

RÉSUMÉ.

L'hydrogénation de la β -ionone, en solution alcoolique, au contact du nickel de *Raney*, à 20° et à la pression atmosphérique donne, lorsqu'on limite l'absorption d'hydrogène à une molécule, un mélange de dihydro- β -ionone et de cis-dihydro-ionone. Celle-ci est le stéréoisomère de la dihydro-ionone préparée par *Prelog* et *Frick* par la condensation du trans-dihydro-cyclo-citral et de l'acétone. Lorsqu'on poursuit l'hydrogénation, on obtient aisément un mélange de dihydro- β -ionone et de cis-tétrahydro-ionone. L'étude de l'hydrogénation de la β -ionone donne des résultats analogues, qui feront l'objet d'une prochaine communication.

Laboratoires de recherches de *L. Givaudan & Cie., S.A.*,
Vernier-Genève.

30. Recherches sur la réduction électrolytique de la nitroguanidine en aminoguanidine et de la nitro-urée en semicarbazide; influence de la nature de la cathode

par **V. Ch. Spreter** et **E. Briner**.

(20 XII 48)

Nous avons entrepris ces recherches en raison de l'intérêt que présente l'aminoguanidine comme point de départ de la fabrication de certains explosifs¹⁾, tels que le tétrazène²⁾, et de diverses matières colorantes azoïques³⁾. Nous leur avons adjoint, à titre de comparaison, des séries d'essais similaires relatifs à l'obtention par voie électrochimique de la semicarbazide à partir de la nitro-urée, question qui a déjà fait l'objet d'une étude dans ce laboratoire⁴⁾.

A propos de la réduction électrolytique de la nitroguanidine en aminoguanidine, citons un brevet déjà ancien⁵⁾ préconisant l'emploi d'une cathode d'étain, ou d'une cathode inattaquable, en présence de sels d'étain. On opère l'électrolyse sur une suspension de nitroguanidine dans de l'acide sulfurique très dilué, l'acidité ayant été reconnue comme une condition défavorable, à l'inverse de ce qui a lieu généralement dans la réduction des

¹⁾ Nous tenons à remercier bien sincèrement *M. P. De Wilde*, administrateur de la Société des explosifs de Gamsen, de nous avoir signalé l'intérêt d'une telle étude et d'avoir bien voulu mettre à notre disposition les quantités de nitroguanidine dont nous avions besoin.

²⁾ *Stettbacher*, Schw. Ch. Z. **65**, 99 (1941).

³⁾ *Shreve et Carter*, Ind. Eng. Ch. **36**, 426 (1944).

⁴⁾ *E. Briner et H. Höfer*, Helv. **26**, 913 (1943).

⁵⁾ Maison *Boehringer & Söhne*, D.R.P. 167637 et C. **1066**, I, (1906); à ce sujet, voir également: D.R.P. 121899, 121900, 121835, 122046 (1900), 116942 (1899), 123813, 127815 (1901), 131404; B.P. 15750 (1915).

dérivés nitro-aromatiques qui exigent un milieu très acide pour obtenir l'amine correspondante. La température doit être relativement basse (8 à 10°). Une méthode de préparation plus récente est indiquée par *Shreve et Carter*¹⁾; ces auteurs utilisent une cathode de mercure, le catholyte étant de l'acide sulfurique à 8%. Ils constatent que le rendement chimique diminue rapidement si la température s'élève; il devient très faible dès qu'on dépasse 25°. Quant au rendement du courant, il atteint un maximum vers 15—16°, température à laquelle il est de l'ordre de 50 à 60%; les auteurs signalent encore la façon commode d'isoler l'aminoguanidine sous forme d'hydrogénocarbonate en mettant à profit la faible solubilité de ce sel.

Quant à la nitro-urée, sa réduction électrolytique a été étudiée par de nombreux auteurs, notamment par *Baker*²⁾ qui utilise une cathode d'étain spongieux et de l'acide sulfurique à 10% comme catholyte; le rendement chimique atteint 74%. *Bircher, Ingersoll et Armendt*³⁾ ont étudié systématiquement l'influence des électrodes (Cu, Ni, Pb, Hg), les rendements les meilleurs étant obtenus avec le mercure. *Holroyd*⁴⁾ a travaillé avec une électrode de zinc en milieu tamponné; le rendement chimique atteint 60%, alors qu'avec le platine le rendement chimique tombe à 34%. Dans les essais faits dans ce laboratoire⁵⁾ les rendements obtenus avec le platine poli comme cathode dépassent ceux enregistrés avec une cathode de platine platiné, ce qui est en rapport avec le potentiel cathodique plus élevé de la première de ces électrodes. En superposant un courant alternatif d'intensité suffisante au courant continu, on a noté un abaissement du potentiel cathodique accompagné d'une forte diminution, voire même d'une annulation du rendement du courant.

De ce bref aperçu bibliographique⁵⁾ résulte déjà qu'il y a une différence dans le comportement à l'égard de la réduction électrolytique de ces deux combinaisons, l'aminoguanidine et la nitro-urée, dont la constitution chimique est cependant assez semblable. Nos recherches ont mis en évidence encore d'autres différences qui seront relevées plus loin.

En vue de l'étude systématique que nous nous proposons de faire, nous avons eu recours à un type d'électrolyseur construit et aménagé de façon à permettre de recueillir l'hydrogène dégagé, c'est-à-dire non absorbé par la réduction, et de procéder commodément aux mesures électriques, tout spécialement à celles du potentiel cathodique. D'autre part, l'analyse par des méthodes volumétriques appropriées, de l'aminoguanidine et de la semicarbazide formées, nous ont fourni les données nécessaires au calcul du rendement chimique et du rendement du courant. On trouvera dans la partie expérimentale une description sommaire⁶⁾ de l'appareillage et des méthodes de travail utilisés. Nous croyons cependant devoir donner ici quelques indications sur la portée et la signification des potentiels cathodiques tels que nous les avons mesurés; car ces valeurs, qui n'ont pas toujours été déter-

1) *Shreve et Carter*, Ind. Eng. Ch. **36**, 423 (1944).

2) *Baker*, R. **31**, 25 (1912).

3) *Bircher, Ingersoll et Armendt*, Am. Soc. **47**, 391 (1925).

4) *Holroyd*, Soc. **79**, 1326 (1901).

5) Pour une bibliographie plus complète dans ce domaine Cf. *F. Fichter*, Organische Elektrochemie (1942).

6) Pour plus de détails concernant cette recherche, voir *V. Ch. Spreter*, thèse N° 1116, Genève 1948.

minées dans les recherches citées plus haut, revêtent une grande importance pour la connaissance du mécanisme de la réduction et spécialement du rôle joué par le métal de la cathode.

Le potentiel cathodique et ses variations.

Lorsqu'un métal a été choisi comme cathode, on doit tout d'abord tracer pour celui-ci la courbe représentant la variation du potentiel cathodique (ϵ) (porté en abscisse) en fonction de l'intensité du courant (I) (portée en ordonnée) ou, ce qui revient au même, en fonction de la *densité de courant* (Dc) = I/S. D'une manière générale, on constate tout d'abord une rapide augmentation de (ϵ) pour une très petite augmentation de (I), puis à partir d'une certaine valeur de (ϵ), dite *potentiel de décharge*, la courbe présente une cassure et devient rapidement ascendante; (ϵ) n'augmente plus que très lentement avec (I); la courbe revêt une allure logarithmique. Dans la première partie de la courbe, l'électrode subit une *polarisation*, l'hydrogène s'accumule à sa surface et crée une force contre-électromotrice ainsi qu'une pellicule gazeuse augmentant la résistance; ces deux facteurs contribuent à s'opposer au passage du courant. Puis, à partir de la cassure, et dans la partie ascendante de la courbe, le gaz se dégage librement. Les caractéristiques de la courbe varient notamment avec la nature des électrodes.

Si on utilise une cathode de platine platiné, on constate que l'hydrogène est libéré à un potentiel correspondant à peu près au potentiel réversible d'hydrogène, mais ce n'est pas le cas des autres métaux; pour ceux-ci le *potentiel de décharge* est plus négatif. On appelle *surtension* la différence entre le potentiel réel pour lequel le gaz se dégage et la valeur du potentiel réversible. On trouve dans les ouvrages des tables de la surtension cathodique ainsi que des interprétations du mécanisme de cette surtension. Voici, selon *Caspari*, les valeurs des surtensions pour différents métaux dans H_2SO_4 1-n.

Pt plat.	Pt	Au	Ag	Cu	Ni	Pd	Cd	Sn	Pb	Hg
0,005	0,09	0,02	0,15	0,23	0,21	0,46	0,48	0,53	0,64	0,78

Si maintenant on ajoute au catholyte un *dépolarisant*, c'est-à-dire un corps qui diminue la polarisation en fixant l'hydrogène libéré par l'électrolyse, la courbe ϵ/Dc se trouve décalée vers des valeurs plus positives, le potentiel cathodique se trouve donc abaissé en valeur absolue. Du point de vue thermodynamique, toute variation du potentiel correspond à une variation de l'énergie libre des processus électrochimiques intervenant à l'électrode. Alors que la courbe ϵ/Dc sans dépolarisant revêt une allure logarithmique, celle avec dépolarisant présente souvent un palier pour une certaine densité de courant appelée *densité limite*; au delà de cette valeur, le rendement du courant devient mauvais car il se dégage de l'hydrogène du compartiment cathodique. A ce dégagement d'hydrogène correspond une polarisation de l'électrode, et la courbe ϵ/Dc «avec dépolarisant» tend à se rapprocher de la courbe «sans dépolarisant» pour des valeurs croissantes de la densité de courant. On peut donc prévoir que l'on aura avantage à choisir pour une électro-réduction la cathode présentant la *densité limite* la plus élevée. Les résultats donnés plus loin confirment cette prévision.

Mise à part la nature de l'électrode, d'autres facteurs influent sur la courbe ϵ/Dc , entre autres la solubilité ou la concentration du dépolarisant. Ainsi, toutes conditions égales, la nitro-urée, plus soluble que la nitroguanidine permet de plus fortes densités de courant. Pour une électrode de cuivre par exemple, la densité limite correspondant à la nitroguanidine est de 3—4 A/dm², pour la nitro-urée de 15—16 A/dm². La courbe ϵ/Dc pour la nitro-urée se trouve être décalée vers des valeurs plus positives par rapport à la courbe ϵ/Dc se rapportant à la nitroguanidine.

En outre, comme nous l'avons constaté d'une manière générale, l'agitation de la solution diminue la polarisation.

On trouvera dans la partie expérimentale un graphique contenant les courbes tracées avec et sans dépolarisant (voir fig. 4).

Potentiel naturel, potentiel d'oxyde et réduction chimique.

Il y a lieu de signaler ici que lorsqu'on plonge une lame métallique dans une solution contenant des ions, elle s'y dissoudra ou restera inattaquée, suivant les conditions, mais elle prendra toujours un certain potentiel. Cette valeur a été parfois désignée, notamment par Muller¹⁾ du nom de *potentiel naturel*. Ce potentiel diffère d'un métal à l'autre; il varie avec le p_H et la température de la solution. Il semble que jusqu'à présent peu d'importance ait été accordée à la mesure de ce potentiel, probablement par le fait qu'il n'est pas rigoureusement reproductible.

L'adjonction d'un dépolarisant nitré modifie sensiblement la valeur du *potentiel naturel* de la plupart des métaux, dans le sens d'une diminution en valeur absolue du potentiel négatif; autrement dit, le *potentiel naturel* tend à se rapprocher des valeurs correspondant aux métaux nobles. Le sens de ce déplacement est d'ailleurs justifié par l'augmentation de l'énergie libre du système lorsqu'on ajoute du dépolarisant. Voici par exemple les valeurs du *potentiel naturel* telles que nous les avons mesurées pour cinq métaux en solution d'acide sulfurique 5%, avant et après adjonction de nitroguanidine (N. G.) en concentration correspondant à la saturation.

	pot. nat.	+ N.G.
Nickel	+ 0,14	+ 0,24
Aluminium	- 0,12	0,00
Plomb	- 0,24	- 0,16
Étain	- 0,26	- 0,20
Zinc	- 0,73	- 0,71

Ce déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives peut s'expliquer par la formation d'oxyde à la surface de l'électrode en contact avec le dépolarisant. C'est ainsi que nous avons pu faire l'observation que voici: une lame d'étain polie reste parfaitement inaltérée quand on la plonge dans une solution d'acide sulfurique dilué; or, dès que l'on ajoute à la solution un dépolarisant nitré, on assiste à un dégagement d'hydrogène et la lame d'étain se recouvre rapidement d'un dépôt noir, peu adhérent, d'oxyde stanneux, tandis que le dépolarisant se trouve réduit. On constate également la présence d'ions stanneux en solution. Des phénomènes semblables ont été observés en opérant avec une lame de plomb dans l'acide chlorhydrique. On a pu mesurer pour plusieurs métaux la valeur de leur

¹⁾ Muller, Z. anorg. Ch. **26**, 1 (1901).

*potentiel d'oxyde*¹⁾, celui-ci est toujours plus positif que le *potentiel naturel* pris dans les mêmes conditions. Dans le cas de l'étain, ces deux valeurs sont respectivement de $-0,20$ V et $-0,26$ V²⁾. De nos recherches, il ressort que lorsqu'un métal est utilisé comme agent de réduction chimique d'un nitro-composé, il commence par subir une oxydation; ainsi certaines parties de sa surface peuvent se trouver à un potentiel plus élevé que le potentiel naturel. Il existera donc des différences locales de potentiel entre les parties oxydées et celles qui ne le sont pas; ces dernières auront tendance à se dissoudre, tandis que l'hydrogène se dégagera sur les parties oxydées. Bien des phénomènes de corrosion s'expliquent d'une manière analogue par la formation de piles locales. L'hydrogène dégagé par ce processus peut être partiellement consommé par le dépolarisant.

Ce mécanisme de la réduction chimique permet d'expliquer le fait qu'un métal comme le cuivre, ne dégageant pas d'hydrogène au contact d'un acide en raison de son potentiel trop élevé, puisse néanmoins être utilisé pour réduire un nitro-dérivé.

Mécanisme de l'électro-réduction.

Quel devient le rôle d'un métal lorsque, en présence de dépolarisant, il n'est plus utilisé comme agent de réduction, mais comme cathode, c'est-à-dire lorsqu'il est polarisé négativement par rapport à une anode plongée dans le même électrolyte? Ce rôle est très controversé.

Pour certains auteurs, notamment pour *Haber*³⁾, le métal cathodique n'intervient que par le potentiel qu'il prend lorsqu'il est polarisé, l'énergie de réduction étant fonction de ce potentiel. Ce potentiel serait lui-même fonction de la pression ou de la concentration à laquelle se dégage l'hydrogène. Cependant si les cathodes à forte surtension sont caractérisées par un grand pouvoir réducteur, faut-il conclure avec *Haber* que l'attaque d'une électrode ne modifie pas les conditions dans un sens favorable à la réduction?

Contrairement à cette théorie, *Elbs*⁴⁾ ainsi que *Chilesotti*⁵⁾ envisagent une réduction directe par le métal. Les ions libérés par action chimique du dépolarisant sont déchargés sur la cathode par le courant; une partie des atomes ainsi formés reste sur la cathode sous forme de dépôt, tandis que l'autre réagit à son tour avec le dépolarisant.

Il existe en faveur de cette théorie de solides arguments: l'expérience montre que si un métal réduit chimiquement un dépolarisant,

¹⁾ La notion de potentiel d'oxyde a été développée par plusieurs auteurs, notamment *Glasstone* dans son ouvrage: *Electrolytic Oxidation and Reduction*, p. 26 (édit. 1935).

²⁾ A noter que le potentiel d'une lame d'étain oxydée anodiquement est également de $-0,20$ V.

³⁾ *F. Haber*, *Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie*. Chap. IV, p. 105—160 (1910).

⁴⁾ *Elbs* (cité par *Russ*), *Z. phys. Ch.* **44**, 641 (1903) et *Elbs* (cité par *Löb* et *Moore*), *Z. phys. Ch.* **47**, 418 (1903).

⁵⁾ *Chilesotti*, *Z. El. Ch.* **7**, 768 (1901).

ce même métal pourra être utilisé comme cathode avec succès¹). A ce propos, nous avons observé que la nitroguanidine, qui peut être réduite en aminoguanidine par l'étain avec un rendement chimique de 75—80% en fin de réaction, donne le même rendement, si l'étain est utilisé comme cathode. Signalons d'emblée que la présence d'ions stanneux en solution est indispensable et qu'une cathode d'étain qui ne serait pas «attaquée» par le dépolarisant (on y parvient en prenant certaines précautions qui seront indiquées plus loin) ne donnerait que de fort médiocres résultats.

D'autre part, si l'on utilise une électrode inattaquable, comme le platine, pour la réduction de la nitroguanidine, l'hydrogène libéré sur la cathode se dégage comme tel, sans qu'il se produise une réduction. Mais si l'on ajoute à l'électrolyte un métal (Ni, Cu, Pb, Sn, Zn) finement divisé ou sous forme d'un de ses sels, on obtient le même effet que si l'électrode était constituée par une lame d'un de ces métaux. Dans ces conditions, il est indéniable que le métal prend part à la réaction; comme il est constamment régénéré à la cathode, on pourra ainsi réduire de grandes quantités de dépolarisant avec fort peu de métal²).

Le principal argument de *Haber* contre cette théorie de la réduction directe par le métal est le suivant: «Lorsque le courant tend à décharger des ions et à les déposer sur une cathode, il est impossible que simultanément cette cathode émette des ions en réduisant chimiquement un dépolarisant. Cela est incompatible avec l'existence d'un potentiel défini à la surface de l'électrode.»

De cette proposition, il ressort que *Haber* a lié deux phénomènes qui doivent pourtant être envisagés d'une manière distincte. En effet, si l'énergie libre de réduction le permet, comme c'est souvent le cas, la formation d'ions métalliques due à cette réaction peut se produire concurremment et indépendamment du processus de dépôt. Notre étude nous a conduit à admettre que si un dépolarisant réagit chimiquement avec le métal d'une électrode (selon le mécanisme exposé plus haut), cette réaction se produira aussi lorsque cette électrode se trouve sous tension, ce qui entraîne une dissolution du métal et la formation d'ions en solution. Ces ions ne tarderont pas à se décharger sur l'électrode sous forme d'atomes, probablement très réactifs, qui seront facilement oxydés par le dépolarisant, le métal passant à l'état d'ions par dissolution de l'oxyde formé. Ce cycle ne cessera que lorsque tout le dépolarisant aura été réduit. Dès ce moment le métal s'accumulera à la cathode, généralement sous forme de mousse, ainsi que nous le verrons plus loin à propos de l'électrolyse de la nitroguanidine avec cathode d'étain.

¹) *Büchner* (discussion), *Z. El. Ch.* **33**, 643 (1903).

²) Les procédés de réduction déjà anciens auxquels il a été fait allusion (brevets *Bohringer*) mettaient à profit ce processus; mais leurs auteurs n'en avaient alors pas donné l'explication.

En conclusion, d'après ce que nous croyons pouvoir déduire de nos recherches, les deux mécanismes, l'un purement chimique, l'autre purement électrolytique, de l'électro-réduction ne s'excluent pas, mais se produisent simultanément lorsque les conditions énergétiques le permettent¹⁾.

D'autre part, nous avons pu établir dans le cas de la réduction de la nitroguanidine en aminoguanidine, l'existence d'un stade intermédiaire qui est la *nitrosoguanidine*.

Partie expérimentale.

Appareillage et méthodes de travail.

a) La cellule.

La cellule proprement dite, constituée par deux anneaux de verre de 7 cm de diamètre à parois épaisses séparés par un diaphragme de *cellophane*, comportait les accessoires suivants:

a) Anode. c) Cathode. e) Plaque d'ébonite. p) Plaque d'aluminium. d) Diaphragme. k) Joints en caoutchouc. v) Bouchons de vidange. g) Agitateur. t) Thermomètre. s) Capillaire. h) Raccord reliant le compartiment cathodique à la burette où l'on recueille l'hydrogène.

(La fig. 1 est une coupe longitudinale, la fig. 2 une coupe transversale, côté cathode).

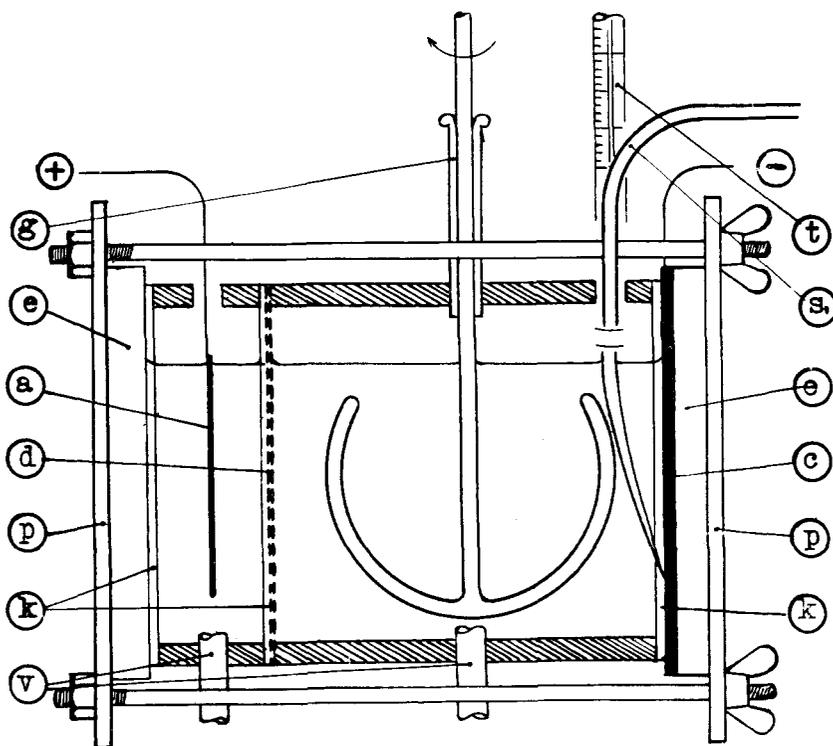


Fig. 1.

¹⁾ Nous avons relevé dans un mémoire récent dû à A. Frumkin (*Faraday Soc.*, Disc. 1, 57, 1947) des conclusions semblables à celles que nous avons déduites de nos recherches.

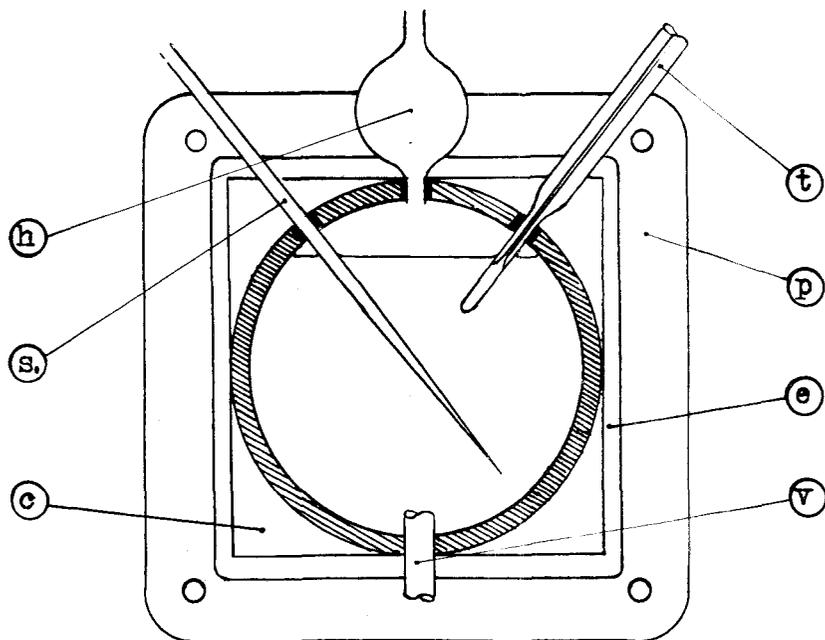


Fig. 2.

b) *Circuits électriques.* (Fig. 3.)

Circuit d'alimentation: E_1 : Batterie d'accumulateur. A: Ampèremètre. V: Voltmètre. r et R: Résistances variables.

Circuit de mesure du potentiel cathodique isolé: B: Electrode au calomel. S_1 et S_2 : Syphons. E_2 : Accumulateur. R_1 et R_2 : Résistances en potentiomètre. V: Millivoltmètre. A: Milliampèremètre comme instrument de zéro.

c) *Mesure de la quantité d'hydrogène dégagé.*

W: Robinet à trois voies faisant communiquer le compartiment cathodique, soit avec la burette, soit avec l'extérieur. Pour vérifier l'étanchéité du compartiment cathodique, on fait passer dans la cuve, pendant un temps donné, un courant d'intensité connue. Le volume d'hydrogène recueilli dans la burette doit correspondre à la loi de *Faraday*.

*Dosage de la semicarbazide et de l'aminoguanidine.*d) *Analyse des produits de la réduction.*

La *nitro-urée* se réduit en *semicarbazide*. Il existe une excellente méthode de dosage volumétrique de ce corps, due à *Maselli*¹⁾. Nous avons appliqué cette méthode avec un égal succès à l'*aminoguanidine*, produit de réduction de la *nitroguanidine*. La *semicarbazide* et l'*aminoguanidine*, en tant qu'hydrazines substituées, peuvent réduire en milieu acide une solution titrée d'iodate de potassium. L'iode formé est chassé par ébullition, puis on libère par du KI l'iode du KIO_3 qui n'a pas réagi. Cet iode est ensuite dosé au thiosulfate; on en déduit la part du KIO_3 qui a réagi avec l'aminoguanidine. Comme le montre l'équation de la réaction, 4 mol. de KIO_3 correspondent à 5 mol. de semicarbazide ou d'amino-

¹⁾ *Maselli*, G. **35**, 271 (1904).

guanidine. Cette méthode de dosage est très rapide et peut s'effectuer sur une prise de 1 cm³, elle nous a permis de suivre la formation des produits de réduction au cours de l'électrolyse.

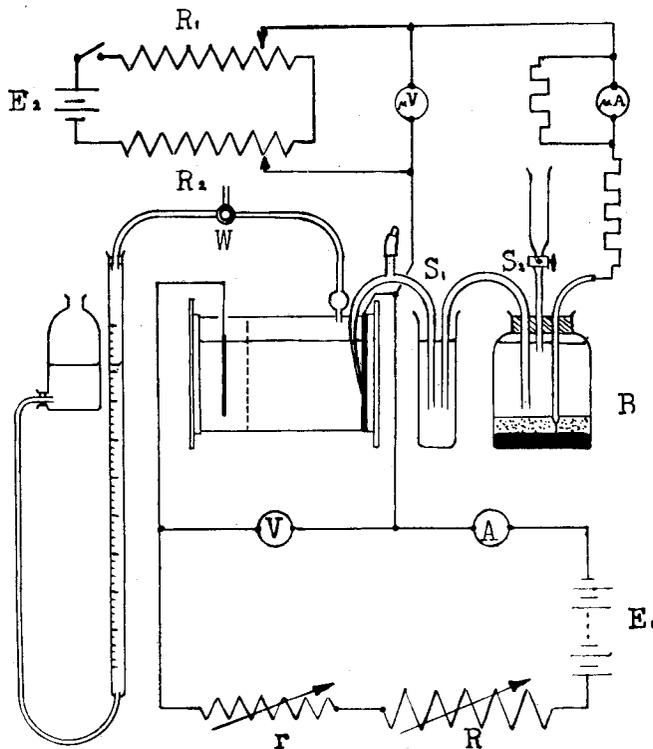


Fig. 3.

Dosage de la guanidine. La guanidine accompagne toujours l'aminoguanidine dans les produits de réduction de la nitroguanidine. Ce corps se forme, comme cela sera exposé plus loin (v. résultats e)), par décomposition thermique de la nitroso-guanidine qui est un stade intermédiaire de la réduction de la nitroguanidine en aminoguanidine. La guanidine peut se doser gravimétriquement comme picrate¹⁾. L'aminoguanidine ne gêne pas, son picrate étant plus soluble.

Résultats.

Il y a lieu de distinguer d'emblée entre deux types de cathodes: les « inattaquables », constituées par une lame de métal noble (Pt, Pd, Au, etc.) ou par du carbone (graphite, charbon de cornue), et les cathodes « attaquables » (la plupart des autres métaux). Pour ces dernières, on constate en fin d'électrolyse une altération plus ou moins marquée de leur surface, due au fait que le métal a participé chimiquement à la réaction. Ce n'est pas le cas des électrodes « inattaquables » où seul intervient l'hydrogène en tant qu'agent de réduction. En

¹⁾ Vozarik, Z. Angew. Ch. 1902, 670.

réalisant certaines conditions, on peut néanmoins utiliser les cathodes du second type se comportant selon le mode «inattaquable».

a) *Cathodes attaquables.* A titre d'exemple, nous exposerons l'essentiel de nos observations et de nos mesures faites au cours des électrolyses avec cathode d'étain. L'électrolyse est conduite de la manière suivante:

On introduit 1 g de nitroguanidine dans le compartiment cathodique, contenant 230 cm³ d'ac. sulfurique 5%. Toute la cellule étant plongée dans de l'eau glacée, on attend que la température atteigne 10°; on s'efforcera de maintenir cette température pendant toute l'électrolyse. La suspension de nitroguanidine peut, si besoin est, être vigoureusement agitée.

Cathode d'étain. — Cette électrode est remarquable à plus d'un point de vue; outre qu'elle donne le meilleur rendement en aminoguanidine que nous ayons observé, elle nous a permis de mettre en évidence le rôle purement chimique joué par le métal constituant la cathode. On peut discerner pour l'électrode d'étain les deux modes de réduction bien distincts dont il a été question plus haut, soit le mode «*attaquable*», dans lequel la présence d'ions Sn⁺⁺ en solution est indispensable, soit le mode «*inattaquable*» dans lequel le métal ne participe pas à la réaction.

Le mode «*inattaquable*» s'obtient en prenant certaines précautions: on polit soigneusement la cathode et on introduit le dépolarisant après avoir mis l'électrolyse en train; le dégagement d'hydrogène empêche l'attaque (oxydation) de l'électrode. En fin de réaction, l'électrode n'a subi aucune transformation.

Le mode «*attaquable*» s'obtient soit en laissant le dépolarisant agir chimiquement durant quelques minutes (sans courant), soit en ajoutant un peu de chlorure stanneux (1 g suffit). En fin de réaction, l'électrode est recouverte de mousse d'étain et il n'y a pas d'ions Sn⁺⁺ en solution.

Le tracé des courbes ϵ/Dc met en évidence d'une manière extrêmement nette ces deux modes de réduction, suivant qu'il y a ou qu'il n'y a pas d'ions Sn⁺⁺ en solution (voir fig. 4). Si des ions sont présents, on voit que le potentiel n'augmente que très lentement avec Dc; avec une agitation suffisamment rapide, on peut atteindre des densités de courant très élevées sans que la courbe s'infléchisse, c'est-à-dire sans présenter le phénomène de la polarisation.

Comment interpréter cet abaissement du potentiel cathodique lorsqu'on travaille suivant le mode «*attaquable*»? Tout simplement par le fait que le courant est intégralement utilisé à déposer l'étain mis en solution par l'attaque du dépolarisant. Nous avons donc affaire à un potentiel de décharge, or ce potentiel a, pour de nombreux métaux, même valeur que le potentiel statique. L'expérience montre que l'on peut déposer de l'étain sous de fortes densités de courant sans décharge concomitante d'hydrogène et par conséquent sans polarisation, à condition d'avoir une agitation suffisamment rapide pour compenser l'appauvrissement en ions au voisinage de l'électrode. Aux fortes densités de courant, l'agitation a la double mission de maintenir constante la concentration en dépolarisant et en ions Sn⁺⁺.

La présence ou l'absence d'ions en solution se fait sentir aussi sur la courbe représentant l'absorption de l'hydrogène ou plus exactement l'utilisation du courant en fonction de Dc. Les deux courbes de la fig. 5 en sont l'illustration.

L'électrode d'étain en présence d'ions Sn⁺⁺ est donc tout indiquée pour la réduction de la nitroguanidine ou de la nitro-urée puisqu'elle permet de travailler à des densités de courant extrêmement élevées avec un excellent rendement du courant. Pratiquement on devra se contenter de 15—20 A/dm², car au-dessus il devient difficile de maintenir une température inférieure à 10° dans la cellule. Dans ces conditions, nous avons obtenu des rdt chim. de 75—80% en aminoguanidine et de 70% en semicarbazide. Si l'on travaille selon le mode «inattaquable» les rendements chimiques sont beaucoup moins bons.

Cathode de plomb. — L'analogie des propriétés physiques et chimiques entre l'étain et le plomb se traduit par une similitude des courbes ϵ/Dc . Pour être utilisée comme cathode, une lame de plomb doit au préalable subir une oxydation superficielle. La courbe ϵ/Dc en présence de dépolarisant ressemble beaucoup à celle de l'étain selon le mode «attaquable» bien que l'on ne puisse atteindre d'aussi hautes valeurs de Dc . L'électrode de plomb oxydé donne un rdt chim. de 70% en aminoguanidine.

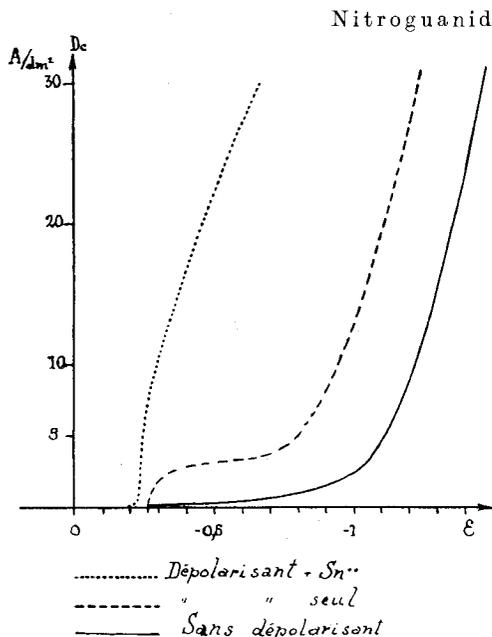


Fig. 4.

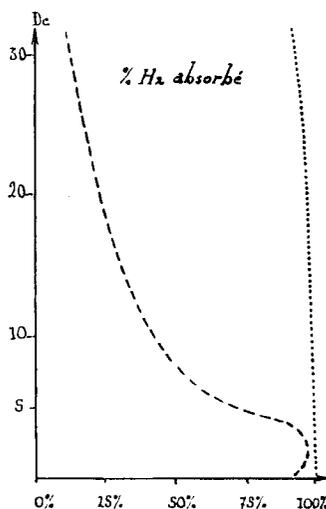


Fig. 5.

Cathode de nickel. — Cette électrode présente une courbe ϵ/Dc trop peu négative pour être utilisée pratiquement. En présence de dépolarisant le potentiel est légèrement abaissé. Avec l'électrode de nickel, l'absorption de l'hydrogène est très mauvaise, même aux faibles densités de courant. Ce dernier facteur est préjudiciable à un bon rendement en aminoguanidine; car l'électrolyse progressant lentement, permet l'accumulation de la nitroguanidine (la solution devient jaune) et l'on sait combien cette substance est destructible.

Le nickel semble favoriser la formation des stades intermédiaires par une action réductrice ménagée; avec une cathode de nickel, Pierron¹⁾ a pu préparer les hydroxylamines des nitro-dérivés gras en travaillant à basse température (15°) et à faible densité de courant (0,4—0,7 A/dm²).

Electrode de cadmium et de thallium. — Ces deux métaux ne se trouvent pas en feuilles, nous les avons déposés cathodiquement sur l'électrode de platine, à partir de leurs sels. Ils présentent des courbes ϵ/Dc sans dépolarisant presque superposables. En présence de nitroguanidine, dans les conditions habituelles, le cadmium peut être utilisé jusqu'à des densités de 7—8 A/dm² avec une bonne absorption de l'hydrogène. Si l'on ne dépasse pas cette valeur, le potentiel cathodique se maintient comme pour l'étain à une valeur proche du potentiel de dépôt (–0,48 V); ce qui laisse présumer un processus de dissolution et dépôt analogue à celui de l'étain.

Rdt chim. en aminoguanidine: 31%.

Rdt chim. en semicarbazide: 42%.

¹⁾ Pierron, Bl. 21, 780 (1899).

Le thallium présente beaucoup d'analogie avec l'étain; il permet aussi de fortes densités de courant (14—15 A/dm²). Le potentiel cathodique, en présence de dépolarisant se maintient également à la valeur du potentiel de dépôt (−0,56 V). Malheureusement cette bonne absorption ne va pas de pair avec un bon rendement en aminoguanidine. Dans les conditions habituelles nous avons obtenu 25% d'aminoguanidine et 75% de guanidine. Cela est peut-être dû à une action réductrice trop énergétique; on utilise en effet avec succès le thallium dans les hydrogénations difficiles.

Cathode de zinc. — En présence de dépolarisant, le potentiel cathodique se maintient à environ −0,75 V, quelque soit la valeur de *De*. Ce potentiel est également celui qui prend le zinc sans courant, en présence de dépolarisant (réduction chimique); il subit dans ces conditions une attaque rapide avec dégagement d'hydrogène.

Rdt chim. en aminoguanidine: 55%.

Cathode de cuivre. — Utilisée dans de bonnes conditions, cette électrode donne un rendement chimique de 63% en aminoguanidine, mais la densité de courant utilisable (*De* lim.) est faible: 3—4 A/dm², au delà de cette valeur le rendement du courant diminue rapidement. Avec la nitro-urée la densité de courant peut être notablement plus élevée.

Cathode de mercure. — Pour employer ce métal comme électrode, il est nécessaire de modifier légèrement l'agencement de l'appareil: le mercure remplissant le fond du compartiment cathodique, on amène le courant par un fil de platine traversant le bouchon du trou de vidange. L'extrémité effilée du syphon servant à la mesure du potentiel est amenée en contact avec la surface du métal.

Rdt chim. en aminoguanidine: 41%.

Rdt chim. en semicarbazide: 69%.

Dans le cas de la nitro-urée, on admet que ce corps est particulièrement sensible à la surtension élevée du mercure.

b) *Influence de l'agitation.* Nous pensons que l'agitation du catholyte devait nécessairement être favorable à une bonne utilisation du courant, en maintenant constante la concentration en dépolarisant au voisinage de la cathode, or l'étude de ce facteur nous a amenés à une curieuse constatation qui ne semble avoir encore été faite par aucun auteur: *aux faibles densités de courant l'agitation diminue ou annihile le pouvoir réducteur de certaines cathodes*, bien que la courbe ϵ/De se trouve fortement décalée vers des valeurs plus positives (abaissement du potentiel). Aux densités de courant élevées, l'agitation semble au contraire favorable.

Pour le cuivre et plus spécialement pour le mercure (voir fig. 6), nous avons observé que le pourcentage d'hydrogène absorbé (en abscisse) était plus élevé lorsque la solution du dépolarisant n'est pas agitée; dans le cas contraire le rendement du courant tend vers zéro pour des valeurs décroissantes de la densité de courant.

Il est hasardeux d'émettre une théorie au sujet des anomalies provoquées par l'agitation sur l'absorption de l'hydrogène. Ces anomalies ont aussi été remarquées lors de l'hydrogénation de la pyridine en pipéridine¹⁾ au moyen d'une électrode de plomb; donc dans une réaction où seul l'hydrogène intervient, ce qui laisse à penser que l'agitation diminue le pouvoir réducteur de l'hydrogène. Mais comme, d'autre part, l'agitation est favorable au maintien de la concentration en dépolarisant au voisinage de la cathode, on se trouve en présence de deux actions antagonistes. L'agitation étant moins nécessaire aux faibles densités de courant ou lorsqu'on est en présence de dépolarisants assez solubles, il est logique que son action défavorable sur l'absorption prédomine.

Suivant la conception que l'on a de la surtension, on peut supposer que l'agitation favorise la réunion des atomes en molécules qui, elles, ne sont plus réductrices. On peut supposer aussi que l'agitation empêche l'accumulation de l'hydrogène sur ou dans la cathode, ce qui abaisse le potentiel et par là l'énergie de réduction.

c) *Électrode inattaquable.* La seule électrode inattaquable que nous ayons essayée est celle de platine poli.

¹⁾ V. S. Szmaragd, thèse, Genève (1947).

Cathode de platine poli. — Bien que la présence de dépolarisant ait une légère influence sur la courbe ϵ/Dc , l'hydrogène dégagé sur une électrode de platine ne réagit absolument pas avec la nitroguanidine. Nous dirons que son énergie de réduction est trop faible en raison du potentiel trop bas auquel se dégage l'hydrogène (petite surtension).

Nitro-urée.

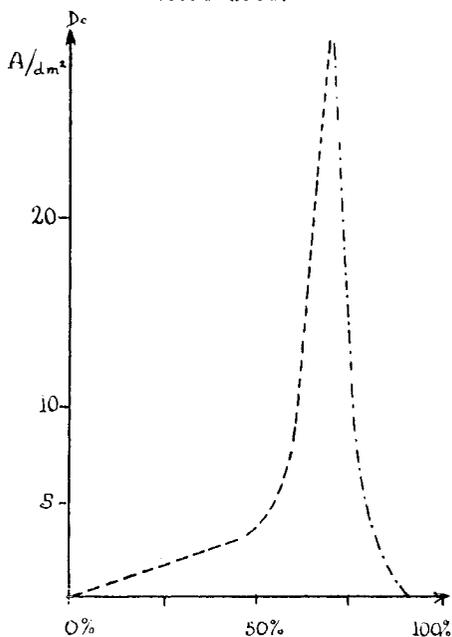


Fig. 6.

----- avec agitation
 - · - · - sans agitation.

d) *Adjonction de sel.* Une série d'essais et de mesures a été faite en utilisant l'électrode de platine et en ajoutant à la solution un sel des différents métaux utilisés comme cathode. Réfutons d'emblée l'hypothèse de *Löb* et *Moore*¹⁾ qui nient la formation d'un dépôt métallique et pensent que ce sont les ions du sel en solution qui interviennent.

La mesure du potentiel cathodique nous fournit une excellente preuve de la formation d'un dépôt métallique en présence de dépolarisant: au bout de quelques instants d'électrolyse le potentiel du platine atteint le potentiel qu'aurait une électrode constituée par le métal dont le sel a été ajouté. Si l'on interrompt le courant pendant l'électrolyse le potentiel s'établit à la valeur que prend le métal considéré en présence de dépolarisant, puis, brusquement, ce potentiel tombe à la valeur du potentiel du platine, car la mince couche de métal ne tarde pas à être attaquée par le dépolarisant et à disparaître, découvrant ainsi la surface du métal sur laquelle elle était déposée.

D'autre part, si l'on a soin de sortir rapidement la cathode de l'électrolyte, on pourra mettre en évidence par les réactifs ordinaires la présence du dépôt. Par simple pesée on pourra même en calculer l'épaisseur; nous avons trouvé pour l'étain une épaisseur de $0,5 \mu$. Cette épaisseur n'augmente pas tant qu'il y a du dépolarisant.

On constate enfin que le rendement chimique et le pourcentage d'hydrogène absorbé sont les mêmes si l'électrolyse est conduite avec un sel en solution ou si l'on utilise une cathode faite du métal dont le sel a été ajouté.

¹⁾ *Löb* et *Moore*, Z. physikal. Ch. **47**, 418 (1903).

Nous avons obtenu des résultats concluants en ajoutant les sels suivants: sulfates de Ni, Cu, Cd, Tl, Zn, ainsi que du chlorure stanneux. Avec ce dernier sel on observe en fin de réaction, comme pour les autres métaux, un volumineux dépôt de mousse; mais l'étain ne se retrouve pas intégralement sous cette forme; il reste toujours une plus ou moins grande quantité d'ions stanniques en solution. Ces ions stanniques ne sont pas réductibles dans les conditions d'acidité et de température où nous travaillons¹⁾; ils proviennent des ions stanneux qui ont réagi avec la nitroguanidine. Dans ces conditions le produit de la réduction n'est pas de l'aminoguanidine, mais de la guanidine, comme l'a constaté *Pellizari*²⁾.

c) *Electrolyses à durée croissante.* Pour compléter nos connaissances des phénomènes, nous avons soumis à des réductions électrolytiques à durées croissantes, l'un des composés sur lesquels a porté notre étude, la nitroguanidine. Ces opérations nous ont fourni des données sur les variations que subissent au cours du temps l'absorption d'hydrogène, le potentiel cathodique et les rendements du courant en aminoguanidine.

Nous nous sommes placés dans les conditions d'électrolyse les plus favorables: le compartiment cathodique étant fermé par l'électrode de platine, on introduit 230 cm³ d'acide sulfurique 5%, 3 g de nitroguanidine et 1 g de chlorure stanneux. La température est maintenue entre 8 et 10°, et la solution agitée. Pour une densité de courant de 13 A/dm², le potentiel aux bornes de la cuve est de 9,5 V. Toutes les 15 min. on fait une lecture du potentiel cathodique, une mesure du volume d'hydrogène dégagé, et un dosage de l'aminoguanidine formée. Pour l'analyse de celle-ci, la présence d'ions stanneux faussant le dosage à l'iodate, il a fallu préalablement éliminer ces ions par un courant de H₂S³⁾.

Les résultats des déterminations sont représentés graphiquement dans les trois fig. suivantes 7, 8 et 9; on a porté en abscisses le nombre d'ampère-heure A/h et en ordonnée les valeurs des grandeurs à étudier.

La courbe de la fig. 7 se rapporte aux variations des quantités d'hydrogène absorbées; ainsi la courbe mesure également les variations de rendement du courant en hydrogène libéré. Presque nulle durant la formation du dépôt, l'absorption atteint rapidement 98,5% et garde cette valeur tant qu'il y a du dépolarisant (nitroguanidine à réduire); puis le courant est utilisé à la formation de la mousse jusqu'à épuisement de la solution en ions Sn⁺⁺ (partie descendante de la courbe).

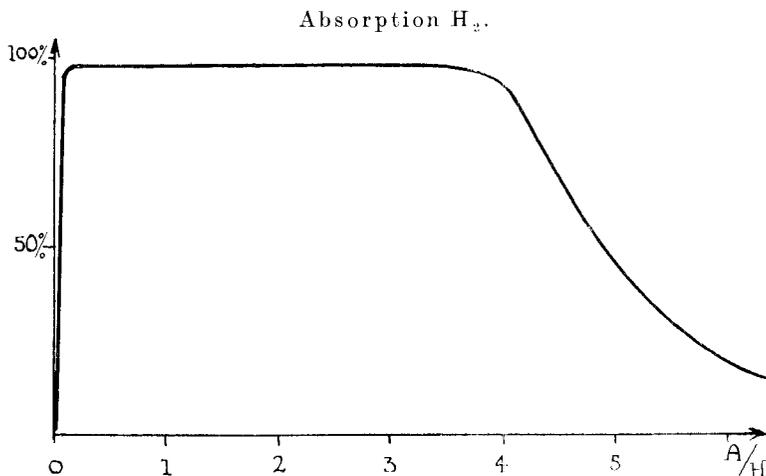


Fig. 7.

¹⁾ Förster et Yamasakay, Z. El. Ch. **17**, 361 (1911).

²⁾ Pellizari, G. **21**, II, 406 (1891).

³⁾ Pour les détails de ce dosage voir la thèse de V. Spreter.

La courbe de la fig. 8 donne la valeur du potentiel cathodique (ϵ) au cours du temps. Quelques minutes après le début de l'électrolyse, le potentiel s'établit à la valeur correspondant au dépôt de l'étain, soit $-0,32$ V; il s'y maintient tant que la concentration en dépolarisant reste constante, soit à la saturation. En fin de réaction le potentiel augmente rapidement; mais, comme il s'est formé sur l'électrode un volumineux dépôt de mousse, le potentiel n'est pas celui qui correspond à la densité de courant de 13 A/dm². Le potentiel mesuré, $-0,9$ V, se rapporte à une densité de $1,5$ A/dm²; autrement dit la surface réelle se trouve augmentée de près de 9 fois par la formation de la mousse.

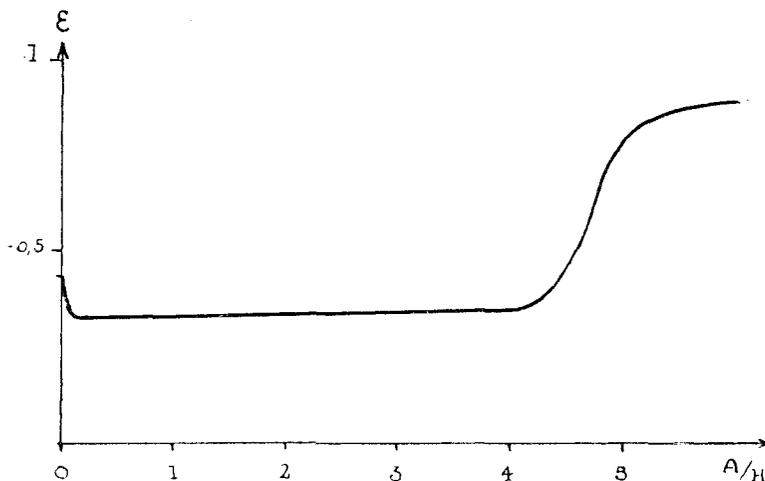


Fig. 8.

La courbe de la fig. 9 indique la valeur, avec la progression de l'électrolyse, du rendement du courant R_c de l'aminoguanidine, soit le rapport en % entre la quantité d'aminoguanidine effectivement formée et celle qui aurait dû se produire selon la loi de Faraday. Egal à un, soit un rendement chimique de 100% au début de l'électrolyse, ce rapport diminue au cours du temps. En fin de réaction, le rendement chimique global

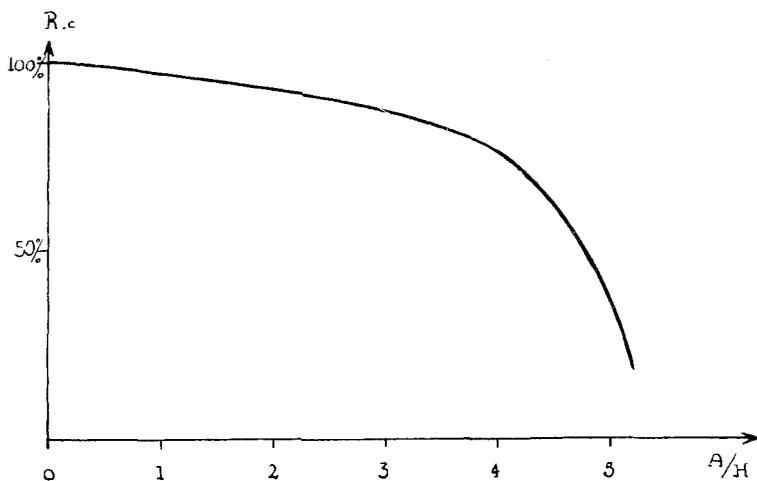
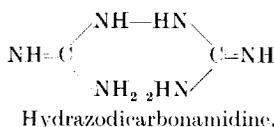


Fig. 9.

en aminoguanidine n'est que de 75—80% de la théorie. Si l'on opère sur de plus grandes quantités de nitroguanidine pour un même volume du catholyte on constate que le rendement en aminoguanidine devient de plus en plus mauvais.

Ce fait a déjà été remarqué lors de la réduction de la nitro-urée par *Bircher* et *Ingersoll*, sans que ces auteurs en donnent une explication. Nous avons pensé tout d'abord que l'aminoguanidine, bien qu'étant le stade ultime de la réduction pouvait peut-être se décomposer en guanidine et ammoniaque par l'effet du courant. Ceci n'est pas le cas: une quantité donnée d'aminoguanidine a été mise en solution et soumise à une électrolyse prolongée, après quoi l'aminoguanidine a été dosée à nouveau; or nous avons retrouvé la même valeur. Il fallait donc supposer que l'aminoguanidine réagissait avec l'un ou l'autre des corps en présence: avec la nitroguanidine par exemple, en donnant par oxydo-réduction de la nitrosoguanidine qui se décomposerait en guanidine; mais l'expérience montre que ces deux corps ne réagissent pas entre eux.

En fait c'est avec le corps intermédiaire, la nitrosoguanidine, que réagit l'aminoguanidine en donnant de l'*hydrazodicarbonamidine*¹⁾.



L'*hydrazodicarbonamidine* peut en effet se préparer chimiquement par cette réaction, on peut aussi l'obtenir par action de l'hydrazine (1 mol.) sur la nitrosoguanidine (2 mol.) ou par réduction chimique de l'*azodicarbonamidine*²⁾.

Sous l'effet de l'hydrogène cathodique et de l'hydrolyse, l'*hydrazodicarbonamidine* se décompose à son tour en donnant divers produits que l'on rencontre toujours accompagnant l'aminoguanidine préparée par réduction électrolytique: la *guanidine* et le *biguanide*.

Nous avons identifié ce dernier corps par son picrate (F. 232^o).

f) *Existence de stade intermédiaire.* La nitrosoguanidine est un stade intermédiaire de la réduction de la nitroguanidine en aminoguanidine; en effet, en partant de la nitrosoguanidine que nous avons préparée par réduction chimique³⁾ nous avons obtenu de l'aminoguanidine avec production de quantités assez fortes de guanidine et d'autres composés qui se forment par des processus purement chimiques (voir résultats en e)). Nous avons mis en évidence la formation de la nitrosoguanidine au cours de la réduction par une réaction caractéristique: en ajoutant un sel de nickel à une solution contenant de la nitrosoguanidine et qu'on a rendue au préalable alcaline, on voit se développer une coloration rouge vif. Nous avons, d'autre part, souvent observé la coloration jaune que prend la liqueur cathodique au début de l'électrolyse, cette coloration ne peut être due qu'à la nitrosoguanidine.

La nitrosoguanidine est instable en solution aqueuse. En milieu acide elle se décompose en guanidine et ac. nitreux selon l'équation:



L'ac. nitreux est facilement décelé par le réactif de *Gries-Howay*. L'augmentation de la température ou de l'acidité accélère encore cette décomposition; on voit donc l'importance de ces deux facteurs. La réduction électrolytique de la nitro-urée⁴⁾ ou de la

¹⁾ Réaction signalée déjà par *Thiele*, A. **273**, 140 (1893).

²⁾ *Thiele*, A. **270**, 42 (1898).

³⁾ *Sabetta*, *Himmelfarb* et *Smith*, Am. Soc. **57**, 2478 (1935).

⁴⁾ La nitro-urée est encore plus instable, elle peut être décelée au cours de la réduction, mais non isolée comme c'est le cas de la nitrosoguanidine.

nitroguanidine doit donc se faire à une température aussi basse que possible et dans un milieu peu acide, avec néanmoins une solubilité du dépolarisant et une conductibilité suffisantes. C'est ainsi que si ces conditions ne sont pas respectées, la nitrosoguanidine échappe à la réduction dont l'unique produit final se trouve être de la guanidine; comme nous l'avons observé en effet, une réduction conduite à 25° aboutit à la formation exclusive de guanidine.

Appendice.

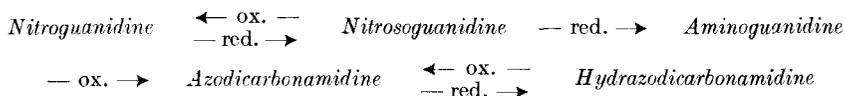
Il nous a paru intéressant de faire un rapprochement entre la famille des produits de réduction du nitrobenzène et celle de la nitroguanidine. Dans celle-ci, on connaît et on a isolé cinq composés dont les noms figurent dans le schéma ci-après.

Par oxydation au permanganate de potassium de l'aminoguanidine, on obtient en milieu acide, de l'azodicarbonamidine.

L'oxydation électrolytique n'avait pas encore été tentée sur l'aminoguanidine; nous l'avons effectuée avec une électrode de plomb. Le résultat fut conforme à nos prévisions: en oxydant une solution acide d'aminoguanidine, celle-ci prend une teinte jaune devenant de plus en plus foncée, en tirant sur l'orangé, ce qui indique la formation de l'azodicarbonamidine.

Par réduction électrolytique de l'azodicarbonamidine au moyen d'une électrode d'étain, de plomb ou même de platine, il se forme de l'hydrazodicarbonamidine.

Le schéma ci-dessous met en évidence la filiation qui existe entre les divers produits de réduction de la nitroguanidine et la façon dont on peut passer de l'un à l'autre par voie chimique ou électrochimique.



RÉSUMÉ.

Pour nos essais, nous nous sommes servis d'une cellule d'électrolyse agencée de façon à permettre l'agitation de l'électrolyte, la mesure du volume d'hydrogène dégagé, de la température et la détermination du potentiel cathodique.

Nous avons été amenés à classer en deux groupes les métaux de la cathode: les métaux attaquables (Sn, Pb, Cd, Tl, Zn, Ni, Cu) par le catholyte acide en présence de dépolarisant (nitroguanidine ou nitro-urée), et les métaux inattaquables (Pt).

Dans le premier cas, un processus chimique — dissolution du métal sous forme d'ions — vient se conjuguer au phénomène électrolytique. La cathode d'étain s'est montrée plus spécialement favorable pour l'obtention de l'aminoguanidine.

Dans le deuxième cas, il n'y a pas eu de réduction de la nitroguanidine, mais si l'on ajoute un sel d'un des métaux attaquables, il se forme un dépôt de ce métal sur la cathode et celle-ci se comporte comme les métaux du premier groupe.

Le rôle de l'agitation, qui peut être favorable dans certains cas et défavorable dans d'autres, a été étudié.

Il a été nettement établi que la nitrosoguanidine est un stade intermédiaire de la réduction; ceci explique les mauvais rendements en aminoguanidine obtenus en opérant à des températures supérieures à 20°, température à laquelle la nitrosoguanidine se décompose rapidement en guanidine.

D'autres corps, notamment l'hydrazodicarbonamide et le biguanide provenant de processus purement chimiques ont été constatés dans les produits d'électrolyse.

Nous tenons à remercier MM. H. Paillard, et A. Georg, docteurs ès sciences, chefs de travaux, du concours qu'ils nous ont apporté dans ce travail.

Notre reconnaissance s'adresse tout spécialement à l'«*Aluminium-Fonds, Neuhausen*» qui nous a fait bénéficier d'une allocation.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'électrochimie,
Université de Genève.

31. Zur Synthese des Axerophthens. II. Mitteilung

von P. Karrer und J. Benz.

(20. XII. 48.)

Kürzlich¹⁾ beschrieben wir eine Synthese des Axerophthens aus [4-Methyl-6-[1',1',5'-trimethyl-c-hexen-(5')-yl-(6')]-hexatrien-(1,3,5)-yl]-methyl-ke-ton (III) und Lithiumäthyl und anschließende Wasserabspaltung aus dem gebildeten Carbinol.

Bei dieser Synthese bildet sich, und zwar erst bei der Wasserabspaltung aus dem Carbinol, neben Axerophthen in beträchtlichen Mengen ein zweiter Kohlenwasserstoff, welcher an Aluminiumhydroxyd viel weniger haftet und daher bei der chromatographischen Reinigung leicht durch die Adsorptionssäule hindurchgewaschen wird und sich aus dem Durchlauf isolieren lässt. Wir nennen die Verbindung vorläufig „Kohlenwasserstoff Z“. Die Substanz destilliert in der Kugelröhre unter 0,02 mm Druck bei 100—110° Luftbadtemperatur, ist ein leicht bewegliches Öl, dessen Absorptionsspektrum in Alkohol bei 310 m μ ein Maximum zeigt (lg ϵ_{max} = 4,31). Mit einer Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform gibt sie eine weinrote Färbung; im Spektroskop lässt diese rote Lösung eine breite Bande mit Schwerpunkt bei ca. 577 m μ und eine schwächere Bande bei ca. 475 m μ erkennen.

Gef. C 88,78 H 10,93%

¹⁾ Helv. 31, 1048 (1948).