

Aldéhyde 1,1,3-triméthyl-cyclohexényl-formique-5 (III ou IIIbis).

On obtient cet aldéhyde en entraînant à la vapeur la semicarbazone précédente en présence de son poids d'acide oxalique cristallisé. P. d'éb. 59° sous 3 mm., 207° sous 715 mm. (corr.). n_D^{20} : 1,4785.

4,950 mgr. subst. ont donné 14,308 mgr. CO₂ et 4,695 mgr. H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O	Calculé C 78,88	H 10,60%
Trouvé „	78,83	„ 10,61%

Diméthylacétal (IV).

A 500 gr. d'alcool méthylique on ajoute 0,2 gr. d'acide p-toluène-sulfonique et 100 gr. d'aldéhyde 1,1,3-triméthyl-cyclohexényl-formique-5 (I). Ce mélange est abandonné pendant 3 jours à la température du laboratoire. On neutralise l'acide sulfonique avec un peu de carbonate de calcium en poudre, et, après avoir chassé l'alcool méthylique au bain de vapeur, on distille le diméthylacétal dans le vide. P. d'éb. 69° sous 3 mm.

4,100 mgr. subst. ont donné 10,865 mgr. CO₂ et 4,510 mgr. H₂O

C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Calculé C 71,93	H 12,08%
Trouvé „	72,27	„ 12,31%

Laboratoires scientifiques *L. Givaudan & Cie*, Vernier-Genève.

95. La perméabilité des membranes VI.

Sur le passage du courant électrique à travers des membranes sélectives

par **Kurt H. Meyer** et **W. Straus**.

(18. V. 40.)

Dans les communications précédentes¹⁾, nous avons traité les différences de potentiel qui peuvent naître dans des systèmes comprenant des membranes sélectives ainsi que la génération de courants électriques par suite de la diffusion d'électrolytes dans de tels systèmes. Nous allons considérer brièvement les phénomènes inverses: la création de différences de concentration d'électrolytes à la suite du passage du courant électrique à travers des systèmes comprenant des membranes à perméabilité sélective. Ce problème a été traité récemment par *Manegold* et *Kalauch*²⁾ d'une manière approfondie, de sorte que nous pouvons nous résumer ici.

Lorsque l'on fait passer un courant électrique continu à travers la solution d'un électrolyte qui se trouve dans des cellules séparées

¹⁾ Helv. **19**, 645, 665, 948, 987 (1936); **20**, 634 (1937).

²⁾ Koll. Z. **86**, 313 (1939).

les unes des autres par des membranes sélectives, on peut obtenir des variations de concentration dans les différentes cellules. Ce phénomène s'explique à l'aide de la fig. 1.

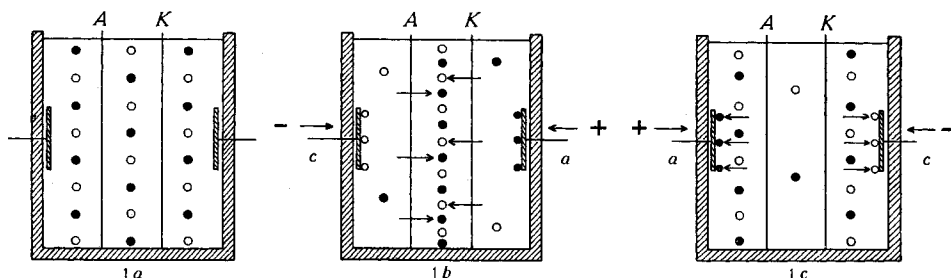


Fig. 1.

Migration des ions pendant le passage d'un courant.

- anions; ○ cations; A: membrane perméable aux anions;
- K: membrane perméable aux cations.

Soit une solution saline comprise entre une membrane *K*, acide, donc perméable aux cations, et une deuxième membrane *A*, basique et donc perméable aux anions. De chaque côté de la cellule formée par les deux membranes se trouve la même solution d'électrolyte à la même concentration, dans laquelle plongent les deux électrodes. Si l'électrode de gauche est la cathode, les cations vont migrer à travers la membrane *K* et les anions en sens inverse à travers la membrane *A* vers l'autre électrode, l'anode. La solution dans la cellule centrale s'appauvrit donc; ce dispositif se prête à l'élimination de sels par voie d'électrodialyse (fig. 1c). Lorsque l'on inverse la direction du courant, le sel va s'accumuler dans la cellule centrale (fig. 1b). Dans les deux cas, il se produit une force contre-électromotrice, c.-à-d. une polarisation. En outre, il peut se produire une variation du p_H des solutions par suite de l'hydrolyse, cas que nous avons déjà envisagé¹⁾.

Lorsqu'on dispose, dans une solution saline, une série alternée de membranes sélectivement perméables aux cations et aux anions, on obtient par le passage du courant une accumulation d'électrolyte dans la moitié des cellules ainsi formées et en même temps un appauvrissement dans les autres cellules. Il en résultera une force contre-électromotrice ou polarisation augmentée en rapport avec le nombre de cellules (fig. 2a et 2b).

Il nous a paru intéressant de vérifier jusqu'à quel point ce phénomène peut être réalisé expérimentalement à l'aide des membranes artificielles dont nous disposons actuellement.

¹⁾ Helv. 19, 673 (1936).

Les membranes perméables aux cations que nous avons utilisées sont constituées de feuilles de cellulose régénérée (« Cellophane »), teintes au « Chloranthin-Lichtbraun BRL »¹⁾.

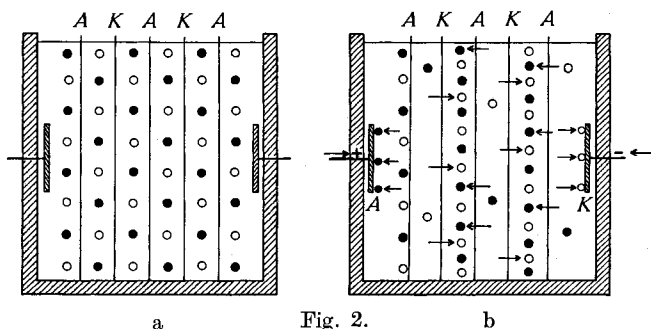


Fig. 2. Migrations des ions dans un système de membranes alternées, avant et après l'action du passage du courant.
● anions ○ cations

La feuille de cellulose séjournait pendant deux semaines dans un bain du colorant. Les potentiels de dialyse, obtenus avec des solutions de KCl, sont consignées dans la table suivante.

KCl	Potentiel
0,32/0,16-n.	+ 2,0 mv
0,16/0,08	+ 2,5
0,08/0,04	+ 4,5
0,04/0,02	+ 6,5
0,02/0,01	+ 11,0

On déduit de ces chiffres, à l'aide de la méthode graphique publiée antérieurement²⁾, une constante de sélectivité de 0,02 environ.

La réalisation d'une membrane sélectivement perméable aux anions et suffisamment stable et perméable a été assez difficile. Celles que nous avons utilisées jusqu'ici ne sont ni assez perméables ni assez stables. Le boyau artificiel « Naturin » (fabriqué par la maison *C. Freudenberg* à Weinheim), après méthylation, répond à peu près aux conditions requises. Ce boyau artificiel est fabriqué avec des déchets de peaux; il consiste en majeure partie en fibres de collagène, comprimées à l'état gonflé. Cette membrane montre une perméabilité faiblement sélective pour les anions. Pour déterminer la constante de sélectivité nous avons mesuré les différences de potentiel:

¹⁾ Helv. 19, 665 (1936).

²⁾ Helv. 19, 649, 665 (1936).

KCl	Potentiel
0,32/0,16	- 2,0 mv
0,16/0,08	- 2,5
0,08/0,04	- 3,0
0,04/0,02	- 4,5
0,02/0,1	- 7,0

De ces chiffres il résulte une constante de sélectivité d'environ 0,007.

Pour accentuer le caractère basique de la membrane, nous l'avons méthylée. Après un traitement de 15 minutes par l'acide chlorhydrique à 0,1 %, la membrane a été lavée à l'eau distillée, ensuite à l'alcool, puis à l'éther, après quoi elle a été plongée dans une solution étherée de diazométhane pendant une semaine. Après cette méthylation, les différences de potentiel suivantes ont été observées :

KCl	Potentiel
0,32/0,16-n.	- 5,5 mv
0,16/0,08	- 6,0
0,08/0,04	- 7,0
0,04/0,02	- 9,0
0,02/0,01	- 12,0

La constante de sélectivité déterminée d'après la méthode graphique s'élève à 0,017.

L'appareil que nous avons utilisé comporte une pile de 4 membranes perméables aux cations, alternant chacune avec une membrane perméable aux anions. Ce paquet de 7 membranes a été monté comme une seule membrane dans l'appareil décrit page 667, fig. 1¹). Ce dispositif a été garni de chlorure de potassium 0,01-n. et connecté avec deux électrodes réversibles. Lorsque l'équilibre s'est établi (reconnaisable au fait que la différence de potentiel entre les deux compartiments extrêmes reste constamment zéro), on fait passer pendant 10 à 30 minutes un courant continu dont l'intensité était de 0,75 mA sous 250 V. La résistance totale est donc de 3×10^5 Ohms. La résistance de l'électrolyte dans notre dispositif ne dépassant pas 1×10^5 Ohms, il résulte une résistance de 2×10^5 Ohms pour les 7 membranes.

La polarisation a été mesurée après interruption du courant à l'aide de la méthode de compensation; entre le moment de l'interruption du courant et la mesure s'écoule un laps de temps d'environ

¹) Helv. 19, 665 (1936).

20 secondes. A ce moment, la polarisation s'élève à peu près à 100 mv. Cette tension diminue ensuite assez rapidement et devient pratiquement zéro en 30 minutes.

L'augmentation de la durée de passage du courant au delà de quelques minutes n'a pas d'influence sur le résultat de la mesure. Dans les petites cellules, constituées par les faibles espaces entre les membranes successives, il s'établit donc assez rapidement un état stationnaire par suite de la diffusion qui tend à égaliser les différences de concentration créées par le passage du courant. La valeur de 100 mv mesurée après 20 secondes, soit environ 14 mv par membrane, correspond à un rapport des concentrations dans deux cellules consécutives de l'ordre de 1 : 2. Un calcul très approximatif montre que le rendement du courant après 15 minutes est très faible, ce qui confirme la conclusion précédente.

D'ailleurs, en raison de la résistance relativement élevée des membranes, il faut s'attendre à ce que les systèmes: électrolyte/membrane/électrolyte possèdent dans une certaine mesure les propriétés électriques d'un condensateur avec une résistance connectée en parallèle. La différence de potentiel E en fonction du temps t est donnée par l'expression

$$\ln E = \ln E_0 - \frac{t}{c \cdot r}$$

où E_0 est la tension au moment $t = 0$, c et r étant respectivement la capacité et la résistance. Des dimensions de notre système et de la résistance mesurée, on peut cependant déduire que si le dispositif fonctionnait uniquement comme condensateur, la tension serait tombée à 1 mv en moins de 10^{-4} sec. La différence de potentiel mesurée après 20 sec. est donc certainement due à un effet électrolytique. Cependant, dans des conditions expérimentales appropriées (capacité et résistance élevée de la membrane et mesure de la tension après 0,001 sec.) l'effet électrostatique n'est plus négligeable.

C'est ainsi que *H. Rein*¹⁾, en étudiant la polarisation de membranes, a obtenu à l'aide d'un commutateur rotatif à grande vitesse des chiffres très élevés. Le dispositif de cet auteur permet la mesure de la force contre-électromotrice environ 10^{-4} sec. après l'interruption du courant. Si nous admettons pour la membrane qu'il a employée (pellicule de nitrocellulose séchée d'après *Michaelis*) une épaisseur de 0,1 mm., une résistance de 5×10^5 Ohms et une constante diélectrique de 12 (capacité du système = 4×10^{-10} Farad.), on calcule une tension de 1,25 V. après 10^{-4} sec. et de 20 mv après 10^{-3} sec., la tension polarisante étant 2 V. dans ces essais. Les valeurs élevées obtenues par *Rein* (comprises, en effet, entre ces deux limites)

¹⁾ *H. Rein, Z. Biologie* **85**, 217 (1926).

(voir tableau) paraissent ainsi dues pour la plus grande partie à l'effet électrostatique de sa cellule.

Mesures de *Rein*.

Tension polarisante 2 V; surface de la membrane 4 cm².

Solution	Intervalle en sec. ¹⁾	Polarisation en Volts
0,01-n. KCl	6,0 · 10 ⁻⁴ *	0,555
0,01-n. KCl	9,5	0,465
0,01-n. KCl	12,6	0,410
0,01-n. KCl	16,0	0,390
0,1-n. KCl	6,6	0,115
0,1-n. KCl	9,0	0,085
0,1-n. KCl	12,0	0,070

Laboratoires de Chimie inorganique et organique
de l'Université, Genève, mai 1940.

96. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVIII.

Production d'aldéhyde formique au moyen de l'arc électrique en haute et basse fréquence

par E. Briner et H. Hoefler.

(18. V. 40.)

Plusieurs études ont porté sur la production de l'aldéhyde formique au moyen des décharges électriques. Jusqu'à présent, ce sont presque uniquement des décharges sous forme d'effluve qui ont été utilisées. En vue des comparaisons ultérieures, nous citons très brièvement quelques-uns des résultats ainsi obtenus.

La formation d'aldéhyde formique a été reconnue par divers auteurs²⁾, qui ont opéré sur des mélanges gazeux tels que CO—H₂, CO₂—H₂, CH₄—CO, CO—H₂—H₂O, etc. Aucun de ces résultats ne comporte d'indication sur la quantité d'énergie consommée. Dans des recherches inédites, faites en 1917 par l'un de nous (E. B.) en collaboration avec E. Durand, nous avons repris le problème de la formation de l'aldéhyde formique au moyen de l'effluve jaillissant dans le mélange CO—H₂. Dans ces recherches, nous nous sommes préoccupés de mesurer les rendements énergétiques; ils ont été de l'ordre de 1 gr. d'aldéhyde formique au kwh.

¹⁾ Temps écoulé entre l'interruption du courant et la mesure de la tension de polarisation.

²⁾ A. de Hemptinne, Bull. Acad. Sci. Belg. [3], **34**, 269 (1897); E. Solvay et A. Slosse, Bull. Acad. Sci. Belg. [3] **35**, 541 (1898); Losanitch et Jovitchitch, B. **30**, 135 (1897); W. Loeb, Z. El. Ch. **12**, 282 (1906).