

70. Recherches sur l'hydrogénation électrolytique de la pyridine en pipéridine; différences énergétiques entre hydrogénation et réduction électrolytiques

par S. Szmaragd et E. Briner

(I VI 49)

Ce travail a été entrepris en vue d'étudier plus spécialement l'action de différents métaux, pris comme cathode, dans la fixation de l'hydrogène, par voie électrolytique, sur des composés organiques, tels que la pyridine et la quinoléine. Il a été conduit parallèlement à une autre série de recherches¹⁾ visant également à connaître le comportement cathodique des métaux, mais dans le cas d'une réduction électrolytique de composés nitrés, comme la nitroguanidine et la nitro-urée. Ainsi qu'on le verra plus loin, des différences assez grandes se sont manifestées entre les deux cas. Ce mémoire porte plus spécialement sur l'hydrogénation électrolytique de la pyridine, un mémoire suivant devant être consacré à l'hydrogénation électrolytique de la quinoléine et de quelques-uns de ses dérivés.

Rappelons d'abord quelques résultats obtenus antérieurement par d'autres auteurs²⁾. *Ahrens*³⁾ électrolyse une solution aqueuse à 10% de H₂SO₄, renfermant 10% de pyridine, dans une cellule sans diaphragme avec cathode de plomb; il indique des résultats très favorables (rendement chimique de l'ordre de 95%,⁴⁾), qui sont contestés par *Pincussohn*⁵⁾. *Zerbès*⁶⁾ parvient aussi à des rendements élevés en utilisant une cathode de thallium. D'autres auteurs, notamment *Emmert*⁷⁾, mentionnent la formation de produits secondaires, tels que des dipipéridyles. Nous citerons plus spécialement une étude de *Marie et Lejeune*⁸⁾, qui ont eu recours à une cellule à diaphragme et qui insistent tout particulièrement sur la nécessité de préparer la cathode de plomb par une série d'oxydations et de réductions successives.

Ces recherches, dont les résultats sont d'ailleurs loin d'être concordants, nous ont paru devoir être complétées sur de nombreux points.

En premier lieu, nous avons porté notre attention sur les potentiels cathodiques; nous les avons mesurés dans différentes conditions, au cours de l'électrolyse, pour les métaux utilisés, en associant cette détermination à celle de l'hydrogène consommé par l'électrolyse et

1) V. *Spreter*, Thèse Genève 1948; V. *Spreter* et E. *Briner*, *Helv.* **32**, 215 (1949).

2) Une bibliographie plus complète est donnée dans la thèse de *Szmaragd*, Genève 1948, voir aussi pour une bibliographie d'ensemble touchant le domaine, *F. Fichter*, *Organische Elektrochemie* 1942.

3) *Z. El. Ch.* **2**, 577 (1896).

4) Ces recherches ont servi de base à des procédés industriels; brevet Merck D.R.P. 104664 et 90368.

5) *Z. f. Elek.* **18**, 624 (1912).

6) *B.* **46**, 1716 (1913).

7) *B.* **46**, 1716 (1913).

8) *J. Chim. Phys.* **22**, 59 (1925).

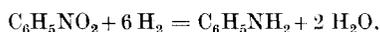
à l'analyse de la pyridine formée. Ces données sont importantes à connaître, car les métaux Pb, Cd et Hg dont les potentiels cathodiques se sont montrés les plus élevés, lors de l'électrolyse, ont donné lieu à des fixations d'hydrogène très marquées; alors que ce n'était pas le cas pour les autres métaux: Pt poli, Ni, Cu, Ag, Au, Zn et Sn, qui sont caractérisés par des potentiels cathodiques plus faibles. Cependant, comme on le verra plus loin à propos du Pt platiné, une action catalytique favorable à l'hydrogénation, peut aussi entrer en ligne de compte.

Dans notre étude, nous avons également pris en considération la réduction du potentiel cathodique dû à la présence du corps à hydrogéner, soit la pyridine. Cette réduction de potentiel cathodique, bien que beaucoup plus faible que celle qui distingue la réduction électrolytique d'un corps nitré, comme le nitrobenzène, est cependant très nette. On comprend d'ailleurs la nécessité d'un parallélisme entre la réduction du potentiel cathodique et la fixation, d'une façon ou d'une autre, de l'hydrogène sur un composé; ce dernier, fonctionnant en tant que dépolarisant, son pouvoir dépolarisant, mesuré par la quantité d'hydrogène fixée, doit aller de pair avec la réduction du potentiel cathodique qu'il détermine dans des conditions expérimentales données.

Cette relation apparaît d'une manière particulièrement nette dans la comparaison que nous avons faite entre les propriétés dépolarisantes du nitrobenzène et de la pyridine, en utilisant dans les deux cas une cathode de Pb. Ainsi, pour le nitrobenzène, nous avons relevé à la densité de courant 12 amp./dm² une réduction de 0,9 volts (− 1,3 v. sans nitrobenzène à − 0,4 v. avec nitrobenzène); tandis que la présence de la pyridine a réduit le potentiel seulement de 0,2 v. (− 1,3 v. à − 1,1 v.). A ces réductions de potentiel a correspondu une absorption d'hydrogène beaucoup plus forte dans le premier cas que dans le second. D'autres constatations semblables ont été faites, notamment en comparant le pouvoir dépolarisant de la nitroguanidine (forte réduction du potentiel cathodique) à celui de l'acide cinnamique (faible réduction du potentiel cathodique).

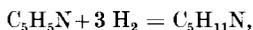
Cette distinction entre réduction et hydrogénation électrolytiques, peut se rattacher aux différences d'affinités, pour l'hydrogène, des corps qui, comme le nitrobenzène ou la nitroguanidine, subissent une réduction et des corps tels que la pyridine ou l'acide cinnamique, qui subissent une hydrogénation.

Selon les principes de la thermodynamique chimique, l'affinité dans les deux cas est mesurée par la diminution d'énergie libre — ΔG afférente aux deux réactions s'accomplissant dans les conditions standard: température, 25° C; pression, une atmosphère. La première réaction, celle de la réduction du nitrobenzène en aniline:



comporte une diminution de l'énergie libre — $\Delta G = 114,1$ kcal; elle a été calculée à partir des énergies libres du nitrobenzène et de l'aniline.

Pour la deuxième, l'hydrogénation de la pyridine en pipéridine:



nous n'avons pas trouvé dans les Tables l'énergie libre de formation ou l'entropie de la pipéridine, données qui nous auraient permis de calculer exactement la diminution de l'énergie libre de la réaction. Mais en calculant, par une voie indirecte, l'entropie de la pipéridine, nous avons obtenu, pour cette diminution d'énergie libre, la valeur approchée — $\Delta G = 23$ kcal¹).

Au sujet de la comparaison entre ces deux réactions, il y a lieu de relever qu'elles comportent l'une et l'autre le même volume d'hydrogène fixé (3 H₂).

Ainsi, d'après les valeurs qui viennent d'être indiquées, la diminution d'énergie libre de la réaction d'hydrogénation est, en tous cas, de beaucoup plus faible que celle de la réaction de réduction. On pouvait s'attendre d'ailleurs à un tel résultat, car la réduction comporte une formation de molécules d'eau, processus qui est toujours accompagné d'une forte diminution d'énergie libre.

En ce qui concerne plus spécialement l'hydrogénation, il importe de remarquer que, d'après l'affinité trouvée, elle doit s'effectuer spontanément; mais sa vitesse dépendra cependant aussi des conditions expérimentales. C'est pourquoi, lorsque l'hydrogène est libéré sous un fort potentiel cathodique, ce qui est le cas avec un des groupes de métaux que nous avons utilisés comme cathodes (Pb, Hg), les rendements d'hydrogénation seront les plus favorables.

Toutefois, une action catalytique peut compenser jusqu'à un certain point un potentiel cathodique défavorable; c'est ce que nous avons constaté en effet en utilisant comme cathode le Pt platiné, dont on sait le pouvoir catalytique élevé. Mais le rendement du courant en pyridine formée (25%) a été notamment plus faible²) que dans les électrolyses faites avec une cathode de Pb.

Au sujet du mécanisme de l'hydrogénation de la pyridine, nous nous sommes demandés si le processus comporte des étapes intermédiaires, comme cela se manifeste dans la réduction des nitrocom-

¹) Deux auteurs américains, *Burrows* et *King* (*Am. Soc.* **57**, 1789 (1935)), ont calculé cette diminution d'énergie libre à partir de la constante de l'équilibre d'hydrogénation, telle qu'ils l'ont mesurée en phase gazeuse; ils ont obtenu ainsi, pour la température 170° C, — $\Delta G = 1,7$ kcal et, pour la température 150° C, — $\Delta G = 3,8$ kcal. Faute de connaître les chaleurs spécifiques de la pyridine et de la pipéridine à l'état gazeux, ils n'ont pu ramener les résultats du calcul à la température standard. Mais une évaluation approximative basée sur ces résultats, nous a conduits à une diminution d'énergie libre de l'ordre de grandeur de celle indiquée plus haut pour $t = 25^\circ$ C.

²) Ces essais ont été faits avec le concours de *L. Zweigart*.

posés (nitrobenzène, nitroguanidine, etc.¹⁾). A priori, en effet, il ne semble pas possible que la pyridine soit engendrée en un seul temps, car la fixation simultanée de 6 atomes d'hydrogène sur une molécule de pyridine représente une probabilité infime. On doit donc admettre que les atomes d'hydrogène se fixent successivement sur les trois doubles liaisons.

Cependant, les essais auxquels nous avons procédé n'ont pas fait apparaître d'étapes intermédiaires au cours de l'hydrogénation; c'est ainsi que les potentiels cathodiques ont varié graduellement, de même que les quantités de pyridine formée, avec la durée.

D'un autre côté, pouvant supposer qu'un produit intermédiaire, tel que la tétrahydropyridine, pouvait prendre naissance, nous avons préparé ce corps pour le soumettre à l'hydrogénation électrolytique. Or, nous avons constaté que la quantité d'hydrogène absorbée était insignifiante, ce qui atteste que ce composé, du moins dans son état normal, résiste à l'hydrogénation. Nous sommes donc conduits à envisager que des produits hydrogénés, formés intermédiairement, se trouvent, au moment où ils prennent naissance, dans un état très instable, tel qu'ils peuvent réagir rapidement avec l'hydrogène au fur et à mesure de la libération de ce dernier corps par l'électrolyse; ainsi sera engendrée principalement la combinaison répondant au terme ultime de l'hydrogénation de la pyridine, la pipéridine. C'est même probablement, à partir de ces corps intermédiaires instables que se forment, dans cette électrolyse, des produits secondaires, tels que les pipéridyles signalés par d'autres auteurs. Dans le bilan d'utilisation de l'hydrogène, nous avons en effet établi dans cette électrolyse, que l'hydrogène absorbé était en quantité supérieure à celle correspondant à la formation de la pipéridine.

Dans la partie expérimentale, des indications plus détaillées sont données sur les résultats qui viennent d'être signalés, ainsi que sur l'action d'autres facteurs, notamment celle de l'agitation de l'électrolyte, à l'étude de laquelle nous avons consacré quelques essais.

Partie expérimentale.

Appareillage et méthodes de travail²⁾.

Au cours de nos essais, nous avons employé un appareillage qui nous a donné entière satisfaction, tant par la simplicité de son maniement que par son étanchéité, ce dernier facteur étant essentiel pour la réussite des opérations. Cet appareillage, adopté définitivement, après essais d'autres dispositifs moins pratiques, se compose des parties suivantes:

¹⁾ Il est bien connu que le nitrosobenzène est un produit intermédiaire de la réduction électrolytique du nitrobenzène en aniline; la réduction électrolytique de la nitroguanidine en aminoguanidine passe également par la nitrosoguanidine; *V. Spreter*; *V. Spreter et E. Briner*, loc. cit.

²⁾ Pour un exposé détaillé concernant ces questions, voir *S. Szmaragd*, Thèse, Genève (1948).

1. *Cellule d'électrolyse* (fig. 1). Cette cellule, partie principale de l'appareillage, comprend un compartiment cathodique et un compartiment anodique, séparés par un diaphragme.

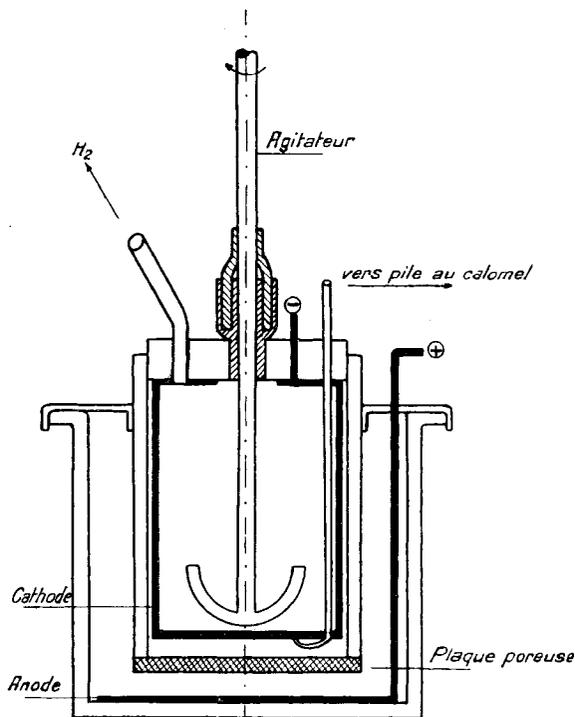


Fig. 1.

Le compartiment cathodique est un cylindre en verre épais, sur le fond duquel nous avons fixé une plaque en porcelaine poreuse. Le cylindre est fermé en sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc. Par ce bouchon pénètrent: une cloche pour guider un agitateur, un tube de verre reliant le compartiment à une burette graduée dans laquelle on recueille et mesure l'hydrogène non absorbé durant l'électrolyse et un tube capillaire très effilé touchant la cathode et dont l'autre extrémité est reliée par un siphon à une électrode de référence (électrode au calomel).

Ce compartiment ainsi construit est parfaitement étanche. Sa capacité est d'environ 70 cm³ (diamètre 4 cm, hauteur 7 cm environ).

Le compartiment anodique est une conserve cylindrique en verre, sur le rebord de laquelle est placé un support maintenant concentriquement le compartiment cathodique.

L'anode est une plaque de métal, dans la plupart des cas du plomb très pur, posée au fond du compartiment anodique. La cathode est une plaque métallique ronde, percée de trous, pour permettre une meilleure évacuation de l'hydrogène. La surface des cathodes employées est très exactement de 10 cm². Elle est fixée au bouchon en caoutchouc par deux vis, dont une sert pour l'arrivée du courant.

Afin de maintenir une température voulue et constante la cellule entière est placée dans un récipient thermostaté.

La cellule décrite s'adapte bien à l'emploi de toutes les cathodes à l'exception de celle de mercure. Afin de pouvoir étudier le comportement de ce métal, nous nous sommes

servis d'un autre dispositif utilisé dans ce laboratoire pour des recherches semblables. Nous renvoyons aux publications citées qui contiennent la description du dispositif avec figure¹).

De même, nous renvoyons à ces mêmes publications pour les détails concernant les dispositifs de mesures électriques (mesures du courant d'électrolyse et mesure du potentiel cathodique) et le dispositif de mesure de la quantité d'hydrogène dégagée. Dans les publications citées, on trouvera, outre la description de l'appareillage en question, les méthodes de mesures. Nous nous bornons à quelques indications sommaires concernant le dosage de la pipéridine et de la pyridine.

Pour connaître la quantité de pipéridine formée au cours de l'électrolyse, nous avons utilisé une méthode analytique indiquée par *Marie et Lejeune*²). Celle-ci, basée sur la différence d'alcalinité des deux amines en question, donne les meilleurs résultats dans les conditions suivantes: la solution sulfurique contenant le mélange de pipéridine et de pyridine est fortement alcalinisée par une solution de NaOH à 33%. Après distillation de ce mélange, nous titrons la pipéridine avec une solution de HCl 1-n. en présence de phénolphthaléine, et après le virage, la pyridine, éventuellement non transformée, en présence de méthylorange.

Calcul des rendements.

Rendement chimique, *Rch*. Ce rendement s'obtient en rapportant la quantité de pipéridine obtenue à celle qu'on devrait obtenir théoriquement en cas de transformation intégrale. Au cours de nos essais, et en vue de faciliter les manipulations et les calculs, nous avons soumis invariablement 1 g de pyridine à l'électrolyse. Théoriquement, nous devrions obtenir 1,75 g de pipéridine; la quantité réellement formée nous est fournie par le dosage mentionné plus haut.

Rendement du courant en pipéridine, *Rc*. C'est le rapport du nombre de faradays, portés sur la production de la pipéridine au nombre total de faradays ayant circulé dans la cellule.

Rendement en hydrogène utile RH: Grâce à notre appareillage permettant de mesurer en fonction du temps la quantité de H₂ non absorbé et par différence celui absorbé par la pyridine, nous pouvons tracer des courbes représentant l'absorption de H₂ en fonction de l'avancement de la réaction (voir fig. 2). La surface comprise entre cette courbe et les axes de coordonnées correspond, à un facteur près, à la quantité totale d'H₂ absorbé. Connaissant, par voie analytique, la quantité de pipéridine formée, et, par là, la quantité de H₂ nécessaire à la formation de celle-ci, nous pouvons déduire si, en dehors de la pipéridine, d'autres réductions ont eu lieu. Le rapport de ces quantités, que nous appelons rendement en hydrogène utile, nous indique si des produits secondaires prennent naissance ou non et dans quelles proportions.

Mode opératoire.

Avant de passer à l'énoncé des résultats, nous donnerons brièvement la description des manipulations. Au cours d'une série d'essais préliminaires, nous avons établi les conditions les plus favorables à la bonne marche de l'électrolyse.

En résumé les manipulations sont les suivantes: on introduit dans le compartiment cathodique 20 cm³ d'une solution de H₂SO₄ à 10%, contenant 1 g de pyridine. L'anolyte est une solution de H₂SO₄ à 25%, ceci afin d'améliorer la conductibilité. On ferme hermétiquement le premier compartiment, on branche les raccords pour le dégagement de H₂ et pour le siphon conduisant vers l'électrode de référence (électrode au calomel); puis on met en place l'agitateur. Au cours de l'électrolyse on fait passer un courant de 1,2 amp. soit à la densité de courant de 12 amp./dm²; c'est la densité de courant qui a été reconnue la plus favorable; c'est à elle que se rapporte la plupart des essais dont les résultats sont consignés plus loin.

¹) *V. Spreter*, Thèse Genève 1948 et *V. Spreter et E. Briner*, loc. cit.

²) Loc. cit.

De 10 en 10 minutes, on note soigneusement: a) le volume de H_2 non absorbé pendant une minute, b) la f. é. m. de la pile cathode-calomel.

L'opération est terminée lorsque la quantité de H_2 non absorbé correspond sensiblement à la quantité de H_2 produit par le courant. Après l'électrolyse, le catholyte est soumis aux opérations analytiques décrites précédemment.

Résultats¹⁾.

Série I: Les essais faits au cours de cette série ont eu pour but de déterminer les rendements chimiques et du courant, obtenus en changeant le métal de la cathode.

Les métaux suivants ont été employés: Pt (poli), Ni, Cu, Au, Ag, Zn, Tl, Cd, Pb (amalgamé), Hg et Pb. A l'exception de Cd et de Tl, toutes les autres cathodes étaient en métal massif. Par suite du manque de ces deux métaux à l'état pur, nous avons préparé ces cathodes par dépôt galvanique sur des plaques de Cu. Le dépôt de Cd était satisfaisant, tandis que celui de Tl laissait à désirer; car il se présentait sous forme d'une surface macrocristalline difficile à polir. D'autre part, la présence de Cu, qui est le métal de base, peut exercer une action défavorable sur la marche de l'électrolyse; en effet, nous avons constaté que l'existence de petites quantités de Cu dans le Pb réduit considérablement l'activité de ce dernier métal en tant que cathode.

Au cours de nos essais, nous avons pu établir que l'absorption de H_2 est pratiquement nulle avec les cathodes suivantes: Pt (poli), Ni, Cu, Au, Ag, Zn, Sn. Avec ces métaux, on n'obtient donc aucune hydrogénation de la pyridine. Par contre, avec les autres métaux, nous avons enregistré des résultats positifs dont une série, relative à la cathode de Pb, a servi à construire la courbe de la figure 2. Nous verrons par la suite que les effets différents obtenus avec les cathodes du 1er groupe et du 2e groupe de métaux, tiennent à la différence du potentiel cathodique de ces métaux.

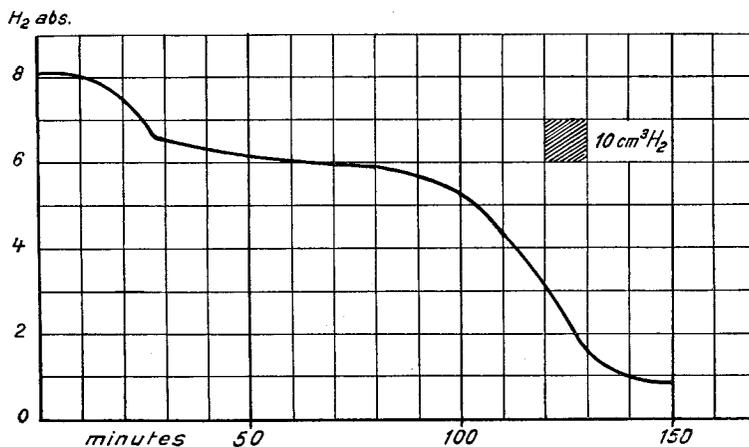


Fig. 2.

En se basant sur les résultats des dosages et sur les courbes tracées, nous avons calculé les différents rendements consignés dans le tableau 1; ils se rapportent à une densité de courant 12 amp./dm^2 et à une durée de 150 minutes.

D'après ces résultats, nous constatons que le meilleur rendement chimique est obtenu avec des cathodes en Pb et en Cd. Ce dernier métal fournit également le meilleur rendement du courant. Par contre, nous constatons que le rendement en hydrogène utile n'est que de 92%, soit qu'environ 8% de H_2 sert à la production de substances autres que la

¹⁾ Des résultats plus détaillés sont donnés dans la thèse de *S. Szmaragd*, loc. cit.

pipéridine. Avec le Pb, cet inconvénient est de beaucoup moindre. On peut même admettre que pratiquement dans ce cas, la totalité de pyridine est transformée. Mentionnons que théoriquement on peut même arriver à un rendement chimique de 100%, ceci bien entendu au prix d'un fort abaissement du rendement de courant; ainsi, on a avantage à ne pas pousser l'électrolyse trop loin.

Tableau 1.

	Cd	Pb am.	Tl	Hg	Pb
Pipéridine produite	0,943 mg	0,637 mg	0,620 mg	0,722 mg	0,952 mg
H ₂ total	1044 cm ³	2004 cm ³	1503 cm ³	1670 cm ³	1652 cm ³
H ₂ absorbé total	810 „	569 „	613 „	713 „	770 „
H ₂ absorbé pour pipéridine	745 „	503 „	490 „	571 „	752 „
Rch. %	88 „	59 „	58 „	67 „	88 „
Rc. %	71 „	25 „	33 „	34 „	61 „
RH %	92 „	88 „	80 „	81 „	97 „

Série II: Au cours de cette série d'essais, nous avons relevé les valeurs du potentiel cathodique pour différentes cathodes pendant les électrolyses décrites à la série I. A l'aide du dispositif de mesure du potentiel cathodique, nous avons relevé ces valeurs en fonction de l'intensité du courant. Mentionnons qu'il est difficile d'obtenir une reproductibilité absolue des valeurs du potentiel cathodique du fait de la variation de la surface vraie des cathodes par suite de leurs porosité; car nous savons que le potentiel cathodique varie fortement en fonction de la densité du courant, donc de la surface.

A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau 2, les valeurs du potentiel cathodique en présence de pyridine dans nos expériences faites à la densité de 12 amp./dm².

Tableau 2.

Métal	Ni	Cu	Au	Ag	Zn	Sn	Cd am. Pb am.	Hg	Pb	
-e (volts)	0,518	0,74	0,806	0,823	0,898	0,952	1,08	1,104	1,137	1,152

D'après ce tableau, nous voyons que les cathodes ayant donné un résultat positif ont un potentiel cathodique nettement plus élevé que les autres. Numériquement, ce potentiel est d'environ -1 volt dans nos mesures.

Cependant, ce ne sont pas les cathodes de métaux à surtension la plus élevée qui donnent les meilleurs résultats. Ainsi dans la série précédente, le mercure, métal dont la surtension est particulièrement élevée, n'a pas conduit à des résultats très favorables.

D'autres actions interviennent encore. A ce sujet, il faut noter que si l'on emploie une cathode en platine platiné, métal dont la surtension est considérée comme nulle, on obtient une production de pipéridine, il est vrai avec un rendement de courant moins élevé (25%). Il s'agit là d'un effet catalytique rendu possible par la valeur énergétique de la réaction (voir première partie).

Série III: Nous avons voulu mettre en évidence l'influence de l'agitation du liquide cathodique. D'après une série d'essais à différentes vitesses d'agitation, nous avons pu constater qu'une agitation moyenne de 500 t./min. est relativement favorable à la réaction. Par suite de l'absorption incomplète de H₂, surtout vers la fin de la réaction (voir fig. 2), le dégagement gazeux est suffisamment fort pour homogénéiser le catholyte; ce qui explique que l'agitation mécanique n'a pas une influence particulièrement grande.

Série IV: Pour étudier de plus près le mécanisme de la réaction, nous avons effectué cette série en vue de rechercher si, à côté de la pipéridine, d'autres substances prennent

naissance. A cette fin, nous avons soumis la pyridine à l'électrolyse et avons interrompu celle-ci après un passage de courant ayant duré 20 minutes. Nous avons répété cette opération en prolongeant chaque fois de 20 minutes la durée de l'électrolyse. Après chacune de ces opérations, nous avons dosé les quantités de pipéridine formée; celles-ci ont servi au tracé de la courbe de la fig. 3.

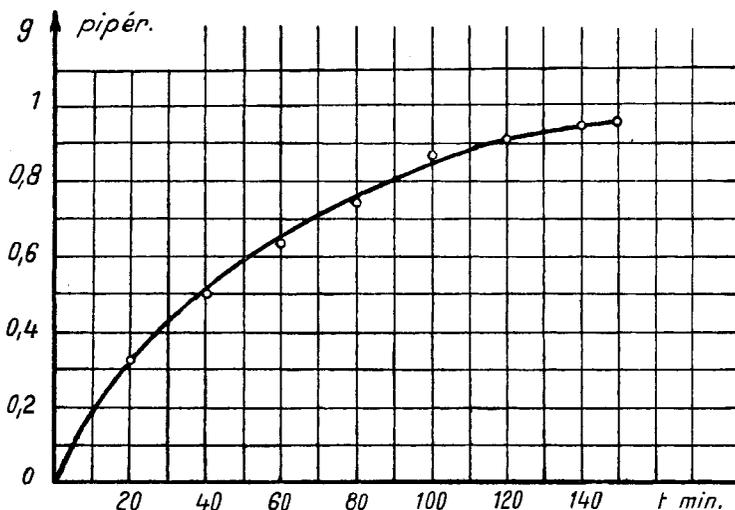


Fig. 3.

Nous voyons que la production de la pipéridine va en croissant régulièrement, ce qui permet de penser que l'hydrogénation ne comporte pas une série d'étapes intermédiaires correspondant à la formation de corps stables.

D'autre part, en soumettant à l'hydrogénation électrolytique la tétrahydro-1,2,3,4-pyridine¹⁾, corps pouvant éventuellement prendre naissance intermédiairement, nous n'avons pas reconnu d'absorption de H₂. Ainsi, ce composé ne se produit pas, du moins sous sa forme ordinaire, dans les conditions de nos essais.

Enfin, la mesure du potentiel cathodique nous a donné des valeurs croissant également avec régularité, pour atteindre, vers la fin de la réaction, la grandeur du potentiel cathodique sans addition de pyridine. Il ne s'est donc pas manifesté des valeurs particulières du potentiel cathodique qui auraient pu caractériser la formation de composés bien définis.

Ainsi, comme il l'a été exposé dans la première partie, nous pouvons conclure que, s'il y a lieu d'admettre l'existence de corps intermédiaires, ceux-ci ont une durée de vie très courte dans la forme sous laquelle ils ont apparu initialement; sous cette forme ils peuvent être à l'origine de ces produits secondaires, tels que les dipipéridyles dont la présence a été constatée par d'autres auteurs.

Série V: En vue de préciser les relations entre le potentiel cathodique et le pouvoir dépolarisant, nous avons procédé à des comparaisons de la réduction du potentiel cathodique pour diverses réductions et hydrogénations électrolytiques. A cet effet, nous avons soumis différents composés à l'électrolyse, en opérant dans des conditions expérimentales identiques, afin d'éviter toute cause d'erreur.

Le premier groupe de mesures a trait à la variation du potentiel cathodique en fonction de l'intensité du courant. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la fig. 4.

¹⁾ Ce corps a été préparé d'après les indications de *Wolfenstein*, B. **25**, 2782 (1892).

Sur cette figure, nous voyons que la courbe relative à la variation du potentiel cathodique sans dépolarisant se trouve le plus à droite; ce potentiel est en effet le plus élevé en valeur absolue. En présence des dépolarisants, la valeur de ce potentiel est réduite à des degrés différents. Ainsi, le nitrobenzène et la nitroguanidine réduisent le potentiel cathodique d'une façon très marquée, tandis que les 4 autres substances étudiées le font à un degré bien moindre. D'autre part, nous constatons qu'à mesure qu'augmente la densité de courant, les courbes se rapprochent, d'une manière plus ou moins prononcée, de la courbe obtenue sans addition de dépolarisant.

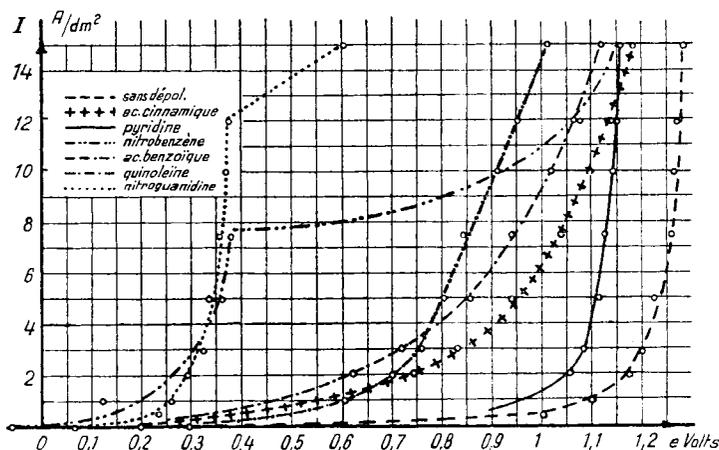


Fig. 4.

La connaissance de la variation du potentiel cathodique peut être utilisée pour fixer la densité de courant la plus favorable pour effectuer une réduction électrolytique. En effet, nous avons constaté qu'à un bon rendement chimique correspond un abaissement du potentiel plus élevé. Il est donc aisé de se servir de ces courbes pour choisir la densité de courant de régime. Ainsi, nous voyons que pour le nitrobenzène la valeur du potentiel cathodique reste basse jusqu'à une densité de 7,5 amp./dm²; c'est du reste dans cette région de densités que les résultats sont les plus favorables; ceci à condition qu'il n'y ait pas de phénomènes secondaires.

Si nous mettons en regard de la réduction du potentiel cathodique le rendement du courant correspondant, nous voyons (tableau 3), comme on l'a déjà relevé dans la première partie de cette étude, qu'à une forte réduction du potentiel cathodique correspond généralement un rendement élevé du courant.

Tableau 3.

Substances	Réduct. pot. cathodique	Rend. cour.
Nitrobenzène . . .	0,909 v.	96,2%
Nitroguanidine . .	0,904 v.	72,3%
Ac. cinnamique . .	0,169 v.	42,1%
Ac. benzoïque . . .	0,244 v.	35,0%
Pyridine	0,117 v.	60,8%
Quinoléine	0,339 v.	61,9%

RÉSUMÉ.

Après diverses recherches faites par d'autres auteurs sur le sujet, l'étude de l'hydrogénation de la pyridine par électrolyse a été reprise, en vue plus spécialement de déterminer l'action de différents métaux pris comme cathodes et d'approfondir le mécanisme de la réaction. A cet effet, on a utilisé un appareillage permettant de mesurer parallèlement, durant l'électrolyse, le potentiel cathodique et l'hydrogène absorbé par la réaction.

Seuls les métaux à potentiels cathodiques suffisamment élevés, mesurés au cours de l'électrolyse, Pb, Cd, Hg, ont donné lieu à une forte fixation d'hydrogène sur la pyridine; l'emploi d'autres métaux, Pt poli, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Sn, n'a pas été favorable. Avec le Pt platiné, l'hydrogénation s'est néanmoins produite, par suite d'un effet catalytique; mais le rendement du courant a été faible.

Un parallélisme a été établi entre le pouvoir dépolarisant de corps tels que le nitrobenzène et la pyridine et la réduction du potentiel cathodique que ces corps provoquent par leur présence dans le catholyte. On a pu ainsi motiver une distinction énergétique entre les réactions de réduction et les réactions d'hydrogénation, en la fondant sur la différence d'affinité pour l'hydrogène d'un corps à réduire comme le nitrobenzène (forte diminution d'énergie libre) et d'un corps à hydrogéner, comme la pyridine (faible diminution d'énergie libre).

D'après les variations régulières, avec la durée de l'électrolyse, des potentiels cathodiques et des quantités de pipéridine formées, on doit conclure que l'hydrogénation ne procède pas par une série d'étapes intermédiaires représentées par des corps relativement stables; c'est ainsi que la tétrahydropyridine n'est pas hydrogénée électrolytiquement dans les conditions où la pyridine est transformée en pipéridine.

Nous tenons à remercier MM. *H. Paillard* et *A. Georg*, Drs ès Sc., Chefs de travaux pour le concours qu'ils nous ont prêté dans notre travail.

Nous exprimons notre sincère gratitude à l'*Aluminium-Fonds*, Neuhausen, qui a bien voulu nous accorder une subvention pour ces recherches.

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