11,7 %, le reste étant principalement de l'hydrogène.

Pour les oxydes, les deux meilleurs catalyseurs sont la silice et l'alumine, mais leur activité dépend de leur état physique et de leur mode de préparation.

Voici par exemple ce qui s'observe avec la silice pure: J'ai fait passer les vapeurs d'éthanol sur A et B,

A. — Quartz hyalin réduit en poudre impalpable,

B. — Silice précipitée par HCl. du silicate de sodium, soigneusement lavée et séchée, d'abord à 100° et puis au-dessous du rouge sombre.

Résultats obtenus:

	Température à laquelle commence la réaction	Ethylène en %	Hydrogène en %
A. — Quartz	460°	47,9	52,1
B. — Silice précipitée	280°	99,5	0,5

J'ai calciné ensuite durant six heures au rouge blanc A et B dont l'action sur l'éthanol a été ensuite:

A. — Quartz	480°	4,8	95,2
B. — Silice	390°	82,9	17,1

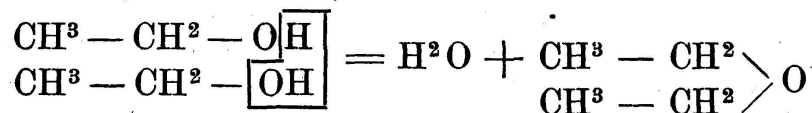
Par où l'on voit que la silice précipitée qui agissait sur l'éthanol dès la température de 280° en donnant 99,5 % d'éthylène, ne commence à décomposer cet alcool qu'à 390° et avec 82,9 % d'éthylène lorsqu'elle a été portée au rouge blanc durant six heures. Pour le quartz, dans les mêmes conditions, la température de la réaction est passée seulement de 460° à 480°, mais la proportion d'éthylène est tombée de 47,9 à 4,8 %.

Les silices vendues dans le commerce ont une activité qui varie de l'une à l'autre et qui dépend des impuretés qu'elles renferment et de la température de leur préparation. Certaines de ces silices ne sont guère plus actives que le quartz, ce qui expliquerait comment IPATIEW et après lui SABATIER et MAILHE avaient déclaré que la silice avait un pouvoir déshydratant nul vis-à-vis des alcools. Mais plus tard, ces deux derniers chimistes,

en reprenant les expériences avec la silice dont je m'étais servi, c'est-à-dire avec la silice précipitée, retrouvèrent mes résultats. Au surplus, si le pouvoir catalytique des autres silices est très inférieur à celui de la silice précipitée, j'ai montré qu'il a parfois de l'importance et qu'il n'est jamais nul.<sup>1</sup>

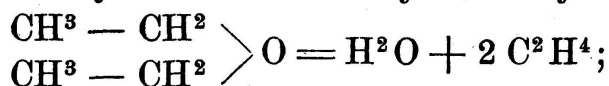
L'alumine présente les mêmes particularités que la silice. SABATIER et MAILHE avaient trouvé que même à 400° l'alumine n'avait pas d'action appréciable sur les alcools. Or, de tous les déshydratants catalytiques des alcools par voie sèche, l'alumine précipitée de l'aluminate de soude est le plus énergique, le seul qui m'ait permis de préparer l'étheroxyde. Son action se manifeste sur l'éthanol dès la température de 200°. Elle ne se produit que vers 275° avec l'alumine résultant du chauffage de l'alun ammoniacal, et à 420° avec ces alumines chauffées en rouge blanc.

A la température de 200°, l'alumine précipitée donne avec l'éthanol de l'oxyde d'éthyle, selon l'équation :

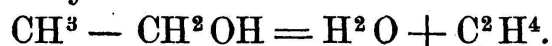


Et il en est ainsi jusque vers 240° où l'éthylène commence à paraître,

soit par la déshydratation de l'oxyde d'éthyle déjà formé :



soit par la déshydratation directe d'une molécule d'éthanol :



Au-dessus de 260° il ne se forme guère que de l'éthylène et l'on comprend dès lors qu'avec les alumines qui n'agissent sur l'alcool qu'au-dessus de cette température, l'étheroxyde soit impossible à préparer et que l'on n'obtienne que de l'éthylène.

Avec l'alumine de l'aluminate j'ai préparé l'oxyde de méthyle avec une telle facilité que cette préparation est devenue industrielle.<sup>2</sup>

Pour l'oxyde de propyle la méthode s'applique assez difficilement et elle ne réussit pas pour la préparation des autres oxydes

<sup>1</sup> J.-B. SENDERENS, Ann. Chim. et Phys. Avril 1912.

<sup>2</sup> L'oxyde de méthyle s'obtient avec les alumines de diverses provenances et aussi avec les catalyseurs sels en raison de la température élevée où l'on peut porter la réaction, attendu qu'il ne peut se faire que de l'oxyde de méthyle, le carbure n'existant pas.

à partir des alcools correspondants qui ne fournissent que des carbures  $C^n H^{2n}$ .

Ce sont également des carbures de la même forme que l'on obtient avec les sels dont j'ai essayé une cinquantaine, parmi lesquels j'ai retenu comme excellents catalyseurs des alcools les sulfate et silicate d'alumine et certains phosphates.

En groupant les catalyseurs déshydratants, oxydes et sels qui dans le cours de mes recherches ont montré vis-à-vis de l'éthanol la plus grande activité, j'ai dressé le tableau suivant:

Catalyseurs	Température où commence la réaction	Vitesse par minute du gaz dégagé		Ethylène en %
		à 340°	à 370°	
Phosphate bicalcique	330°	2 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>	98,7
Phosphate tricalcique	320°	9 "	22 "	98,5
Phosphate bimagnésien	320°	8 "	20 "	99
Phosphate d'alumine	320°	9 "	20 "	99,5
Pyrophosphate magnésien	280°	18 "	32 "	99,3
Silice précipitée	280°	16 "	30 "	99,5
Silicate d'alumine	270°	54 "	78 "	99,5
Argile à modeler	270°	52 "	75 "	97,8
Sulfate d'alumine anhydre	265°	75 "	100 "	99,5
Alumine précipitée	250°	90 "	120 "	99,5

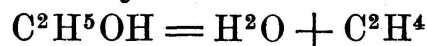
Les catalyseurs précédents m'ont servi à préparer de nombreux produits de déshydratation:

Matière première:	Produit obtenu:
Ethanol	Ethylène
Propanol <sub>1</sub>	Propylène
Propanol <sub>2</sub>	Propylène
Butanol <sub>1</sub>	Butène <sub>1</sub> et isobutylène
Méthyl <sub>2</sub> propanol	Butène <sub>1</sub> et isobutylène
Triméthyl carbinol	Isobutylène
Alcool isovamylique	Méthyl <sub>2</sub> butène <sub>1</sub> et méthyl <sub>2</sub> butène <sub>2</sub>
— amylique tertiaire	Triméthylethylène
— octylique normal	Octène $\alpha$
— — secondaire	Octène $\beta$
Méthanol	Oxyde de méthyle
Ethanol avec alumine précipitée	Oxyde d'éthyle
Propanol	Oxyde de propyle
Cyclohexanol	Cyclohexène
Orthométhylcyclohexanol	Méthylcyclohexène $\Delta_1$ et $\Delta_2$
Métaméthylcyclohexanol	— $\Delta_2$ et $\Delta_3$
Paraméthylcyclohexanol	— $\Delta_3$

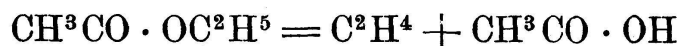
*Déshydratation des éthers-sels*

Jusqu'ici l'influence des catalyseurs s'est exercée sur les alcools libres. — Qu'arriverait-il s'ils agissaient sur les alcools combinés aux acides organiques — sur les éthers-sels d'acides organiques?

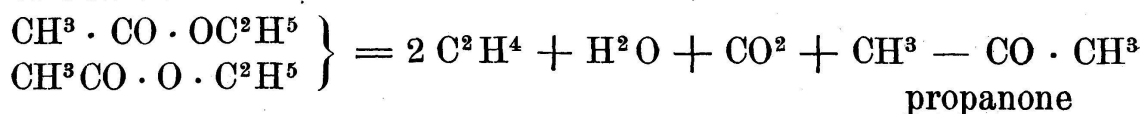
L'alumine précipitée, par exemple, donne avec l'éthanol, au voisinage de 300°, de l'éthylène:



Donnera-t-elle aussi de l'éthylène avec l'acétate d'éthyle et régénération d'acide acétique?

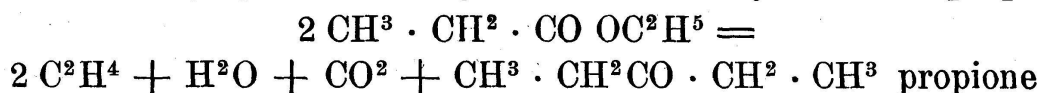


La réaction est tout autre. Elle porte sur deux molécules et l'on a:



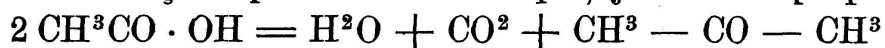
Il y a donc formation d'éthylène, d'eau et de CO<sup>2</sup> et production d'une cétone la propanone ou diméthylcétone.

Avec le propionate d'éthyle on a la diéthylcétone ou propione



Le butyrate d'éthyle fournit la butyrone ou dipropylcétone. C'est ainsi que je fus amené à faire agir les catalyseurs sur les acides organiques libres.

En commençant par l'acide acétique, j'obtins la propanone:



La réaction se produisait en faisant passer vers 400° sur les catalyseurs, des vapeurs d'acide acétique.

*Déshydratation des acides: Cétones symétriques*

Je ne tardai pas à constater que les catalyseurs sont loin d'avoir la même activité vis-à-vis des divers acides. Par exemple l'alumine précipitée donne, en cétone:

Avec l'acide acétique	.	le 92	%	de la théorie			
»	»	propionique	» 86,5	%	»	»	»
»	»	butyrique	. » 65	%	»	»	»
»	»	isobutyrique	» 34	%	»	»	»

En substituant à l'alumine d'autres oxydes, chaux, oxydes de zinc, de cuivre, de cadmium, oxydes chromiques, ferriques, etc., je constatai que plusieurs d'entre eux se comportaient à peu près

comme l'alumine vis-à-vis de l'acide acétique, donnant avec cet acide d'assez bons rendements en propanone, mais incapables, ou peu s'en faut, de transformer avantageusement en cétones les homologues de cet acide.

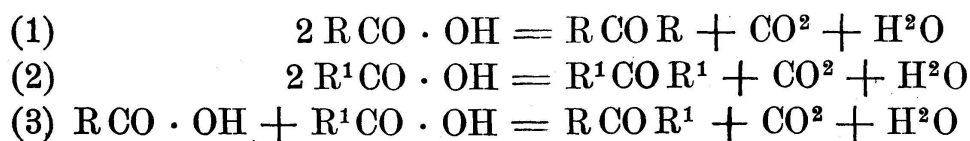
C'est dans le cours de ces recherches que je découvris dans la thorine, la zircone et, à un moindre degré, dans les oxydes d'uranium, la propriété de convertir régulièrement en cétones et avec des rendements élevés, tous les acides organiques soit gras, soit aromatiques.

Ce qu'il y a de remarquable, c'est que les trois catalyseurs thorine, zircone et oxyde d'uranium déshydratent beaucoup moins bien les alcools que l'alumine précipitée, tandis qu'avec les acides organiques ils donnent en cétones les 96 à 98 % de la théorie. C'est ainsi que dans la série grasse j'ai obtenu avec ces rendements :

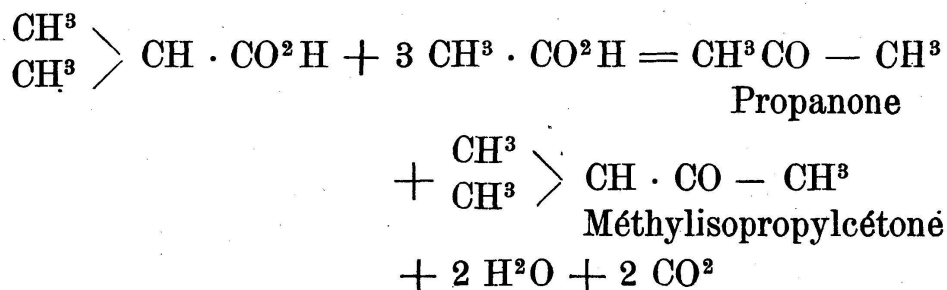
<i>Acides</i>	<i>Cétones obtenues</i>
Acétique . .	Propanone $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$
Propionique .	Propione ou diéthylcétone $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 = \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$
Butyrique . .	Butyrone ou dipropylcétone $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$
Isobutyrique .	Isobutyronone ou diisopropylcétone $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \rangle \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} \langle \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$
Isovalérique .	Isovalérone $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \rangle \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH} \langle \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$

#### *Cétones dissymétriques*

Dans tous ces cas, la déshydratation porte sur deux molécules du même acide. Mais ne pouvait-elle pas porter sur deux molécules d'acides différents et fournir des cétones dissymétriques ou mixtes? C'est en effet ce qui a lieu, et ici, comme dans la calcination de deux sels de chaux à acides différents, on obtient trois cétones :



Or, j'ai remarqué que c'est la réaction (3) c'est-à-dire la cétone mixte qui prédomine, surtout lorsqu'on emploie en excès l'un des acides. — C'est ainsi qu'en opposant 1 mol. d'acide isobutyrique à 3 mol. d'acide acétique, on obtient de la méthylisopropylcétone et de la propanone avec une faible proportion d'isobutyronne



Dans ces conditions, la séparation de la cétone mixte par distillation fractionnée devient assez facile.

J'ai préparé de cette manière:

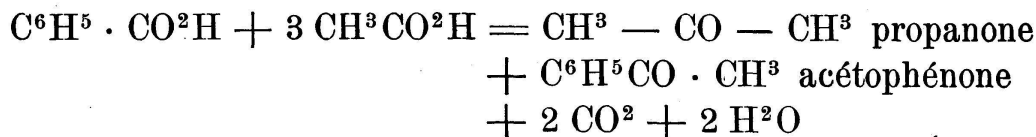
<i>Avec les acides</i>	<i>Les cétones mixtes</i>
Acétique et propionique . . .	méthyléthylcétone
» » butyrique . . .	méthylpropylcétone
» » isobutyrique . . .	méthylisopropylcétone
» » isovalérique . . .	méthylisobutylcétone
Propionique et butyrique . . .	ethylpropylcétone
» » isovalérique . . .	ethylisobutylcétone

Après avoir établi par de multiples exemples ma méthode de préparation de cétones grasses, je ne pouvais manquer d'en faire l'application à la série aromatique, où je présumais qu'elle aurait le même succès. Eh bien, à ma grande surprise, mes premières expériences aboutirent à un échec des plus complets. Je m'étais adressé au plus simple des acides aromatiques, l'acide benzoïque, et en dirigeant ses vapeurs au-dessus de 400° sur la thorine ou sur la zircone, je constatais, contre toute attente, que ces vapeurs passaient sur ces catalyseurs sans être altérées et qu'il ne se produisait pas de benzophénone.

Avant d'abandonner ce sujet je voulus tenter une autre expérience en obtenant, par l'emploi d'un dissolvant, un débit plus régulier de l'acide benzoïque lequel se solidifiait fréquemment dans le tube adducteur. Je fis donc dissoudre cet acide dans l'acide acétique (1 mol. du premier pour 3 mol. du second), et le mélange fut dirigé sur la thorine vers 400°. Je m'attendais évidemment

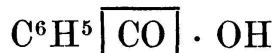
à recueillir de la propanone; mais j'obtins en même temps l'acétophénone, cétone mixte résultant de la déshydratation de 1 mol. d'acide benzoïque et de 1 mol. d'acide acétique. — Il ne s'était pas fait de benzophénone.

La réaction s'était donc opérée selon l'équation :

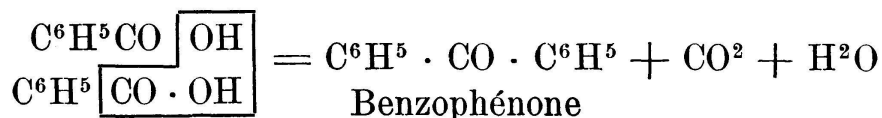


Cette expérience montrait que les cétones *mixtes* aromatiques s'obtiennent par catalyse comme les cétones mixtes de la série grasse; mais qu'avec l'acide benzoïque mêlé à l'acide gras, c'est la cétone *symétrique* dérivée de ce dernier qui se forme, à l'exclusion de la benzophénone, et que l'acide benzoïque n'intervient que dans la formation de la cétone mixte aromatique.

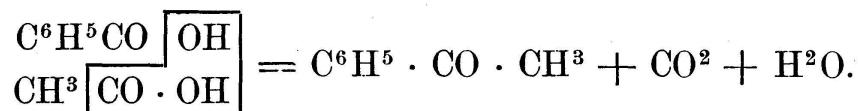
Pour qu'il en soit ainsi, il faut que dans l'acide benzoïque



le carbonyle  $\boxed{\text{CO}}$  soit tellement fixé au noyau aromatique qu'il ne puisse s'en détacher par catalyse, comme l'exigerait la production de benzophénone

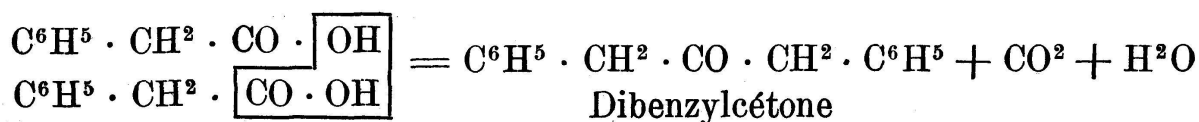


de telle sorte que, dans la production de la cétone mixte, le carbonyle reste uni au noyau benzénique, tandis qu'il se détache de l'acide gras, comme l'indique le schéma

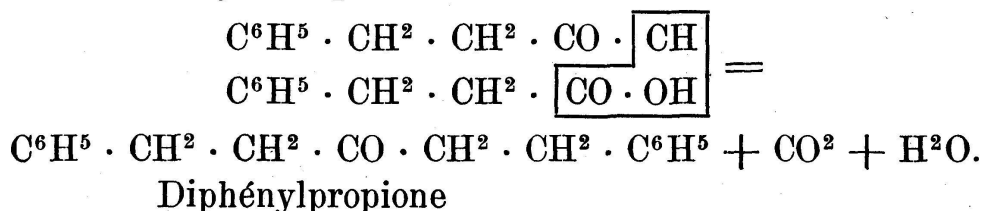


On conçoit dès lors que si au lieu d'acide benzoïque on prend un acide aromatique, tel que l'acide phénylacétique  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , dans lequel le carbonyle est fixé non plus au noyau aromatique, mais à un groupe forménique, les liaisons de ce carbonyle seront les mêmes que dans les acides gras et que la catalyse le détachera avec la même facilité pour donner une cétone aromatique symétrique.

C'est, en effet, ce qui arrive avec cet acide phénylacétique qui en présence de la thorine ou de la zircone, de 430° à 460°, donne la cétone symétrique, la dibenzylcétone.



Dans les mêmes conditions, l'acide phénylpropionique donne également la cétone symétrique



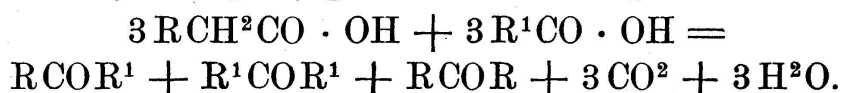
Au contraire, avec les acides toluïques, ortho, meta et para,  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}^3 \end{cases}$  où le carbonyle est lié au noyau aromatique, il ne m'a pas été possible d'obtenir la cétone symétrique, la dicresylcétone.

Je ne l'ai pas rencontré davantage avec les acides naphtoïques  $\alpha$  et  $\beta$ .  $\text{C}^{10}\text{H}^7 \cdot \text{CO}^2\text{H}$ .

Avec ces acides toluïques et naphtoïques, lorsqu'ils sont mêlés aux acides gras, on n'obtient jamais que deux cétones, la cétone symétrique grasse et la cétone mixte aromatique d'après l'équation suivante où R représente un résidu aromatique et R<sup>1</sup> un résidu forménique



Avec l'acide phénylacétique, au contraire, de même qu'avec l'acide phénylpropionique on a, outre la cétone mixte aromatique, deux cétones symétriques, grasse et aromatique



Leur séparation n'est pas difficile en raison de la grande différence des points d'ébullition. Pour le mélange, par exemple, d'acide phénylacétique et d'acide acétique on aurait:

la propanone qui bout à . . .	56°
la méthylbenzylcétone qui bout à . . .	216,5°
la dibenzylcétone qui bout à . . .	329°

Ici d'ailleurs, de même que pour les cétones grasses, si l'on veut augmenter le rendement en cétone mixte, on n'aura qu'à employer un excès d'acide gras. Si par exemple pour 1 molécule d'acide phénylacétique on emploie 3 molécules d'acide gras, le liquide recueilli renferme à peu près parties égales de cétone

grasse symétrique et de cétone mixte aromatique, avec  $\frac{1}{10}$  seulement de dibenzylcétone.

Voici un certain nombre de cétones que j'ai préparées par mon procédé, en marquant d'un astérisque celles qui n'avaient pas encore été signalées :

<i>Acides générateurs</i>	<i>Cétones qui en dérivent</i>
Acide benzoïque	
et acétique . . . . .	acétophénone
et propionique . . . . .	*propiophénone
et butyrique . . . . .	*propylphénylcétone
et isobutyrique . . . . .	isopropylphénylcétone
et isovalérique . . . . .	isobutylphénylcétone
Acide phénylacétique . . . . .	dibenzylcétone
et acétique . . . . .	méthylbenzylcétone
et propionique . . . . .	éthylbenzylcétone
et butyrique . . . . .	*propylbenzylcétone
et isobutyrique . . . . .	*isopropylbenzylcétone
et isovalérique . . . . .	*isobutylbenzylcétone
Acide phénylpropionique . . . . .	*diphénylpropione
et acétique . . . . .	benzylacétone
et propionique . . . . .	*phénylpropione
et butyrique . . . . .	*phényloéthylpropylcétone
et isobutyrique . . . . .	*phényloéthylisopropylcétone
et isovalérique . . . . .	*phényloéthylisobutylcétone
Acides toluïques o. m. p.	
et acétique . . . . .	*o. m. p. crésylméthylcétone
et propionique . . . . .	*o. m. p. crésyléthylcétone
et butyrique . . . . .	*o. m. p. crésylpropylcétone
et isobutyrique . . . . .	*o. m. p. crésylisopropylcétone
et isovalérique . . . . .	*o. m. p. crésylisobutylcétone

La plupart de ces cétones, exactement 27 sur 32, n'avaient pas été signalées. Les autres, si l'on en excepte l'acétophénone, se préparaient difficilement et de là vient que la propiophénone et la propylphénylcétone n'étaient connues qu'à l'état liquide, tandis que par catalyse on les obtient très nettement cristallisées et fondant, la première à 14° 5, et la seconde à 8° 5.

*Déshydratations par voie humide. Ethers oxydes.*

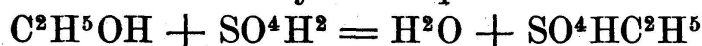
Après les recherches dont il vient d'être question, dans lesquelles la déshydratation des alcools se faisait par voie sèche,

c'est-à-dire en faisant passer les vapeurs alcooliques sur le catalyseur chauffé dans un tube, j'entrepris d'effectuer cette déshydratation par voie humide, en chauffant dans des ballons ou des récipients de grandes dimensions le mélange du catalyseur et de l'alcool à l'état liquide.

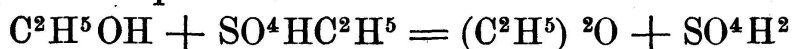
J'ai décrit dans les Annales de chimie (septembre-octobre 1922) les détails de ces expériences faites avec divers catalyseurs parmi lesquels le sulfate d'alumine anhydre, le bisulfate de potassium, l'acide sulfurique se recommandèrent tout d'abord à mon attention. Je ne tardai pas à reconnaître que l'acide sulfurique était de beaucoup le plus avantageux et dès lors c'est à peu près exclusivement cet acide, soit concentré, soit dilué, qui m'a servi de catalyseur dans la déshydratation des alcools.

En fait, il y avait longtemps qu'il servait à déshydrater l'alcool éthylique pour arriver à l'éther ordinaire, puisque VALEBIUS CORBUS aurait décrit ce mode de fabrication en 1537. Plusieurs chimistes, entre autres GAY-LUSSAC, DUMAS et BOULLAY, LIEBIG, avaient cherché à interpréter son mécanisme lorsque parut en 1854 la théorie de WILLIAMSON qui semblait le mieux expliquer comment une quantité initiale d'acide sulfurique pouvait étherifier des masses considérables d'alcool. On sait que d'après cette théorie l'éthérification s'opérerait en deux phases :

1° Formation d'acide éthylsulfurique



2° Réaction de l'alcool sur l'acide éthylsulfurique avec production d'oxyde d'éthyle et retour à l'acide sulfurique qui reproduira la première phase



Il semble donc que l'acide sulfurique agit comme catalyseur, mais à ce titre il devrait suffire d'en employer une très petite quantité. Or, pour réaliser pratiquement l'éthérification on doit partir d'un mélange qui renferme un poids d'acide sulfurique deux fois plus fort que celui de l'alcool éthylique. C'est ainsi que dans l'industrie on introduit dans chaque éthérificateur 160 kilos d'acide sulfurique à 61° B<sup>6</sup> pour 73 kilos d'alcool de densité 0,812.

Pour l'oxyde de méthyle (éther méthylique), DUMAS et PÉLIGOT qui l'ont découvert, chauffaient un mélange de 1 partie d'alcool méthylique avec 4 parties d'acide sulfurique concentré.

On pouvait supposer qu'il en serait de même avec les autres

alcools et c'est en effet avec de fortes doses d'acide sulfurique qu'en 1885 NORTON et PRESCOTT tentèrent leur étherification. Ils obtinrent difficilement l'éther propylique, mais ils déclarèrent que la méthode échouait avec les alcools butylique et amylique.

Les choses en étaient là lorsque SCHRÖTER et SONDAG réussirent, en 1908, en étherifier l'alcool isoamylique en le chauffant avec seulement un dixième d'acide sulfurique. Presque en même temps, avec une proportion encore moindre d'acide, MEISENHEIMER transformait en éther l'alcool benzylique.

En rapprochant ces derniers résultats de ceux que j'avais obtenus moi-même pour la transformation des alcools en carbures (Comptes-rendus t. 151, 1910) laquelle d'après mes expériences exigeait d'autant moins d'acide sulfurique que le poids moléculaire était plus élevé, j'entrevis la possibilité d'arriver aux éthers oxydes en employant pour chaque alcool des doses convenables d'acide. Je fus donc conduit à déterminer: 1° les quantités d'acide sulfurique concentré ou étendu qui donnaient avec chaque alcool les meilleurs rendements en éther; 2° les températures les plus favorables à l'étherification.

A la suite de nombreux essais, j'ai dressé le tableau suivant:

Alcools	Température de l'étherification	Points d'ébullition		Pour 100 vol. d'alcool, vol. de SO <sup>3</sup> H <sup>2</sup> employé
		Alcools	Ethers	
<i>Alcools primaires</i>				
Méthylique . . .	160—165°	66°	gaz	100
Ethylique . . .	135—140°	78°	35°	100
Propylique . . .	120—125°	97°	88°	40
Butylique . . .	123—126°	117°	140°	25
Isobutylique . . .	120—122°	108°	122°	20
Isoamylique . . .	130—135°	130°	172°	10
Heptylique . . .	140—145°	175°	261°	3,5
Cétylique . . .	140—145°	344°	> 300°	< 2
<i>Alcools secondaires</i>				
Propanol <sub>2</sub> . . .	98—100°	83°	68°	15
Butanol <sub>2</sub> . . .	103—105°	101°	122°	5
Pentanol <sub>2</sub> . . .	120—122°	118°	162°	2,5
Octanol <sub>2</sub> . . .	135—137°	179°	264°	1,5
<i>Alcool non saturé</i>				
Allylique . . .	100—105°	96°	—	< 10

Je constatai de la sorte que la température d'ébullition de plusieurs alcools est inférieure à la température de leur éthérification. L'addition d'acide sulfurique aura pour effet d'élever le point d'ébullition de l'alcool et cet acide devra, dès lors, être employé en quantité d'autant plus grande que l'alcool bout à une température plus basse et plus éloignée de celle de l'éthérification.

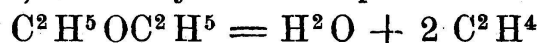
Il suit de là que pour éthérifier les alcools, l'acide sulfurique peut intervenir de deux manières :

1° Comme *agent physique* pour amener les alcools à la température de l'éthérification ;

2° comme *catalyseur* pour déterminer cette éthérification.

C'est en quantité minime que l'acide sulfurique joue ce dernier rôle de catalyseur, comme on peut le voir pour les alcools heptylique, cétylique, octanol<sub>2</sub>, etc., dont les points d'ébullition sont supérieurs à ceux de l'éthérification. Il est dès lors légitime de conclure que pour les alcools méthylique, éthylique, etc., une très petite portion de l'acide sulfurique employé intervient comme catalyseur, le reste servant à atteindre la *température de l'éthérification*.

Il importe de ne pas dépasser cette température sous peine d'exalter l'action catalytique de l'acide sulfurique, qui, au lieu de s'arrêter à l'oxyde, le déshydraterait pour arriver à l'oléfine :



Cet effet se produira chaque fois que par suite de leur volatilité l'alcool et l'éther distillent, de telle sorte que l'acide sulfurique, en se concentrant dans le mélange, en élève le point d'ébullition.

On y remédiera en rétablissant la concentration primitive par un écoulement convenable d'alcool, et c'est ainsi que l'on est amené à la fabrication *continue* des éthers provenant d'alcools volatils.

Pour les alcools dont les points d'ébullition sont supérieurs à ceux de l'éthérification, ou en sont très voisins et qui fournissent un éther peu volatil, la concentration du mélange alcool-acide sulfurique reste sensiblement invariable et dispense par conséquent d'y faire couler de l'alcool pour la rétablir.

C'est à ce genre d'éthérification que se prêtent les alcools aromatiques.

En commençant par l'alcool benzylique, j'ai constaté que l'addition de 1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 66°-B<sup>6</sup> y détermine déjà un précipité blanc de benzétérène (C<sup>7</sup>H<sup>6</sup>)<sup>n</sup> qui ne se produit pas ou est négligeable avec 2 ou 3 cm<sup>3</sup> de l'hydrate SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> + 2 H<sup>2</sup>O. —

C'est donc à cet hydrate que je me suis adressé pour préparer l'oxyde de benzyle et les oxydes mixtes suivants :

	P. E. coor.
Oxyde éthylbenzylique . . .	184°
» propylbenzylique . . .	201°
» butylbenzylique . . .	220° 5
» isopropylbenzylique . . .	193° 5
» isobutylbenzylique . . .	212° 5
» isoamylbenzylique . . .	235°

### *Oléfines*

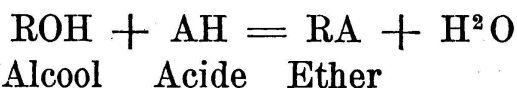
J'ai dit que lorsque, dans la préparation des éthers-oxydes, on augmente la température, c'est le carbure incomplet qui se forme à la place de l'éther. — Il en est de même lorsqu'on augmente la proportion d'acide sulfurique.

En tenant compte de ces conditions, j'ai préparé par l'action catalytique de l'acide sulfurique sur les alcools, les oléfines et les cyclènes que j'avais obtenus par voie sèche. (Cf. Ann. de Chimie, 9<sup>e</sup> série, t. 18, septembre/octobre 1922 et Ann. Soc. Scientif. Bruxelles, volume jubilaire 1926, p. 67.) Par voie sèche les rendements sont légèrement supérieurs; mais cette supériorité est largement rachetée par la facilité et la rapidité des opérations. Voilà pourquoi, aux Etablissements Poulenc où mes procédés de catalyse sont appliqués sur une large échelle, c'est la méthode par voie humide qui a les préférences.

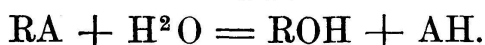
Mais là où échouait la catalyse par voie sèche, tandis que la catalyse par l'acide sulfurique s'est montrée particulièrement efficace, c'est dans la préparation des éthers-sels, recherches qui ont été faites avec la collaboration de M. JEAN ABOULENC.

Ici comme pour les éthers-oxydes, ce n'est pas la première fois que l'acide sulfurique avait été employé, mais on s'était mépris sur le sens de son action.

On savait que l'étherification



était limitée par la réaction inverse



D'où la conclusion naturelle qu'en éliminant l'eau par un corps déshydratant, la seconde réaction tendrait à s'annuler.

Pour la plupart des chimistes, l'emploi d'un acide auxiliaire avide d'eau (chlorhydrique ou sulfurique) consistait principalement dans ce rôle de déshydratant que BERTHELOT expliquait par la formation d'hydrates d'acide, la quantité d'eau soustraite au jeu des équilibres étherés étant d'autant plus grande que la quantité d'acide susceptible de se combiner à l'eau est plus considérable.

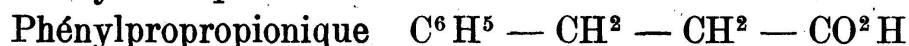
BERTHELOT et PÉAN de St-Gilles reconnurent qu'il y avait avantage, dans certains cas, à employer un grand excès d'alcool, et plus tard FISCHER et SPEIER observèrent que cet excès d'alcool était également avantageux, lorsque l'éthérisation se fait en présence d'un acide auxiliaire, HCl ou SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Tel était l'état de la question lorsque j'entrepris avec M. ABOULENC les recherches qui nous ont conduit à une méthode générale de préparation des éthers-sels.

Nous ne tardâmes pas à reconnaître que dans la plupart des cas, l'acide sulfurique agit catalytiquement et c'est ainsi que nous diminuâmes la quantité d'acide sulfurique généralement employée pour la ramener à 2 et 4 % par rapport à l'acide organique.

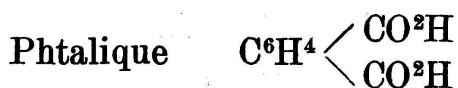
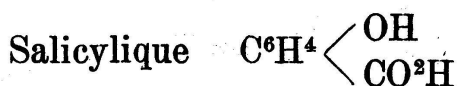
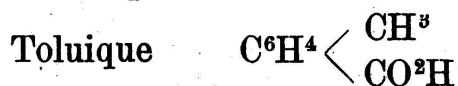
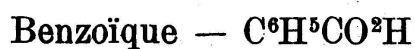
Cette proportion se montra insuffisante pour certains acides de la série aromatique où nous distinguâmes deux groupes, comme pour la préparation des cétones.

1<sup>er</sup> groupe. Acides dont le carboxyle CO<sup>2</sup>H est séparé du noyau aromatique par des chaînons forméniques tels que les acides :



Ces acides s'éthérifient comme les acides gras par l'addition de 3 à 4 % de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> au mélange de 1 molécule d'acide aromatique et de 2 molécules d'alcool, avec des rendements atteignant les 88 à 92 % de la théorie.

2<sup>e</sup> groupe. — Acides dont le carboxyle est uni directement au noyau aromatique tels que les acides



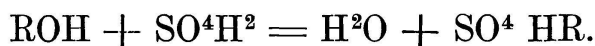
Pour étherifier ces éthers il nous a fallu employer non plus 3 à 4 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  — mais 40 à 50 %.

Ici, par conséquent, l'acide sulfurique n'agit plus simplement à la façon d'un catalyseur, et l'on est amené à trouver avec Berthelot, dans ses combinaisons hydratées, la cause principale de son action.

Par l'emploi de l'acide sulfurique comme catalyseur nous avons pu, M. Aboulenc et moi, préparer près de deux cents éthers-sels dont un grand nombre n'était pas connu et qui se fabriquent aujourd'hui industriellement aux établissements Poulenc.

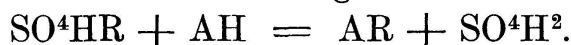
Le mécanisme de cette activité catalytique de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  peut s'interpréter pour les éthers-sels comme pour les éthers-oxydes:

1° Formation avec l'alcool d'un éther sulfurique acide



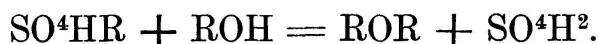
Alcool

2° Réaction de cet éther sulfurique sur l'acide organique avec production de l'éther-sel et régénération de l'acide sulfurique

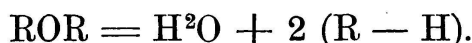


Acide Ether-sel

Il y aurait donc formation du composé temporaire  $\text{SO}^4\text{HR}$  qui échangerait ensuite R contre l'hydrogène de l'acide organique, tandis qu'en présence d'un alcool il échange R contre l'hydrogène de l'alcool ROH

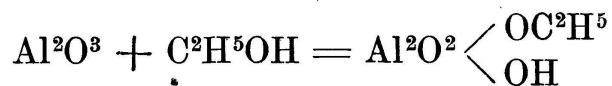


A température élevée ROR se détruit et on a l'oléfine:

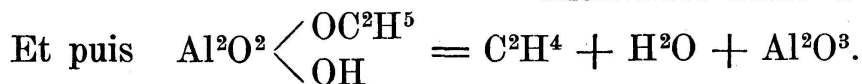


On peut concevoir des combinaisons du même genre dans la déshydratation des alcools et des acides par les oxydes métalliques.

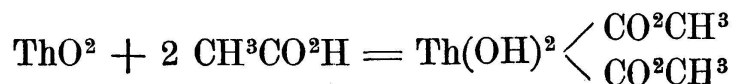
Par exemple avec l'alumine et l'éthanol on aurait:



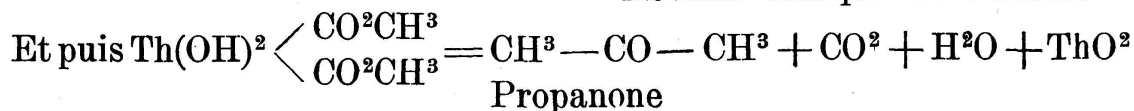
Aluminate acide d'éthyle



Avec la thorine et l'acide acétique on aurait:



Acetate basique de thorium



De même pour les hydrogénations et les déshydrogénations on pourrait supposer des hydrures temporaires avec les métaux divisés nickel et cuivre; pour les oxydations avec l'argent divisé, un oxyde instable d'argent; avec l'oxyde de zinc, un peroxyde instable de zinc, etc.

Cette conception de catalyseurs servant pour ainsi dire de navette par une ou plusieurs combinaisons intermédiaires entre les deux éléments du produit final a été fortement critiquée par OSTWALD, parce que, dit-il, les produits intermédiaires sont indécouvables. Mais est-ce bien sûr que l'existence de ces produits intermédiaires n'ait pas été constatée? Dans une remarquable conférence faite en 1923 au Collège de France, mon savant collègue M. JOB cite un certain nombre de ces composés éphémères, le peroxyde de cérium entre autres dont la formation transitoire expliquerait son rôle de catalyseur oxydant. Encore faut-il tenir compte dans cette oxydation de la *forme mobile de l'oxygène*. Dans la catalyse en général un rôle important serait dévolu à l'*énergie interne des molécules actives*, au *complément critique d'énergie*, à la *sensibilité spécifique*, à la *radiation*, à l'*influence des chocs moléculaires*. Il s'est fondé en Amérique un comité permanent pour étudier les diverses faces du problème catalytique, et ceux qui voudront se rendre compte de la complexité qui pourra résulter de cette étude n'auront qu'à lire (Bulletin d'octobre 1923 de la Société chimique) la conférence faite à Cambridge, par RIDEAL, devant le congrès de chimie pure et appliquée.

J'ignore si pratiquement la catalyse profitera beaucoup de ce comité et de ces recherches spéculatives.

Jusqu'à plus ample informé je m'en tiens à mon hypothèse simpliste des combinaisons temporaires du catalyseur, sans y attacher plus d'importance qu'elle ne mérite. Elle se présente comme une formule commode à laquelle s'adaptent les phénomènes de catalyse, et de plus, elle s'accorde avec les faits biologiques désignés sous le nom de fermentations.

SCHÜTZENBERGER définit le ferment « un composé organique qui ne fournit rien de sa propre substance aux produits de la réaction fermentescible, ceux-ci étant formés uniquement aux dépens de la matière fermentescible, d'où il résulte qu'une quantité relativement très petite de ferment peut opérer la transformation d'une quantité considérable de matière ».

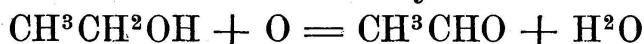
C'est exactement la définition du catalyseur minéral, c'est aussi son mode de fonctionnement.

Considérons l'un de ces ferments, *le mycoderma aceti* qui transforme l'alcool en acide acétique. Son action consiste à transporter l'oxygène de l'air sur l'alcool, comme le font les catalyseurs minéraux, noir de platine, oxyde d'argent, oxyde de zinc.

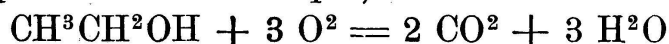
Dans tous ces cas on aura :



à moins que l'action s'arrête à l'aldéhyde



ou qu'elle dépasse l'acide acétique,



Ce dernier effet se produit avec *le mycoderma vini* lorsqu'il agit à la surface de l'alcool et toujours plus ou moins avec les catalyseurs minéraux.

Ce sont là des ferments oxydants. — Mais il y a les ferments réducteurs, les ferments hydratants, les ferments de dédoublement sur lesquels je n'ai pas à insister et que je signale seulement pour indiquer leur parenté avec les catalyseurs minéraux qui produisent les mêmes effets.

Ces ferments perdent toute leur activité par le fait de certaines substances qui sont à leur égard de véritables poisons, de même que les catalyseurs minéraux sont empoisonnés par le chlore, le brome, les hydrures de soufre, etc., qui détruisent leur efficacité catalytique.

Il y a toutefois cette différence entre les catalyseurs minéraux et les ferments figurés dont il est ici question, c'est que les premiers conservent toujours la même masse, tandis que les ferments figurés, en leur qualité d'organismes vivants, se multiplient, non pas précisément aux dépens de la matière fermentescible, mais de certaines substances qui l'accompagnent, développement nécessaire, car s'il est entravé par une cause quelconque, la fermentation diminue et s'arrête.

Cette multiplication ne se rencontre pas dans les ferments non figurés ou ferments solubles qui, à ce titre, se rapprochent davantage des catalyseurs minéraux et principalement de l'un d'eux, l'acide sulfurique, soluble comme ces ferments et qui, dans beaucoup de cas, peut les remplacer.

Ces ferments non figurés que l'on désigne sous le nom géné-

rique de diastases, d'enzymes ou de zymases sont extrêmement nombreux et ont été dans ces dernières années l'objet d'études approfondies. — Leur rôle paraît se borner, dans la plupart des cas, à rendre la substance alimentaire assimilable, par une transformation des plus simples qui consiste dans la fixation d'une ou de plusieurs molécules d'eau. Leur fonction de catalyseur se déduit de la disproportion entre la petite quantité de diastase et la masse énorme de matière qu'elle est capable de transformer. On sait en effet qu'une faible proportion de sucrase ou invertine est capable de convertir le sucre de canne en glucose; qu'il faut très peu d'amylase pour saccharifier l'amidon, etc.

Ces diastases peuvent être remplacées par l'acide sulfurique, dans la transformation, par exemple, de la matière amylacée en sucre, ce qui conduit à supposer qu'elles réagissent en vertu d'un mécanisme semblable à celui de l'acide.

D'après notre interprétation, l'acide formerait avec la matière amylacée une combinaison passagère, sorte d'éther que l'eau doublerait dans une seconde phase en produisant du sucre et régénérant l'acide. Or, c'est précisément de cette manière qu'agirait l'amylase et d'une façon générale les diastases, ainsi que WÜRTZ en a donné la démonstration. L'illustre chimiste opérait avec la papaine qui transforme les matières albuminoïdes en peptones. — Plongées dans une solution de papaine, les matières albuminoïdes fixent cette diastase et peuvent être lavées à l'eau froide sans la céder. Mais à 40° elles se transforment en peptones et la papaine est régénérée. — La pepsine se comporte comme la papaine.

Voilà donc ici prises sur le fait, à propos des diastases, des combinaisons passagères qui expliquent leur rôle catalytique. Comme ce rôle est semblable à celui de l'acide sulfurique et des catalyseurs minéraux, on est par le fait même autorisé à appliquer à ces derniers la même interprétation.

Les ferments figurés et non figurés ont pris une telle importance qu'ils auraient réclamé une large place dans une conférence sur la catalyse. Mais ce sujet a été traité par des compétences très spéciales qui me dispensent d'abuser plus longtemps de votre bienveillante attention. Je me suis donc borné à indiquer comment le domaine de la catalyse s'était considérablement agrandi par les fermentations, science nouvelle créée et établie par le savant d'immortelle mémoire, la gloire et le bienfaiteur de l'humanité, par notre grand PASTEUR.