

(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).

Plus récemment, *Koenig*¹⁾ a obtenu des rendements atteignant 2 gr. au kwh. en utilisant un mélange de CO—H₂ contenant 46% de CO. Mentionnons aussi un brevet²⁾ se rapportant à la formation de l'aldéhyde formique en faisant agir des décharges à haute fréquence et à haute tension (il s'agit donc d'effluve) dans les mélanges CH₄—O₂.

En ce qui touche l'utilisation de l'arc, nous n'avons pas connaissance d'autres essais que ceux qui ont été effectués, en 1917, dans ce laboratoire³⁾; on avait utilisé alors l'arc à basse fréquence jaillissant à la pression ordinaire dans le mélange CO—H₂. Les rendements mesurés n'ont pas dépassé 0,05 gr. au kwh.; de plus, de forts dépôts de charbon se sont produits sur les électrodes et ont fini par mettre ces dernières en court-circuit.

Après ces résultats, l'emploi de l'arc pour la production de l'aldéhyde formique ne paraissait pas devoir être favorable; mais les études entreprises depuis⁴⁾ ont montré que l'on pouvait améliorer considérablement les rendements énergétiques en utilisant l'arc à fréquence élevée. En outre, si l'on opère à des pressions suffisamment basses, les dépôts de charbon aux électrodes, qui ont toujours tendance à se former lorsqu'on fait agir l'arc sur des composés du carbone, sont fortement atténués et même supprimés⁵⁾. L'accroissement de la fréquence contribue d'ailleurs aussi à diminuer le charbonnement.

En ce qui touche plus spécialement les améliorations de rendement réalisés en utilisant l'arc à haute fréquence, elles proviennent de ce que, dans ces conditions, la puissance nécessaire au maintien d'un arc stable est notablement abaissée. De ce fait les actions destructrices de l'arc, qui augmentent avec la concentration d'énergie, doivent être fortement diminuées. Ce sont ces considérations qui nous ont amenés à reprendre l'étude de la production de l'aldéhyde formique au moyen de l'arc, en nous servant de courants à haute fréquence. Les résultats de nos essais, exposés plus loin, ont effectivement prouvé que la synthèse de l'aldéhyde formique bénéficiait des conditions qui viennent d'être indiquées.

Nous avons porté notre étude sur les mélanges gazeux oxyde de carbone-hydrogène, oxyde de carbone-méthane-hydrogène et méthane-oxygène; quelques essais ont été effectués sur les mélanges propane-oxygène et butane-oxygène. Les mélanges oxyde de carbone-hydrogène n'ont pas donné des résultats aussi favorables que les autres mélanges. C'est en faisant agir l'arc à haute fréquence sur

1) Festschrift 100-jähr. Bestand der Techn. Hochschule Karlsruhe, p. 523.

2) D.R.P. 566516, au nom de *Gute Hoffnungs-Hütte* Oberhausen.

3) *E. Briner* et *E. Durand*, recherches inédites.

4) Voir les publications précédentes.

5) Sur le sujet, voir notamment les recherches faites sur la production de l'acide cyanhydrique: *E. Briner* et *A. Bärjuss*, *Helv.* **2**, 663 (1919); *E. Briner*, *J. Desbaillets* et *H. Paillard*, *Helv.* **21**, 115 (1938), et sur la production de l'acétylène, *E. Briner*, *J. Desbaillets* et *J.-P. Jacob*, *Helv.* **21**, 1570 (1938).

le mélange méthane-oxygène, à la pression réduite de 40 à 50 mm., que l'on a enregistré les rendements énergétiques les plus élevés en aldéhyde formique. Dans les conditions les meilleures, on a obtenu un peu plus de 16 gr. d'aldéhyde formique au kwh.

A côté de l'aldéhyde formique, il se forme d'autres substances, notamment des composés (aldéhyde ou cétone) à plus d'un atome de carbone par molécule; ils ont été décelés qualitativement; dans les mélanges contenant le méthane on a trouvé aussi de l'acétylène, ce qui pouvait être prévu à la suite d'études précédentes¹⁾. L'action de l'arc a donc eu pour effet de mettre en liberté des radicaux qui se sont associés pour donner ces molécules.

Nous faisons précéder l'exposé des résultats obtenus de quelques indications relatives à la technique des opérations.

Appareils et méthodes de travail.

La technique pratiquée est semblable à celle qui a été décrite à l'occasion de travaux antérieurs, auxquels nous renvoyons pour plus de détails.

Les mélanges gazeux de composition voulue ont été emmagasinés dans un gazomètre d'où le gaz est dirigé dans la canalisation comportant l'anémomètre mesureur de débit aboutissant au tube-laboratoire. Après avoir subi l'action de l'arc, les gaz traversent des flacons absorbeurs remplis d'eau, qui retiennent, pour la plus grande partie, l'aldéhyde formique produit ainsi que d'autres corps solubles dans l'eau. La canalisation se termine à la trompe à eau, qui aspire les gaz de manière à maintenir dans le tube-laboratoire la pression réduite. En général, celle-ci a été de 40 à 50 mm.; elles est mesurée au manomètre branché sur la canalisation.

Pour la préparation des mélanges gazeux, on a utilisé l'oxyde de carbone préparé par la réaction de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde formique. Le méthane utilisé est du méthane industriel livré en tube. Il a la composition suivante: CH₄ 98,5%, autres hydrocarbures 0,4%, H₂ 0,7%, N₂ 0,4%. L'hydrogène et l'oxygène proviennent aussi de tubes livrés par l'industrie.

Méthodes d'analyse. — Le corps sur lequel s'est portée tout spécialement notre attention est l'aldéhyde formique. Nous l'avons analysé en ayant recours le plus souvent aux trois méthodes suivantes:

1° à l'aide d'une liqueur d'iode²⁾, avec titration en retour au moyen d'une liqueur de thiosulfate 0,1-n. Mais l'iode peut réagir aussi, en donnant de l'iodoforme, avec des corps dont la molécule renferme plus de 2 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'aldéhyde acétique, l'acétone, etc.

2° à l'aide du bisulfite, selon la méthode de *Parkinson*³⁾. Mais le procédé au bisulfite convient au dosage des aldéhydes et des cétones en général; il n'est donc pas spécifique de l'aldéhyde formique.

3° au procédé mis au point récemment par *Hambersin*⁴⁾. Il consiste à séparer et à peser le produit de condensation de l'aldéhyde et du β -naphтол. Cette méthode est assez

1) Voir *E. Briner, J. Desbaillets et J.-P. Jacob*, loc. cit.

2) *Treadwell*, Chimie analytique quantitative, 3ème édition française, 1920, p. 642.

3) Cette méthode a été utilisée très fréquemment dans ce laboratoire pour l'étude des produits de scission des ozonides. Voir à ce sujet *E. Briner et S. de Nemitz*, *Helv.* **21**, 748 (1938), et, pour une description plus complète, Thèse de *S. de Nemitz*, Genève 1938.

4) *Bull. Soc. chim. Belg.* **46**, 519 (1937). Ce procédé a aussi été utilisé avec profit dans les études sur les produits de scission des ozonides. Voir notamment *E. Briner et D. Franck*, *Helv.* **21**, 1307 (1938).

spécifique de l'aldéhyde formique, car son auteur s'en est servi pour doser ce corps en présence d'aldéhyde acétique. Ce sont les valeurs ainsi obtenues qui ont servi généralement au calcul des rendements énergétiques de formation de l'aldéhyde formique.

La comparaison des résultats fournis par les trois méthodes est de nature à renseigner sur la formation d'autres corps aldéhydiques ou cétoniques. C'est ainsi que, dans la plupart des cas, en utilisant la titration par l'iode, nous avons établi la formation d'iodoforme par la quantité plus grande d'iode consommé, par l'odeur, et même quelquefois par la présence de cristaux de ce corps. Cette réaction atteste en effet que des composés (alcool, aldéhyde, cétone) à molécules renfermant plus d'un atome de carbone ont été engendrés par l'arc.

Dans les opérations qui ont porté sur le méthane, on a constaté la production d'acétylène qui a été dosé avec le réactif de *Lebeau et Damiens* (solution aqueuse d'iode mercurique et d'iodure de potassium). Comme le gaz à analyser circule en forte dépression, on a eu recours à plusieurs prélèvements, selon la technique décrite précédemment¹⁾.

Les grandeurs électriques ont été déterminées de la même manière que dans les recherches antérieures²⁾: l'intensité par un ampèremètre thermique placé près de l'arc; la tension, en basse fréquence, par un voltmètre électrostatique, en haute fréquence, au moyen d'un oscillographe cathodique. Quant au facteur de puissance ($\cos \varphi$), on a admis, en première approximation, pour la fréquence 50 per/sec., la valeur unité, ce qui est justifié par de nombreuses mesures précédentes faites sur des arcs jaillissant dans différents mélanges³⁾; en haute fréquence, les valeurs du $\cos \varphi$ sont établies par la méthode basée sur la mensuration des oscillogrammes intensité-tension⁴⁾.

RÉSULTATS.

Nous donnons, dans les tableaux suivants, quelques-uns des principaux résultats enregistrés, en les groupant d'après le mélange gazeux étudié.

La condition commune à toutes ces mesures est la pression réduite: 40—50 mm. de mercure, à laquelle les opérations ont été faites. Les colonnes successives des tableaux se rapportent au numéro d'ordre de l'essai (N^0); au débit total (D) du gaz en litres/heure, mesuré à la pression ordinaire; à la composition (C) du mélange gazeux en % volumétrique; à l'intensité (I) en milliampères; à la tension (V) en volts aux bornes de l'arc; à la fréquence (f) en per/sec.; à la puissance (P) en watts; à l'énergie consommée (W) en watts/heure; aux quantités d'aldéhyde formées en milli-éq.gr.; ces dernières quantités sont évaluées: colonne (J) par l'iode consommé, colonne (B) par la méthode au bisulfite, colonne (Na) par la méthode au β -naphtol; aux rendements (Rdt) exprimés en gr. d'aldéhyde formique au kwh, l'aldéhyde formique étant déterminé par dosage au β -naphtol. A propos de ces rendements, il convient de noter que, par suite de l'absorption incomplète de l'aldéhyde dans l'eau des absorbeurs —

¹⁾ Voir sur cette analyse: *E. Briner, J. Desbaillets et J.-J. Jacob*, *Helv.* **21**, 1570 (1938).

²⁾ Voir les schémas des connexions et les descriptions dans *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard*, *Helv.* **21**, 115 (1938), dans *B. Siegrist*, thèse Genève 1936 et dans *J. Desbaillets*, thèse Genève 1937.

³⁾ Voir notamment *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard*, loc. cit. et *E. Briner et Ch.-H. Wakker*, *Helv.* **15**, 259 (1932).

⁴⁾ *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard*, loc. cit.; *B. Siegrist*, loc. cit.

ce qu'a montré un contrôle —, les valeurs indiquées sont inférieures de 5 à 10 % aux valeurs réelles.

Tableau I.

Mélange CO—H₂; C exprime les proportions de CO en % en volume.

N ^o	D	C	I	V	f	P	W	J	B	Na	Rdt
15	10-12	62	80	116	10 ⁷	3,7	2,6	0,014	—	0,011	0,10
16	„	„	81	560	50	45	34	0,128	—	0,020	0,01

Les rendements en aldéhyde formique sont faibles. On notera cependant l'amélioration réalisée en passant des basses fréquences aux hautes fréquences. On remarquera, de plus — ce qui a été confirmé par des essais supplémentaires —, la différence entre les résultats de la méthode d'analyse à l'iode et ceux de la méthode au β -naphтол; on conclut de cette comparaison que la majeure partie des composés produits en basse fréquence sont formés de molécules à plus d'un atome de carbone (formation plus abondante d'iodoforme avec la liqueur d'iode).

Tableau II.

Mélange CO—CH₄—H₂; la proportion d'hydrogène dans le mélange est toujours de 15% environ. C exprime la teneur en % de CO dans le reste; la différence représente donc la teneur de CH₄ dans ce reste.

N ^o	D	C	I	V	f	P	W	J	B	Na	Rdt
31	10-12	85	75	113	10 ⁷	2,8	2,8	0,111	0,112	0,098	1,05
26	„	„	80	610	50	48,8	40,5	0,126	0,122	0,080	0,05
30	„	„	80	550	50	44	44	0,153	0,120	0,110	0,07
28	„	15	—	—	10 ⁷	—	3	0,155	0,120	0,098	—
32	„	50	80	114	10 ⁷	3,2	3,2	0,156	0,112	0,135	1,27
33	„	15	78	570	50	44,5	44,5	0,081	0,097	0,108	0,07

Comme on le voit, la présence de méthane donne lieu à une production beaucoup plus importante d'aldéhyde formique. On remarque aussi l'accroissement du rendement lorsqu'on passe des basses fréquences aux fréquences élevées.

On note (tableau III) le grand accroissement du rendement lorsqu'on passe des basses fréquences aux fréquences élevées. Le rendement le plus élevé a été de 16,6 gr. d'aldéhyde formique au kwh., obtenu à la fréquence 10⁷, alors qu'en basse fréquence le rendement est inférieur à 1 gr. au kwh. On remarquera en outre que, d'une façon générale, l'augmentation du débit contribue à augmenter le rendement; cet effet apparaît nettement en comparant les résultats des essais 10 et 11, qui se rapportent aux débits extrêmes et qui ont porté sur le même gaz contenu dans le gazomètre. L'abaissement

de l'intensité, aussi bien en haute fréquence (essais 8 et 9) qu'en basse fréquence (essais 13 et 14) concourt aussi à améliorer le rendement; c'est là d'ailleurs une constatation qui a généralement été relevée dans les recherches précédentes. Cette amélioration résulte en fait de ce que la diminution d'intensité est associée à une diminution de puissance de l'arc. Dans ces mélanges, l'arc a provoqué la formation d'acétylène, qui se trouve à la concentration d'environ 2% dans les gaz.

Tableau III.

Mélange $\text{CH}_4\text{—O}_2$; C représente les proportions de O_2 . Les résultats se rapportent à des mélanges à très grand excès de méthane. Un essai effectué dans un mélange à très fort excès d'oxygène n'a pas donné de proportions appréciables d'aldéhyde.

N°	D	C	I	V	f	P	W	J	B	Na	Rdt
5	5,5	4%	78	151	10 ⁷	2,6	4,7	0,963	0,645	0,710	4,8
6	8,5	„	„	„	10 ⁷	2,6	3,3	0,780	0,555	0,630	5,7
7	10	„	80	585	50	46,8	46,8	0,567	0,473	0,495	0,32
8	12	„	105	159	10 ⁷	3,6	3,0	0,941	0,653	0,762	7,6
9	13	„	60	143	10 ⁷	1,9	1,5	0,825	0,830	0,830	16,6
10	17	„	80	125	10 ⁷	2,3	1,3	0,652	0,487	0,600	13,8
11	5	„	75	149	10 ⁷	2,5	5,0	1,260	0,975	0,945	5,7
12	12	„	80	126	10 ⁷	2,3	1,9	0,937	0,787	—	—
13	10,5	„	105	640	50	67,2	64,1	0,551	0,356	0,497	0,23
14	11	„	70	500	50	35,0	32,4	0,465	0,356	—	0,40

Quelques essais ont été effectués sur les mélanges propane (en grand excès)-oxygène et butane (en grand excès)-oxygène. Avec le mélange propane-oxygène, on a obtenu, en haute fréquence, des rendements de l'ordre de 7 gr. au kwh.; en basse fréquence et principalement pour le mélange butane-oxygène, les dépôts de charbon sont très abondants et empêchent l'arc de fonctionner d'une manière régulière.

Les produits de l'action de l'arc sur ces deux mélanges donnent lieu, avec la liqueur d'iode, à la production de beaucoup d'iodoforme.

Remarque générale. — Bien que fortement augmenté par le travail sous pression réduite (qui permet d'éviter le charbonnement) et en haute fréquence, le rendement de production de l'aldéhyde formique au moyen de l'arc n'est cependant pas tel qu'il puisse présenter un intérêt industriel. En effet, les procédés de fabrication actuellement utilisés pour l'aldéhyde formique sont basés sur une oxydation catalytique de l'alcool méthylique. Cette opération s'accomplit avec des rendements de près de 90% et l'alcool méthylique qui est retiré du bois ou fabriqué avec d'excellents rendements à partir du mélange CO—H_2 est devenu un gros produit, de prix de revient relativement bas.

RÉSUMÉ.

Comme dans les autres synthèses opérées au moyen de l'arc électrique, l'utilisation du courant à haute fréquence (10^7 per/sec.) contribue à améliorer très fortement les rendements énergétiques de production de l'aldéhyde formique.

La circulation des mélanges gazeux sous pression réduite, associée à l'accroissement de fréquence, permet d'éviter les dépôts de charbon qui, à la pression et à la fréquence ordinaires, mettent rapidement les électrodes en court-circuit.

On a étudié les mélanges oxyde de carbone-hydrogène, oxyde de carbone-méthane-hydrogène, méthane-oxygène, butane-oxygène et propane-oxygène. Les rendements énergétiques les plus élevés (dans les meilleures conditions 16,6 gr. d'aldéhyde formique au kwh.) ont été obtenus en faisant jaillir l'arc dans un mélange méthane-oxygène à haute teneur en méthane, circulant à pression réduite (de 40 à 50 mm. Hg) sur l'arc alimenté par du courant à la fréquence 10^7 .

À côté de l'aldéhyde formique, il se forme d'autres composés (alcools, aldéhydes, cétones) à plus d'un atome de carbone par molécule; dans le cas des mélanges renfermant du méthane, on a enregistré la production d'acétylène, qui se trouve à des concentrations de 2% environ dans les gaz ayant passé sur l'arc.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

Mai 1940.

97. Die Elektrosynthese des Di-cyclohexyls

von Fr. Fichter und Athanas Petrovitch¹⁾.

(7. V. 40.)

Nachdem in Gemeinschaft mit *Walter Siegrist*²⁾ gezeigt worden war, dass Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure) bei der Elektrolyse in saurer Lösung etwas Di-cyclohexyl bildet, lag es uns daran, den Verlauf dieser Synthese günstiger zu gestalten. Die Schwierigkeit liegt hier darin, dass das Zwischenprodukt, das Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd, besonders leicht hydrolysiert wird³⁾, wodurch Hexahydrobenzo-persäure entsteht, die ihrerseits unter Kohlendioxydabspaltung Cyclohexanol gibt; das letztere macht darum, zusammen mit den aus ihm entstandenen weiteren Verbin-

¹⁾ Auszug aus dem 1. Teil der Diss. von *Athanas Petrovitch*, Basel 1940.

²⁾ Helv. **15**, 706 (1932).

³⁾ Helv. **15**, 1304 (1932).