

Électrolyse des sels alcalins d'acides organiques. I¹⁾.

Par

Julius Petersen,

attaché à l'École Polytechnique.

Il a paru, depuis Kolbe, beaucoup d'ouvrages traitant de l'électrolyse des sels d'acides organiques; mais ces travaux sont très disparates et en partie incomplets. C'est pourquoi l'on n'acquiert ordinairement qu'une mauvaise idée de chaque série d'acides vis-à-vis de l'électrolyse, même en réunissant les observations éparses. La présente étude est une première tentative pour donner un exposé collectif des relations surtout des acides gras et de la série oxalique dans l'électrolyse de leurs sels de potassium.

Pour faciliter la vue d'ensemble, je vais présenter en bloc les travaux de mes devanciers et les miens, disposés d'après des points de vue de la chimie.

Autant que possible, j'ai employé, dans toutes mes expériences, des solutions acidulées des sels de potassium. Là où l'on ne dit rien de particulier, la température d'expérience est environ 0° C.

¹⁾ Le travail dont voici le résumé, a été présenté, vers la fin d'octobre 1896, à l'Académie des Sciences, comme résolvant la question de chimie de cette même Académie.

Acides gras.

Acide formique.

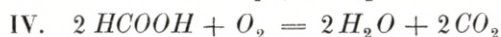
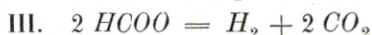
Bourgoin: Annales de ch. et de phys. [4], t. 14 157. 1868.

Renard: Jahresber. über die Fortschr. d. Ch. 1879 482.

N.-A. Bunge: Chem. Central-Bl. 1881 104.

H. Jahn: Ann. der Phys. u. Ch. N. F. 37 408. 1889.

L'électrolyse des sels de l'acide formique fait dégager, en quantités alternantes, de l'acide carbonique, de l'hydrogène et de l'oxygène. M. H. Jahn a établi les équations suivantes comme expressions des réactions qui ont lieu :



Or comme, selon les recherches de M. Bunge, il ne se dégage pas d'hydrogène au pôle positif, la réaction III ne semble pas avoir lieu, et, pour cette raison, M. Jahn pense que l'électrolyse s'exprime par I, II et IV. En tout cas, la teneur totale en hydrogène sera d'autant plus grande que la teneur en acide carbonique dégagé, indiquée par le double de la quantité d'oxygène dégagée. M. Jahn constata également ce fait par voie expérimentale.

Afin de voir l'influence de la concentration et de l'intensité du courant, j'ai effectué bon nombre d'analyses des gaz dégagés par l'électrolyse de solutions acidulées de formiate de sodium.

Tabl. 1.

Temp. °C.	25 p. c.			15 p. c.		
	1	$\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	1	1	$2\frac{1}{2}$
Ampères	0,50	2,25	5,40	0,50	2,30	5,40
Oxygène	0,40	0,35	0,40	1,95	1,65	1,25
Hydrogène	99,60	99,65	99,60	98,05	98,35	98,75
Acide carbonique	98,80	98,95	98,80	94,15	95,05	96,25

Tabl. 2.

Temp. °C.	5 p. c.			2 p. c.		
	+	+	+	+	+	+
	2	2	2	2	2	2
Ampères	0,50	2,25	5,25	0,50	2,10	4,50
Oxygène	9,55	10,05	11,05	17,40	19,75	21,60
Hydrogène	90,45	89,95	88,95	82,60	80,25	78,40
Acide carbonique	71,35	69,85	66,85	47,80	40,75	35,20

Tabl. 3.

Teneur saline centésimale de la solution	env. 0,5 amp. ; env. 0° C.			
	25	15	5	2
Oxygène	0,40	1,95	9,55	17,40
Hydrogène	99,60	98,05	90,45	82,60
Acide carbonique	98,80	94,15	71,35	47,80

Tabl. 4.

Teneur saline centésimale de la solution	env. 2,25 amp. ; env. 0° C.			
	25	15	5	2
Oxygène	0,35	1,65	10,05	19,75
Hydrogène	99,65	98,35	89,95	80,25
Acide carbonique	98,95	95,05	69,85	40,75

Tabl. 5.

Teneur saline centésimale de la solution	env. 5 amp. ; env. 0° C.			
	25	15	5	2
Oxygène	0,40	1,25	11,05	21,60
Hydrogène	99,60	98,75	88,95	78,40
Acide carbonique	98,80	96,25	66,85	35,20

Les deux indications de température des tableaux 1 et 2 montrent les températures initiale et finale pour l'électrolyse.

L'oxygène et l'hydrogène sont directement déterminés dans les mélanges de gaz exempts d'acide carbonique et sont, pour cette raison, indiqués en tantièmes pour cent de ces mélanges, tandis que l'acide carbonique est calculé par rapport à ces mélanges d'après les équations I, II et IV.

Les tableaux 1 et 2 montrent l'influence de l'intensité du courant, laquelle le plus souvent est faible, surtout pour les solutions fortes, tandis que, pour les faibles, elle est assez sensible et tend absolument à faire décroître la réaction IV, quand l'intensité du courant augmente.

Les tableaux 3—5 présentent les expériences de manière à faire voir l'influence de la concentration, quand on maintient constante l'intensité du courant. On constate alors qu'à mesure que décroît la concentration, la teneur en oxygène s'élève fortement; IV s'affaiblit donc.

Acide acétique.

- 1° Kolbe: Ann. der Chem. u. Pharm. 69 279. 1849.
- 2° Bourgoïn: Ann. de chim. et de phys. [4] t. 14 157. 1868.
- 3° G.-E. Moore: Ber. d. d. ch. Ges. 4 1519. 1871.
- 4° Kolbe u. Kempf: Journ. f. pr. Ch. [2] 4 46. 1871.
- 5° Renard: Jahresber. über die Fortschr. d. Ch. 1879 482.
- 6° Habermann: Sitzungsber. d. Wiener Akad. 81 747. 1880.
- 7° Habermann: Sitzungsber. d. Wiener Akad. 94 533. 1886.
- 8° Lassar Cohn: Ann. der Chemie. 251 335. 1889.
- 9° H. Jahn: Ann. d. Pharm. u. Ch. N. F. 37 420. 1889.
- 10° T.-S. Murray: Journal of the chem. soc. 61 10 Tr. 1892.

Comme il ressort de cette bibliographie, plusieurs savants ont électrolysé cet acide facilement accessible. Tous sont d'accord sur la formation d'acide carbonique, d'oxygène, d'hydrogène, d'éthane et d'acétate méthylique. Kolbe et Kempf (4°) indiquent qu'il se forme en même temps un peu d'éthylène, tandis que M. Murray (10°) conteste la rectitude de cette assertion.

L'ouvrage de M. Murray donnant d'une manière éminemment satisfaisante tous les renseignements désirables sur l'influence exercée, sur la composition des mélanges de gaz formés par la concentration et l'intensité du courant ainsi que par la température et d'autres conditions, je n'ai fait qu'un petit nombre d'analyses de gaz à titre de contrôle de mon propre travail.

Ampères . .	Solution à 20 p. c.								
	—	5,2	2,6	1,36	1,3	0,65	0,60	0,29	0,27
Éthane Hydrogène	} Déterminations de Murray	0,81	—	—	0,74	—	0,69	—	0,63
Éthane Hydrogène		} Les miennes	—	0,75	0,72	—	0,70	—	0,65

Comme le montre ce tableau, mes déterminations cadrent très bien avec la série de Murray.

Or, quoique l'électrolyse de l'acide acétique paraisse élucidée aussi parfaitement que possible, il y a au moins deux points faibles. D'abord on n'a jamais fourni de preuve complète de la formation d'acétate méthylique; ensuite on n'est pas d'accord sur la présence de l'éthylène dans les gaz formés.

Comme nous l'avons déjà dit, on pose communément en fait que l'électrolyse suscite la formation d'acétate méthylique; les indications de Kolbe et Kempf (4°) suggèrent même la formation d'un mélange d'acétate, de formiate et de carbonate méthyliques, sans que toutefois ces auteurs constatent ultérieurement comment ils peuvent prouver cette assertion. Que le mélange de gaz contienne un élément absorbable par l'acide sulfurique concentré et que la boule de coke employée à cet effet sente, après cet usage, l'acide acétique, ce sont là les faits sur lesquels on base la présence de l'acétate méthylique. Mais il faut y ajouter les expériences que voici. M. Murray fit passer à travers de l'éther de pétrole placé dans un réfrigérant

les gaz dégagés, qui venaient de traverser le chlorure de calcium et l'hydrate potassique, après quoi il agita à l'eau. Une partie de cette eau ayant une odeur fortement éthérée, fut traitée par 10^{cc} d'acide chlorhydrique déci-normal et tenue au chaud pendant plusieurs heures. En dosant avec de l'eau de baryte, on constata pour la teneur en acide une hausse qui correspondrait à 0^{gr},013 d'acétate méthylique. Toutefois ceci ne prouve pas que ce fût là en réalité de l'acétate méthylique. C'est pourquoi j'ai repris cette question.

Dans mes premières expériences en ce sens je ne croyais pas possible, il est vrai, d'isoler l'acétate méthylique, mais tâchais simplement de démontrer que la sursaturation à l'hydrate potassique et la distillation subséquente faisaient sortir de la solution électrolysée l'alcool méthylique. En effet, l'acétate méthylique se laissant facilement dissoudre dans l'eau, on devait chercher la majeure partie de cette substance dans la solution même, surtout par la raison que, comme à l'ordinaire, l'électrolyse s'effectuait à 0° C. Une solution concentrée d'acétate potassique (acidulé) fut alors électrolysée pendant 20 heures, tout en subissant par intervalles l'addition d'un peu d'acide acétique glacial, acidulant toujours la solution. Ici, comme partout ailleurs, à moins d'indication contraire, l'intensité du courant était d'environ $\frac{1}{2}$ ampère. L'électrolyse terminée, on enleva par distillation un tiers du liquide; on ajouta de l'hydrate potassique au produit distillé, après quoi l'on distilla de nouveau. Additionné de 9^{cc} d'alcool absolu, ce produit fut abandonné avec du carbonate de potassium anhydre; puis on en enleva par distillation 10^{cc}. Ensuite, d'après le procédé de MM. Alfred Riche et Ch. Bardy¹⁾, on transforma les alcools en iodures alcooliques, on les traita par l'aniline et on les oxyda d'un mélange de nitrate cuivrique, de sel marin et de sable, après quoi l'on put constater très nettement la présence

¹⁾ Comptes rendus LXXX 1076. 1875.

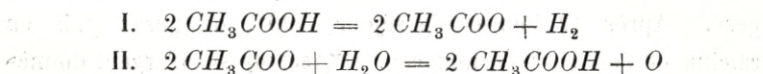
du violet de méthyle en extrayant par l'alcool. Ainsi, l'électrolyse forme un éther composé d'alcool méthylique; mais, pour prouver que c'est l'acétate méthylique, il faut faire l'expérience suivante. On fit subir 331 heures d'électrolyse à une solution concentrée d'acétate de potassium, en ajoutant toutes les trois heures un peu d'acide acétique glacial, en moyenne 1^{cc} par heure, et en refroidissant constamment de façon que durant l'expérience la température n'oscillât qu'entre -5° et $+5^{\circ}$ C. On fit passer par un tube d'absorption rempli d'eau et refroidi à la glace les gaz dégagés par l'électrolyse, afin de recueillir les vapeurs d'acétate méthylique entraînées. L'électrolyse achevée, on mélangea le contenu du tube d'absorption avec la solution électrolysée même, puis on sépara par distillation environ un tiers du liquide. Le produit distillé fut largement additionné de carbonate de potassium; après un court séjour, il en résulta une petite couche superficielle qui, enlevée au moyen d'un entonnoir à robinet, fut déshydratée au chlorure de calcium, puis redistillée. Cette distillation s'effectua à 57° — 65° C. L'acétate méthylique bout à $57,5$ C.; mais vu la faible masse de liquide, à peu près 4^{cc}, on avait introduit dans la cornue un peu de solution de chlorure de calcium; il faut donc probablement attribuer l'élévation du point d'ébullition à la présence d'une faible quantité d'eau. Dans le but d'identifier avec plus de précision ce produit, on en abandonna la moitié dans l'hydrate potassique alcoolique; on en sépara par distillation l'alcool et constata comme précédemment la présence de l'alcool méthylique par la formation du violet de méthyle. Réaction très forte. Ensuite on distilla avec l'acide phosphorique ce qui restait du traitement au potassium alcoolique, et le produit fut recueilli dans un verre contenant du carbonate d'argent en suspension dans de l'eau. On fit encore bouillir un peu, on filtra et évapora à siccité dans un creuset de porcelaine pesé. Après 12 heures de séjour à 90° , on pesa; puis on calcina et l'on pesa de nouveau. 0^{gr},1531 de sel d'argent donnè-

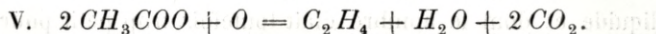
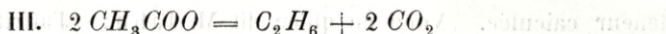
rent 0^{gr},1009 d'argent, ce qui correspond à 65,9 p. c. d'Ag. Or, l'acétate d'argent contient 64,5 p. c. d'Ag.; mais vu la faible quantité de sel d'argent, d'ailleurs un peu décomposé (foncé) parce que l'évaporation avait été assez longue, on ne pouvait guère espérer un meilleur résultat. Aussi je pense avoir bien prouvé dans cette expérience la formation de l'acétate méthylique par l'électrolyse de l'acide acétique. De plus, grâce à une expérience postérieure durant 687 heures, j'ai isolé environ 10^{cc} d'acétate méthylique ayant le point d'ébullition normal.

Passant à la question de la formation de l'éthylène, d'après l'indication sommaire de Kolbe et Kempf, il s'en forme, tandis que Murray avance qu'en faisant traverser du brome par les gaz dégagés électrolytiquement en 12 heures, il n'a pas obtenu trace de bromure d'éthylène.

Dans l'électrolyse ci-dessus de 331 heures, je fis passer les gaz à travers du brome, ce qui m'a donné environ 3^{cc} de bromure d'éthylène. Or, comme on pourrait attribuer à l'éthane cette faible teneur en bromure d'éthylène, je réitérai l'expérience dans l'électrolyse également susmentionnée de 687 heures; là, je fis passer les gaz par deux matras d'absorption se faisant suite, remplis de brome. Si maintenant la formation du bromure d'éthylène était réellement due à l'éthane, il se formerait du bromure d'éthylène dans l'un et l'autre matras d'absorption; si, au contraire, elle était due à l'éthylène seul, on ne trouverait du bromure d'éthylène que dans le premier matras. L'expérience réussit complètement: il s'était formée une abondance relative de bromure d'éthylène dans le premier matras, mais il n'y en avait pas trace dans le second. On a donc prouvé qu'en réalité l'électrolyse de l'acide acétique forme de l'éthylène en petite quantité.

Dès lors on peut exprimer par les équations ci-dessous la marche de l'électrolyse:





En général, I et III prédominent, V est toujours négligeable.

Acide propionique.

H. Jahn: *Annalen der Phys. u. Ch.* N. F. 37 430. 1889.

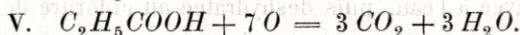
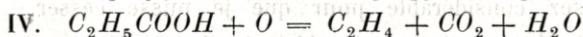
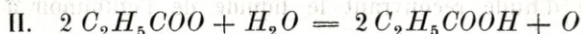
N.-A. Bunge: *Chem. Central-Blatt.* 1890, t. 1 382.

L'électrolyse du propionate de sodium fit trouver à M. Jahn que, comme on pouvait s'y attendre, il se développait de l'hydrogène, de l'acide carbonique et du butane; mais il trouva également de l'éthylène et par masses telles que le butane s'efface presque devant l'éthylène. En électrolysant (avec 4 éléments Bunsen, à 0° C.) une solution à 33¹/₃ p. c. de propionate de sodium acidifié au moyen d'acide propionique, il trouva après l'absorption de l'acide carbonique:

hydrogène: 62,43 p. c.; butane: 4,53 p. c.; éthylène: 33,03 p. c.

Un petit nombre d'autres expériences lui fournissent la preuve que la teneur en butane varie à l'inverse de la dilution.

M. Jahn pense donc que durant l'électrolyse les choses se passent comme suit:



Puis il cherche à prouver ce que ces équations ont d'exact et de complet, en calculant la teneur en acide carbonique dégagé dans un cas donné et en comparant ensuite le résultat avec la teneur qu'ont déterminée les expériences. Mais alors on constate que cette dernière dépasse toujours un peu la

teneur calculée. Voici ce qu'en dit M. Jahn: «J'attribue cet écart à une petite quantité de polyéthylènes restant dans le liquide et dont le nombre était toutefois trop petit pour pouvoir être constaté». Pourtant, à coup sûr, on doit chercher l'explication dans une tout autre circonstance, savoir qu'ici, par analogie à ce qui se passe pour l'acide acétique, il se forme du propionate éthylique; car



Toujours est-il que ceci fait augmenter la teneur en acide carbonique calculée d'après les équations de M. Jahn; et que cette combinaison se forme réellement, c'est ce que j'ai démontré par l'expérience suivante.

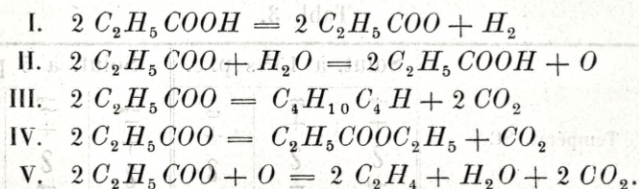
J'électrolysai pendant 422 heures, à 0° C. et 1/2 ampère, une solution faiblement acide à 40 p. c. de propionate de potassium, en ajoutant, à quelques heures d'intervalle, un peu d'acide propionique afin de maintenir acidule cette solution. Toutes les fois qu'il fallait ajouter l'acide, j'interrompais l'électrolyse, versais la solution dans un entonnoir à robinet, et en laissais peu de temps après s'écouler la plus grande partie, y ajoutais un peu d'acide, après quoi je continuais pendant quelques heures (3—5 heures) l'électrolyse, et le phénomène se reproduisait. Au bout de quelques jours d'électrolyse effectuée de cette manière, on distinguait nettement une petite couche d'huile recouvrant le liquide de l'entonnoir à robinet, et après 422 heures d'électrolyse il s'en était réuni une quantité assez considérable pour que je pusse cesser. L'huile isolée fut lavée à l'eau, puis déshydratée au chlorure de calcium et distillée après un jour de repos. Le produit fut de nouveau additionné de chlorure de calcium et redistillé le lendemain. Le point d'ébullition devrait être 98°—99° C.; cependant la masse entière ne distilla pas tout entière à cette température. On détermina les coefficients de saponification; pour cela on prit un peu plus de 1 gramme du liquide et le traita à chaud

par l'hydrate potassique alcoolique; puis on dosa l'excès de l'hydrate potassique par l'acide chlorhydrique demi-normal. Je trouvai 510, tandis que le chiffre calculé est 550. Alors je supposai qu'il restait encore un peu d'eau, et ajoutai pour cette raison encore une fois du chlorure de calcium, puis laissai séjourner jusqu'au lendemain; je fis alors la distillation, et, dans un échantillon distillant à environ 98° C., je fis une nouvelle détermination, et trouvai 545,4. —

La solution titrée fut ensuite précipitée par le nitrate d'argent. Le résidu (chlorure d'argent plus le sel d'argent de l'acide de l'éther composé) fut lavé à l'eau froide, après quoi on en fit l'extraction par l'eau bouillante. Après le filtrage et un court repos, il se décristallisa un sel d'argent qui se trouva contenir 59,34 p. c. d'argent, tandis que le propionate d'argent contient 59,67 p. c. d'argent.

Toute cette analyse montre donc que l'électrolyse du propionate de potassium donne réellement naissance au propionate éthylique. Je n'ai pas déterminé la teneur en éther composé isolé par cette expérience; mais, en dépit des distillations répétées, il en resta pourtant encore 15^{es} environ après les déterminations du coefficient de saponification.

Je pense donc qu'en substance la marche de l'électrolyse peut s'exprimer par les équations suivantes:



Les tableaux ci-dessous donnent les résultats des analyses quantitatives des gaz dégagés par l'électrolyse dans des conditions d'expérience différentes.

Tabl. 1.

Températ. °C.	Solution à 40 p. c.					
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	6	5	4	8
	+	+	+	+	+	+
	2	2	2	2	2	2
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	·	·	·	·	·	·
Ampères	0,54	1,43	2,23	3,38	5,25	7,25
Oxygène	0,50	0,55	0,30	0,15	0,40	0,75
Hydrogène	57,05	57,10	58,70	58,45	60,20	59,25
Butane	4,60	4,80	4,60	4,70	4,70	4,75
Éthylène	37,85	37,55	36,40	36,70	34,70	35,25

Tabl. 2.

Températ. °C.	Solut. à 30 p. c.			Solut. à 20 p. c.		
	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	5	0	1	2
	+	+	+	2	+	+
	2	2	2	2	2	2
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{2}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1}{2}$
	·	·	0	·	·	·
Ampères	0,51	2,25	5,25	0,45	2,03	4,63
Oxygène	0,65	0,10	0,05	1,00	0,40	0,25
Hydrogène	57,00	56,85	58,95	58,40	57,90	59,00
Butane	3,35	3,80	3,40	1,05	0,95	0,90
Éthylène	39,00	39,75	37,60	39,55	40,75	39,85

Tabl. 3.

Températ. °C.	Solut. à 13 $\frac{1}{3}$ p. c.			Solut. à 5 p. c.		
	$\frac{1}{2}$	2	6	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{3}$	7
	+	+	+	+	+	+
	2	2	2	2	2	2
	$\frac{1}{2}$	1	0	0	$\frac{1}{2}$	0
	·	·	0	0	·	0
Ampères	0,57	2,40	5,53	0,50	2,10	4,73
Oxygène	1,30	0,50	0,20	1,90	0,65	1,30
Hydrogène	58,50	57,95	58,10	63,20	59,55	59,00
Butane	0,50	0,65	0,80	0,30	0,40	0,60
Éthylène	39,70	40,90	40,90	34,60	39,40	39,10

Tabl. 4.

Températ. °C.	Sol. à 2 p. c.			Solut. à 5 p. c.	
	7	7	11	7	7
	2	2	2	2	2
Ampères	0,48	1,92	4,20	0,50	2,10
Oxygène	3,05	2,90	2,50	2,20	0,70
Hydrogène	65,90	64,15	65,20	62,05	60,10
Butane	0,35	0,35	0,40	0,35	0,45
Éthylène	30,70	32,60	31,90	35,40	38,75

Tabl. 5.

Teneur saline centésimale de la solution	Env. 0,5 amp.; env. 0° C.					
	40	30	20	13 ¹ / ₃	5	2
Oxygène	0,50	0,65	1,00	1,30	1,90	3,05
Hydrogène	57,05	57,00	58,40	58,50	63,20	65,90
Butane	4,60	3,35	1,05	0,50	0,30	0,35
Éthylène	37,85	39,00	39,55	39,70	34,60	30,70

Tabl. 6.

Teneur saline centésimale de la solution.	Env. 2 amp.; env. 0° C.					
	40	30	20	13 ¹ / ₃	5	2
Oxygène	0,30	0,10	0,40	0,50	0,65	2,90
Hydrogène	58,70	56,35	57,90	57,95	59,55	64,15
Butane	4,60	3,80	0,95	0,65	0,40	0,35
Éthylène	36,40	39,75	40,75	40,90	39,40	32,60

Tabl. 7.

Teneur saline centésimale de la solution	Env. 5 amp.; env. 0° C.					
	40	30	20	13 ¹ / ₃	5	2
Oxygène	0,40	0,05	0,25	0,20	1,30	2,50
Hydrogène	60,20	58,95	59,00	58,10	59,00	65,20
Butane	4,70	3,40	0,90	0,80	0,60	0,40
Éthylène	34,70	37,60	39,85	40,90	39,10	31,90

Les tableaux 1—4 montrent surtout l'action de l'intensité du courant, les tableaux 5—7 celle de la concentration. Les deux dernières analyses du tabl. 4 (solut. à 5 p. c.) sont des analyses-contrôles. On les a effectuées, parce que la faible teneur en éthylène à 0,50 amp. (tabl. 3; solut. à 5 p. c.), comparée à celle qui a été trouvée à 2,10 amp., pourrait dévoiler telle ou telle erreur. Cependant ce même fait se répète dans les analyses-contrôles, de sorte qu'on ne peut pas y voir le jeu du hasard.

Les tableaux montrent que le rôle de l'intensité du courant est restreint; toutefois, la plupart du temps, il semble que la teneur en oxygène baisse et que la teneur en butane s'élève, quand l'intensité du courant augmente. —

L'influence de la concentration saute davantage aux yeux. Sur ce point, on constate que la teneur en butane diminue à mesure que la solution est plus diluée, et qu'en même temps la teneur en oxygène s'élève. Tout d'abord, la teneur en éthylène s'élève quand on dilue la solution, et semble atteindre un maximum allant à environ 14 p. c., après quoi elle se remet à baisser quand la dilution reprend.

Quant aux analyses de gaz, je me bornerai à dire que l'éthylène fut dosé par absorption dans l'acide sulfurique fumant, et qu'on traita le butane et l'hydrogène comme d'ordinaire. —

Acide butyrique.

Kolbe: *Memoirs of the chem. soc.* Vol. III. 1845—48. 378.

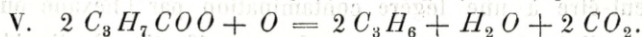
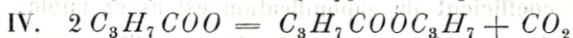
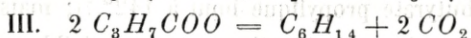
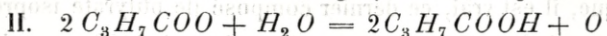
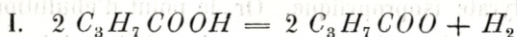
N.-A. Bunge: *Chem. Central-Blatt* 1890. vol. I. 383.

J. Hamonet: *Compt. rend.* CXXIII. 1896.

Au moment où je commençai l'électrolyse des deux acides butyriques, on ne disposait que des communications faites à ce sujet par Kolbe et M. N.-A. Bunge. On avait alors démontré que l'électrolyse donnait de l'acide carbonique, de l'hydrogène, de l'oxygène et du propylène. Kolbe pensait en

outré qu'il se formait de l'hexane; mais je n'ai pu découvrir les recherches ultérieures qu'on annonçait. M. N.-A. Bunge, dont le travail ne se trouve qu'en langue russe, a bien voulu, dans une lettre particulière (à la date du 31 mai 1895), me communiquer ses résultats de l'électrolyse des deux acides butyriques. Ces résultats peuvent dénoter la formation de l'hexane, sans que toutefois il ait été isolé. C'est pourquoi mes premières recherches ont porté tout naturellement à fixer le côté qualitatif de la question, surtout la formation de l'hexane, par une analyse soigneuse des produits formés. —

Par analogie, les acides précédemment traités permettraient d'attendre que les réactions suivantes eussent lieu :



C'est pourquoi l'on fit subir l'électrolyse à une solution acidule de butyrate de potassium, dans des conditions pareilles à celles qu'on a décrites pour l'acide propionique. L'électrolyse agissait depuis quelques heures, et l'on trouva isolée une petite couche d'huile dont la quantité, après 201 heures d'électrolyse, fut assez considérable pour permettre d'arrêter l'électrolyse. L'huile isolée fut abondamment lavée à l'eau et fut ensuite déshydratée au chlorure de calcium. Puis on effectua une distillation fractionnée, en recueillant surtout ce qui s'évaporait à environ 70°, après quoi l'on recueillit encore surtout ce qui s'évaporait à plus de 120°. Le premier produit de la distillation fut dissous dans l'hydrate potassique alcoolique et abandonné pour le lendemain, afin de décomposer la trace d'éther composé qui aurait pu passer en même temps. Puis on ajouta une grande quantité d'eau, et comme ceci isola un liquide incolore qui, lavé à l'eau et après la déshydratation au

chlorure de calcium, donna 68° — 69° pour point d'ébullition, on a par conséquent démontré que l'électrolyse du butyrate de potassium fait naître de l'hexane. En répétant la distillation fractionnée, je débarrassai d'hexane l'éther composé, mais le point d'ébullition n'atteignit qu'à 126° . Alors je déterminai le coefficient de saponification, et trouvai 399 (calcul, 431). Ensuite le sel d'argent fut préparé à l'acide, et un dosage d'argent donna 55,54 p. c. d'Ag (calcul, 55,38 p. c. d'Ag). Comme en outre il est facile de distinguer au microscope entre le butyrate d'argent et l'isobutyrate d'argent, et que ceci se trouvait être du butyrate d'argent normal, on a donc prouvé par là que l'éther composé est ou bien du butyrate propylique ou bien du butyrate isopropylique. Or, le point d'ébullition 126° C. indique, il est vrai, ce dernier composé (le butyrate isopropylique bout à 128° , le butyrate propylique bout à 142° , 7); mais, d'une part, le coefficient de saponification est assez faible, fait dû peut-être à une légère contamination par l'hexane ou l'alcool propylique (ayant pour cause la saponification du liquide durant l'électrolyse), ce qui ferait encore baisser trop le point d'ébullition, et, d'autre part, il ne semble pas y avoir lieu d'admettre une altération de constitution en dedans du radical C_3H_7 dans la réaction: $2 C_3H_7COO = C_3H_7COOC_3H_7 + CO_2$. C'est pourquoi je supposai que l'électrolyse avait donné du butyrate propylique.

Sur ces entrefaites, le travail de M. J. Hamonet parut avant la rédaction du présent ouvrage. Par l'électrolyse du butyrate de potassium et en employant un courant de 5 ampères, M. Hamonet a provoqué, en 22 heures, la formation de 18^{gr} d'alcool isopropylique, 4^{gr},5 de butyrate isopropylique bouillant à 128° — 129° et 4 ou 5 grammes d'un produit à point d'ébullition plus élevé, tandis qu'il n'a pu constater la présence de l'hexane. Pour cette raison, je refis mon analyse en augmentant l'échelle.

Une électrolyse de 466 heures consumma 500^{gr} d'acide

butyrique, et l'on recueillit une couche d'huile de 133^{cc} en tout. Après lavage à l'eau et déshydratation au chlorure de calcium, on fit une distillation fractionnée dans un appareil distillatoire spécial. Entre 68°,5 et 69°,8 on recueillit 35^{gr} d'hexane. Puis on en recueillit un peu qui distilla avant 126°, et ensuite différents produits dont le point d'ébullition atteignit 170°. Ces derniers, mélangés convenablement, furent redistillés. On recueillit les fractions que voici: I: 126°—131° (env. 10^{cc}); II: 131°—135° (env. 25^{cc}); III: 135°—140° (env. 10^{cc}); IV: 140°—145° (env. 6^{cc}); de plus, il y avait encore un petit reste dans la cornue; mais, comme alors le produit répandait une odeur empyreumatique des plus désagréables, on arrêta la distillation. Si j'ajoute encore que la séparation par distillation des solutions électrolysées mêmes me donna env. 20^{gr} d'alcool isopropylique, le tout concorde, il est vrai, avec les résultats obtenus par M. Hamonet, en tant que cela confirme la présence du butyrate isopropylique; mais tout porte à croire qu'il se forme en outre des quantités abondantes de butyrate propylique. On fit barboter dans le brome les gaz dégagés par les différentes électrolyses, et le bromure de propylène qui en résulta fut dépuré et distillé. En tout, y compris le bromure obtenu par l'électrolyse de l'isobutyrate de potassium, l'on a 1205^{gr} de bromure de propylène pur. —

Après avoir fixé de cette manière le côté qualitatif de l'électrolyse, j'ai effectué bon nombre d'analyses des gaz dégagés dans différentes conditions d'expérience, afin de voir l'influence de la concentration et de l'intensité du courant sur la marche de l'électrolyse. — Les teneurs en hexane trouvées dans les mélanges de gaz dégagés n'ont, cela va sans dire, aucune importance quant aux valeurs absolues, parce qu'il faut bien supposer que la plus grande partie de l'hexane est restée dans la solution, l'électrolyse ayant été effectuée à 0° C. Mais je pense que ces teneurs mettent bien à même de déterminer les proportions relatives

dans les différentes conditions, ce que prouvent bien aussi les oscillations peu brusques des résultats.

Tabl. 1.

Températ. °C.	Solut. à 20 p. c.					
	$\frac{1}{2}$	1	$2\frac{1}{2}$	3	4	∞
	2	2	2	2	2	2
Ampères	0,50	1,50	2,55	3,75	5,10	6,75
Oxygène	0,90	0,75	0,75	0,70	0,75	0,85
Hydrogène	62,50	60,65	58,10	56,30	55,45	56,75
Propylène	33,50	34,80	36,00	37,80	38,50	35,45
Hexane	3,10	3,80	5,15	5,20	5,30	6,95

Tabl. 2.

Teneur saline centésimale de la solution	1,5 amp. ; env. 0° C.				
	40	20	10	5	2
Oxygène	1,20	0,75	0,80	0,80	2,10
Hydrogène	57,85	60,65	63,20	66,75	70,05
Propylène	34,15	34,80	32,75	30,35	27,00
Hexane	6,80	3,80	3,25	2,10	0,85

Le tabl. 1 montre l'influence de l'intensité du courant sur l'électrolyse d'une solution à 20 p. c. de butyrate de potassium. Les variations d'intensité de courant, 0,50 à 6,75 ampères, ne paraissent pas avoir notablement réagi. Ainsi, la teneur en oxygène dégagé est à peu près constante, et les oscillations relativement petites pour l'hydrogène. La teneur en hexane montre une hausse décidée, si l'intensité du courant augmente; il en est de même, dans une certaine mesure, de la teneur en propylène. —

Le tabl. 2 indique l'influence de la concentration, quand on maintient constante l'intensité du courant. Cette influence

se montre très grande; ce qui saute aux yeux, c'est surtout que la teneur en hydrures de carbone (hexane comme propylène) diminue fortement, si la dilution augmente, tandis qu'en même temps la teneur en hydrogène va en s'élevant.

Somme toute, l'augmentation de l'intensité du courant donne des manifestations dans le même sens que l'accroissement de la concentration.

Acide isobutyrique.

N.-A. Bunge: Chem. Central-Blatt 1890, vol. I, 383.

J. Hamonet: Compt. rend. CXXIII. 1896.

M. Bunge a constaté ici la présence du propylène comme dans l'acide butyrique; mais le composé C_6H_{14} n'a pas été isolé, tandis que pourtant, après l'effectuation de quelques analyses de gaz, il en doit supposer la présence. D'éther composé, il n'en est pas question.

Or, selon toute probabilité, les mêmes équations qui sont l'expression de l'électrolyse de l'acide butyrique, pourront s'appliquer directement ici, pourvu qu'on se rappelle bien qu'au lieu d'hexane normal il faut s'attendre au diisopropyle, et, à la place du butyrate propylique normal (avec des proportions plus ou moins grandes de butyrate isopropylique), à l'isobutyrate isopropylique. Pour décider cette question, j'entrepris l'électrolyse d'une solution concentrée d'isobutyrate de potassium, dans les conditions d'expérience ordinaires. Après 364 heures d'électrolyse, j'avais recueilli dans l'entonnoir à robinet environ 45^{cc} d'huile, et en outre il s'était formé à peu près 350^{gr} de bromure de propylène. L'huile isolée fut traitée exactement comme pour l'acide butyrique; aussi bien, je constatai qu'il s'était formé et une paraffine, diisopropyle, et un éther composé, isobutyrate isopropylique. La plus grande partie de l'éther composé fut recueillie à 118°—121°, tandis qu'une faible quantité avait un point d'ébullition plus élevé. Le produit recueilli à 118°—121° fut examiné de plus près.

D'abord je fis une détermination du coefficient de saponification; elle donna pour résultat 417,6 (calcul, 431,5). Puis j'effectuai un dosage d'argent dans le sel d'argent précipité après le titrage et ensuite recristallisé. Je trouvai 55,3 p. c. d'Ag (calcul, 55,38 p. c. d'Ag). Le sel d'argent fut examiné au microscope et présenta l'apparence caractéristique de l'isobutyrate d'argent. Il n'y a donc ici aucun doute que l'éther composé ne soit réellement l'isobutyrate isopropylique. Quant à la paraffine, la question était un peu plus difficile. C'est que la masse principale de l'huile isolée est de l'isobutyrate isopropylique, tandis qu'il n'y a que très peu de diisopropyle (par opposition à ce qui est le cas pour l'acide butyrique, où il s'était formé des quantités d'hexane considérables). Toutefois je réussis, en procédant comme pour l'hexane, à isoler assez de diisopropyle pour que le point d'ébullition pût réellement faire constater que c'était là ce composé.

Pour plus ample confirmation, je réitérai l'expérience en effectuant une électrolyse de 687 heures (simultanément avec celle que j'ai mentionnée sous *Acide acétique*), où l'on consumma 450^{gr} d'acide isobutyrique. On constata la présence des mêmes composés que précédemment, et on les identifia. En outre on obtint environ 20^{gr} d'alcool isopropylique par distillation et déshydratation au carbonate de potassium de la solution électrolysée même.

Tabl. 1.

Températ. °C.	Solut. à 20 p. c.					
	0	+2	+25	+46	+72	+81
Ampères	0,50	1,50	2,55	3,75	5,40	6,50
Oxygène	0,40	0,35	0,45	0,50	0,65	0,65
Hydrogène	61,65	59,25	58,20	54,50	54,25	51,80
Propylène	37,35	39,75	40,60	43,90	43,95	46,15
Diisopropyle	0,60	0,65	0,75	1,10	1,15	1,40

Tabl. 2.

Teneur saline centésimale de la solution	1,5 amp.; env. 0° C.					
	40	20	10	5	2	NB. 20
Oxygène	0,45	0,50	0,55	0,55	2,55	0,45
Hydrogène	58,55	59,30	61,80	64,35	67,25	58,60
Propylène	40,15	39,55	37,15	34,70	29,90	40,20
Diisopropyle	0,85	0,65	0,50	0,40	0,30	0,75

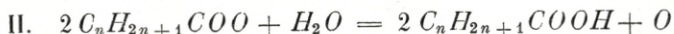
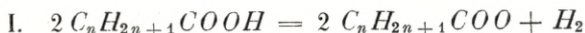
Comme le montre le tabl. 1, l'intensité du courant influe un peu plus sur la marche de l'électrolyse que dans le cas de l'acide butyrique. Ce sont les teneurs en propylène et en diisopropyle qui montrent avec une netteté particulière l'influence du courant, le sens de ce dernier étant d'ailleurs le même que pour l'acide butyrique.

Le tabl. 2 montre des manifestations nettes de l'action de la concentration, analogues à celles de l'acide butyrique. La colonne NB. donne l'analyse d'un mélange de gaz résultant de l'électrolyse de la solution à 20 p. c., après qu'on y eut ajouté en sus 2^{es} d'acide isobutyrique afin de voir si une petite augmentation de la teneur en acide libre avait une influence appréciable. Comme on le voit, il n'en est pas ainsi. Les deux analyses de gaz du tabl. 1, 1,50 ampères, et du tabl. 2, 20 p. c., ont été effectuées indépendamment l'une de l'autre. La concordance des résultats devient donc un bon contrôle.

Puis l'un et l'autre tableau montrent clairement que, dans l'électrolyse de l'acide isobutyrique, la teneur en diisopropyle est de beaucoup plus petite que la teneur en hexane dans l'électrolyse de l'acide butyrique, ce qui, également, concorde bien avec le résultat des essais qualitatifs.

Ici s'arrêtent jusqu'à nouvel ordre mes études sur l'électrolyse des acides gras.

A tout prendre, on peut bien dire que (aussi loin que sont poussées les recherches) l'électrolyse des sels de potassium de ces acides dans une solution aqueuse acidule peut au fond s'exprimer par les équations suivantes :



Les équations III, IV et V donnent les « résultats » proprement dits de l'électrolyse, et, comme on l'a montré dans ce qui précède, c'est tantôt l'une, tantôt l'autre qui l'emporte. Tandis que, pour l'acide acétique, III est prédominante, IV tout à fait subordonnée et V négligeable, nous voyons, pour les acides propionique, butyrique et isobutyrique, V arriver à prédominer et IV acquérir une certaine importance, tandis que III va fortement en décroissant; ici, cependant, il se produit encore pour les deux acides butyriques isomères une différence, III s'étant le plus effacée pour la part de l'acide isobutyrique.

Série oxalique.

Acide oxalique.

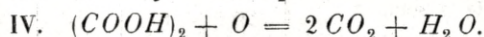
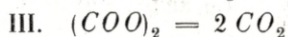
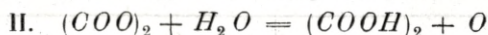
Bourgoin: Ann. de chim. et de phys. 4^e série, t. 14 157. 1868.

N. Bunge: Ber. der deutsch. ch. G. vol. 9 78. 1876.

Renard: Jahresber. ü. die Fortschr. d. Ch. 1879 482.

Balbiano et Alessi: Ber. d. deutsch. chem. G., vol. 15 2236.

Abstraction faite de ce que, dans des conditions spéciales, MM. Balbiano et Alessi ont observé une réduction de l'acide oxalique en acide glycolique pendant l'électrolyse, ainsi qu'un dégagement d'oxyde de carbone, on peut en général exprimer l'électrolyse de l'acide oxalique par les équations suivantes :



Tout ce que l'électrolyse nous dit des oxalates confirme ces équations. D'entre les formules citées, on en peut bien supprimer III ou IV, tant qu'il s'agit seulement d'expliquer l'apparition de l'acide carbonique et le fait que la teneur en acide carbonique constitue toujours le double de la différence entre la teneur en hydrogène dégagé et le double de la teneur en oxygène dégagé. Précisément à cause de cela, des analyses de gaz ne peuvent pas donner une idée de la question de savoir si c'est III ou IV, ou bien III et IV qui donnent l'expression vraie de la marche de l'électrolyse. Ainsi, la seule chose qui ait de l'intérêt concernant les analyses de gaz, c'est le dosage de l'oxygène; car il permet de calculer le reste. Aussi ai-je effectué de ces dosages dans les mélanges de gaz développés, en électrolysant des solutions acidules d'oxalate de potassium et les électrolysant, comme d'ordinaire, dans une atmosphère d'acide carbonique, après quoi, l'acide carbonique ayant été absorbé, j'ai déterminé les quantités relatives d'oxygène et d'hydrogène. Puis j'ai calculé la teneur en acide car-

Tabl. I.

Températ. °C.	Solut. à 20 p. c.					
	1	1	0	2	2	3
	2	2	2	2	2	2
	1	1	1	1	1	1
Ampères	0,50	1,50	2,65	3,65	5,25	6,55
Oxygène	0,25	0,15	0,20	0,15	0,35	0,25
Hydrogène	33,55	33,45	33,55	33,50	33,65	33,60
Acide carbonique	66,20	66,40	66,25	66,35	66,00	66,15

Tabl. 2.

Teneur saline centésimale de la solution	1,5 amp.; env. 0° C.			
	20	10	5	2
Oxygène	0,15	0,40	0,45	4,80
Hydrogène	33,45	33,70	33,75	38,15
Acide carbonique	66,40	65,90	65,80	57,05

bonique correspondante, et enfin les résultats ont été exprimés en tantièmes pour cent.

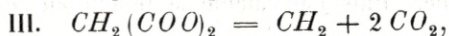
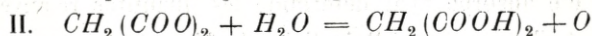
Les tableaux 1 et 2 montrent que la variation de l'intensité du courant n'a pour ainsi dire aucune influence sur la composition des mélanges de gaz dégagés, tandis qu'une forte dilution fait hausser la teneur en oxygène.

Acide malonique.

Heinrich von Miller: Journ. f. pr. Ch., vol. 127 328. 1879.

E. Bourgoin: Bull. de la soc. chim. de Paris. N. S. t. 33 417. 1880.

En électrolysant les malonates on devrait s'attendre aux réactions que voici:

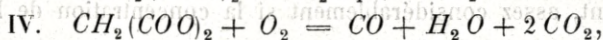
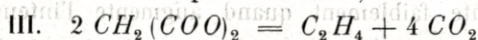


sans toutefois qu'on pût attendre un dégagement de CH_2 . Ce qu'il y aurait de plus probable, ce serait une oxydation immédiate, par exemple, $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Et nous voyons aussi une concordance avec les expériences de Bourgoin: il trouve de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et point d'hydrures de carbone. Cependant il pourrait encore y avoir une chance pour que deux molécules de méthylène pussent se réunir en éthylène ($2\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$). C'est aussi ce que pense M. v. Miller, qui, en faisant barboter dans le brome les gaz dégagés, en est arrivé à obtenir une faible quantité de bromure, dont toutefois

l'analyse plus détaillée ne sert pas de preuve à cette opinion, vu l'insuffisance de l'échantillon.

Or, pour décider s'il se formait vraiment un peu d'éthylène dans l'électrolyse, j'en fis une de fort longue durée en traitant de la manière ordinaire le malonate de potassium, et fis passer à travers le brome les gaz dégagés. Cette électrolyse prit environ 1000 heures en tout, et consumma 300^{gr} d'acide malonique. Je réussis alors à isoler une faible quantité d'un bromure qui, lavé à l'eau et déshydraté au chlorure de calcium, fit constater un point d'ébullition de 131°—132° C. Puis je déterminai, comme à l'ordinaire, les points de congélation et de liquéfaction, respectivement + 1° et + 6° C. Il est donc hors de doute que l'électrolyse suscite l'éthylène, bien qu'en quantité trop minime pour être cotée par une analyse de gaz ordinaire. D'après ceci, les équations suivantes peuvent exprimer l'électrolyse de l'acide malonique :

I et II comme précédemment, et ensuite



III étant toutefois entièrement négligeable.

Tabl. 1.

Tempér. °C	Solut. à 20 p. c.				
	1	2	3	4	5
Ampères	0,50	1,50	2,65	4,65	6,50
Oxygène	31,05	30,90	30,40	30,40	31,45
Hydrogène	67,95	68,00	68,45	67,90	67,10
Oxyde de carbone	1,00	1,10	1,15	1,70	1,45

Tabl. 2.

Teneur saline centésimale de la solution	1,5 amp.; env. 0° C.			
	40	20	10	5
Oxygène	26,40	30,90	33,05	33,10
Hydrogène	70,45	68,00	66,75	66,90
Oxyde de carbone	3,15	1,10	0,20	0,00

Les tableaux 1 et 2 montrent l'état des choses dans différentes conditions d'expérience, les analyses de gaz ayant porté comme d'ordinaire sur les mélanges de gaz exempts d'acide carbonique. Selon ces mêmes tableaux les proportions d'oxygène et d'hydrogène l'emportent de beaucoup ou, en d'autres termes, les équations I et II expriment dans ses traits essentiels la marche de l'électrolyse. Par conséquent il en est de l'acide malonique à très peu près comme d'un acide inorganique.

La teneur en oxyde de carbone (produit de l'oxydation du méthylène) monte faiblement quand augmente l'intensité du courant, assez considérablement si la concentration de la solution augmente.

Acide succinique.

Kolbe: Ann. der Chem. u. Pharm. 113 244. 1860.

Kékulé: do. do. 131 79. 1864.

Bourgoin: Ann. de chim. et de phys. 4^e sér., t. 14 157. 1868.

L'électrolyse des succinates peut, dans des conditions différentes, former de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de l'éthylène; également de l'oxyde de carbone et de l'acétylène. Les électrolyses du succinate de potassium que j'ai faites (en vue d'analyses de gaz) en solution acidule, ne donnèrent ni oxyde de carbone ni acétylène en quantités permettant d'en découvrir la trace dans les analyses. C'est pourquoi les équations suivantes donnent les traits principaux de la marche de l'électrolyse:

- I. $C_2H_4(COOH)_2 = C_2H_4(COO)_2 + H_2$
 II. $C_2H_4(COO)_2 + H_2O = C_2H_4(COOH)_2 + O$
 III. $C_2H_4(COO)_2 = C_2H_4 + 2CO_2$

Tabl. 1.

Tempér. °C.	Solut. à 20 p. c.					
	+	+	+	+	+	+
	2	2	2	2	2	2
	·	·	·	·	·	·
Ampères	0,50	1,50	2,65	3,70	5,10	6,30
Oxygène	31,35	28,35	24,90	24,10	22,15	19,95
Hydrogène	65,75	67,90	67,50	67,30	68,85	68,75
Éthylène	2,90	3,75	7,60	8,60	9,00	11,03

Tabl. 2.

Teneur saline centésimale de la solution	1,5 amp. ; env. 0° C.				
	40	30	20	10	5
Oxygène	12,00	20,55	28,35	32,65	32,60
Hydrogène	64,30	65,00	67,90	66,65	67,15
Éthylène	23,70	14,45	3,75	0,70	0,25

Le tabl. 1 montre qu'ici aussi une augmentation de l'intensité du courant tend à faire hausser la teneur en hydrure de carbone.

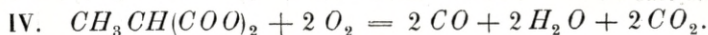
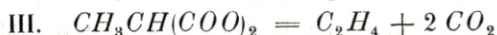
Le tabl. 2 montre que des modifications dans la concentration se manifestent dans le sens ordinaire ; mais ici la concentration se montre jouer un rôle de beaucoup plus important que dans aucun autre acide étudié jusqu'ici.

Acide isosuccinique.

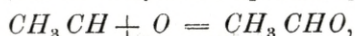
Lassar-Cohn: *Annalen der Chem.* 251 335. 1889.

Les recherches de M. Lassar-Cohn sur l'électrolyse de l'acide isosuccinique (acide méthylmalonique) ne lui firent pas trouver d'hydrures de carbone, mais seulement de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'acide carbonique et un peu d'oxyde de carbone.

L'électrolyse d'une solution acidule du sel de potassium me fit trouver que, outre les gaz ordinaires: oxygène, hydrogène et acide carbonique, il se dégageait un peu d'oxyde de carbone et d'éthylène. C'est pourquoi les équations suivantes peuvent exprimer la marche de l'électrolyse:



Les équations I et II expriment les réactions ordinaires et inévitables, si prédominantes surtout dans la série oxalique. L'équation III explique la formation de l'éthylène, comme IV celle de l'oxyde de carbone. Cependant je me figurais la possibilité éventuelle de l'oxydation spéciale que voici:



et pour l'examiner, je fis subir, dans les conditions ordinaires, l'électrolyse à la solution, après avoir effectué des analyses de gaz subséquentes, en additionnant de l'acide tant qu'il y en avait (j'avais préparé en tout 70^{gr} d'acide méthylmalonique). Cette électrolyse dura 152 heures. Ensuite je fis subir à la solution une distillation pendant laquelle elle se colorait en brun-jaune de plus en plus, tandis que le produit de la distillation était faiblement jaunâtre. Voici les réactions non équivoques que ce dernier donna pour l'aldéhyde: Chauffé à la liqueur de Fehling, un petit échantillon donna une séparation abondante d'oxyde cuivreux.

Ajouté à une solution ammoniacale de nitrate d'argent contenant de l'hydrate de soude, un second échantillon donna une grande nappe d'argent.

Enfin un troisième petit échantillon fut dilué jusqu'à occuper 20^{cc}, puis bouilli un instant avec quelques centimètres cubes d'une solution concentrée d'hydrate de soude. Un court séjour donna de la résine d'aldéhyde.

La supposition se trouva donc confirmée: il se forme réellement de l'aldéhyde, bien qu'en faible quantité.

Tabl. 1.

Tempér. °C.	Solut. à 20 p. c.				
	1	2	3	4	5
	20	20	20	20	20
Ampères	0,50	1,50	2,65	3,60	5,00
Oxygène	24,30	14,15	9,75	7,70	6,65
Hydrogène	74,05	83,90	88,15	89,50	90,45
Éthylène	1,05	1,20	1,20	1,70	1,70
Oxyde de carbone	0,60	0,75	0,90	1,10	1,20

Tabl. 2.

Teneur saline centésimale de la solution	1,5 amp.; env. 0° C.			
	40	20	10	5
Oxygène	8,20	14,15	24,75	31,10
Hydrogène	89,10	83,90	74,15	68,00
Éthylène	1,95	1,20	0,55	0,55
Oxyde de carbone	0,75	0,75	0,55	0,35

En considérant ces tableaux, on trouve que l'intensité du courant aussi bien que la concentration ont ici une influence

analogue à celle qu'on a observée dans l'électrolyse de l'acide succinique. Ainsi, à intensité du courant et à concentration croissantes, la teneur en éthylène monte dans l'un et dans l'autre endroit, quand même la manifestation elle-même diffère beaucoup pour les deux acides. D'autre part, même pour l'observateur superficiel, la relation mutuelle des teneurs en oxygène et en hydrogène semble présenter quelque discordance. Ceci tient à ce que, tandis que l'électrolyse de l'acide succinique fait abonder l'éthylène, dans le cas de l'acide isosuccinique la majeure partie du CH_3CH correspondant s'oxyde tout de suite. Aussi acquiert-on une meilleure intelligence de l'état des choses, en regardant les tableaux ci-dessous, où la proportion $\frac{a}{b}$ désigne ce qu'on pourrait appeler le *degré d'oxydation*, a étant la quantité d'oxygène consommée pendant l'électrolyse pour l'oxydation, tandis que b désigne la quantité totale d'oxygène qui se serait formée, si aucune oxydation n'avait lieu.

Pour l'acide succinique, l'exemple suivant montre comment on calcule a et b .

Ex. Solut. à 20 p. c.; 2,65 amp.; tabl. 1, p. 423. Comme (équat. I et III, p. 423) la teneur en éthylène correspond au même volume d'hydrogène, $\frac{1}{2}(67,50 - 7,60) = 29,25$ sera égal à la quantité totale d'oxygène b . Or, comme il s'en forme 24,90, l'oxydation en a consommé 5,05 (a).

Voici comment a et b se calculent pour l'acide isosuccinique:

Ex. Solut. à 20 p. c.; 2,65 amp.; tabl. 1, p. 425. On commence par retrancher de la teneur en hydrogène la teneur en éthylène, soit $88,15 - 1,20 = 86,95$ (équat. I et III); puis la moitié de la teneur en oxyde de carbone, soit $86,95 - 0,45 = 86,50$ (équat. I et IV). La moitié du reste, 43,25, constitue donc la teneur en oxygène totale, tandis que la quantité d'oxygène consommée est égale à $43,25 - 9,75 = 33,50$.

Tabl. 1.

Ampères	Acide succinique. Solut. à 20 p. c.					
	0,50	1,50	2,65	3,70	5,10	6,30
a: Oxygène consommé	0,075	3,725	5,05	5,25	7,775	8,775
b: Quantité d'oxygène totale.	31,425	32,075	29,95	29,35	29,925	28,725
$\frac{a}{b}$	0,002	0,116	0,169	0,179	0,260	0,305

Tabl. 2.

Teneur saline centésimale de la solution	Acide succinique. 1,5 amp.				
	40	30	20	10	5
a: Oxygène consommé	8,30	4,725	3,725	0,325	0,85
b: Quantité d'oxygène totale.	20,30	25,275	32,075	32,975	33,45
$\frac{a}{b}$	0,409	0,187	0,116	0,010	0,025

Tabl. 3.

Ampères	Acide isosuccinique. Solut. à 20 p. c.				
	0,50	1,50	2,65	3,60	5,0
a: Oxygène consommé	12,05	27,01	33,50	35,925	37,425
b: Quantité d'oxygène totale	36,35	41,16	43,25	43,625	44,075
$\frac{a}{b}$	0,332	0,656	0,775	0,824	0,849

Tabl. 4.

Teneur saline centésimale de la solution	Acide isosuccinique. 1,5 amp.			
	40	20	10	5
a: Oxygène consommé	35,185	27,01	11,91	2,54
b: Quantité d'oxygène totale.	43,385	41,16	36,66	33,64
$\frac{a}{b}$	0,811	0,656	0,325	0,076

Or, si nous comparons les tableaux 1 et 3, ainsi que 2 et 4 (p. 427), les valeurs de $\frac{a}{b}$ montrent que pour les deux acides l'influence de l'intensité du courant et celle de la concentration sont identiques (c'est-à-dire qu'elles agissent dans le même sens), l'oxydation augmentant dans l'un et l'autre cas, quand l'intensité du courant ou la concentration croissent. Mais, d'autre part, on voit clairement que l'oxydation est beaucoup plus forte pour l'acide isosuccinique que pour l'acide succinique.

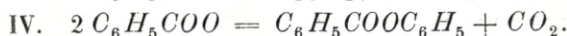
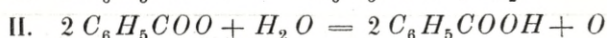
Acides aromatiques.

Acide benzoïque.

Bourgoin : Ann. de chim. et de phys. [4]. 14 157. 1868.

W. Löb : Chem. Central-Blatt. 1896 423.

Si l'électrolyse de l'acide benzoïque procédait comme celle des acides gras, on devrait s'attendre généralement aux réactions suivantes (outre les oxydations secondaires) :



Cependant aucun des savants qui se sont jusqu'ici occupés de l'électrolyse de cet acide, n'a réussi à constater III ou IV. En substance, I et II expriment la marche de l'électrolyse.

En électrolysant le benzoate de potassium (la solution était additionnée d'un peu de carbonate de potassium, ce qui empêchait la séparation de l'acide benzoïque, voir II), je n'ai trouvé dans les gaz dégagés que de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Dans la solution même, qui prenait durant l'électrolyse une couleur de plus en plus foncée, vu la formation de composés goudronneux, je ne suis parvenu à isoler par l'électrolyse aucun produit nouveau.

Un petit nombre d'analyses de gaz ont été conduites de telle sorte qu'après chaque heure d'électrolyse on levait toujours un échantillon, pour étudier l'acide carbonique. Ce dernier est également déterminé ici.

Tabl. 1.

Ampères	Solut. à 20 p. c. env. 0° C.			
	0,50	1,50	3,25	5,25
Acide carbonique	2,95	5,20	4,40	6,70
Oxygène	27,45	27,20	27,25	29,15
Oxyde de carbone	0,85	0,75	0,60	0,60
Hydrogène	68,75	66,85	67,75	63,55

Tabl. 2.

Teneur saline centésimale de la solution	1,5 amp. ; env. 0° C.		
	20	10	5
Acide carbonique	5,20	5,40	2,30
Oxygène	27,20	28,15	27,60
Oxyde de carbone	0,75	0,50	0,90
Hydrogène	66,85	65,95	69,20

La seule conclusion sûre de ces tableaux, c'est que les équations I et II expriment au fond la marche de l'électrolyse.

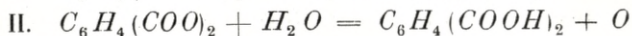
Acide phtalique.

Bourgoin: Ann. de chim. et de phys. [4.] 22 361. 1871.

Ni pour cet acide non plus on n'a jusqu'ici réussi à constater la formation d'aucun hydrure de carbone aromatique ou d'autre chose semblable. Durant l'électrolyse, il se dégage de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'acide carbonique et quelquefois un peu d'oxyde de carbone, la solution prenant simultanément une teinte de plus en plus foncée. Ici j'ai encore employé des

solutions acidules du sel de potassium, mais, ici comme pour l'acide benzoïque, malgré des électrolyses de longue durée, je n'ai réussi à isoler aucun composé nouveau des produits goudronneux de la solution.

Les analyses de gaz en vue desquelles on prit les échantillons comme pour l'acide benzoïque, donnèrent à très peu près, comme résultat, du gaz détonnant pur contenant au plus un peu au delà de 1 p. c. d'acide carbonique. Les équations:



expriment donc la marche de l'électrolyse encore mieux que les équations analogues de l'acide benzoïque.

Acide phénylacétique.

T. Slawik: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7 1051. 1874.

M. Slawik a électrolysé du phénylacétate de potassium tant en solution neutre qu'en solution alcaline, et a obtenu par là de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'acide carbonique, comme à l'ordinaire. Mais de plus M. Slawik nota une odeur d'aldéhyde benzoïque, et il trouva isolée, après quelques jours d'électrolyse, une masse brune, où il soupçonne la présence de phénylacétate benzylique, que toutefois il ne réussit pas à isoler.

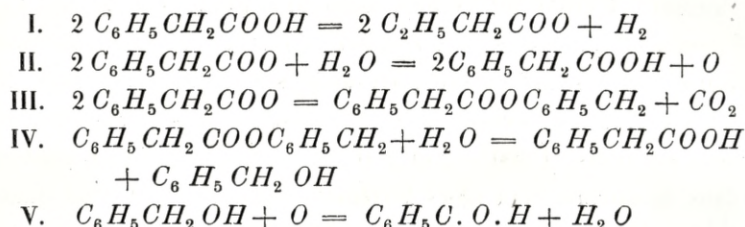
A la suite de bon nombre de petits essais préalables qui, selon moi, dénotaient une formation réelle de phénylacétate benzylique, je fis l'expérience principale que voici.

Je poursuivis sans relâche pendant deux mois (jour et nuit; 0,5 ampères) l'électrolyse du phénylacétate de potassium, ayant intercalé dans le circuit, en moyenne, trois solutions à la fois. Tous les huit jours je levai des extraits étherés des solutions, sur quoi j'ajoutai (après évaporation de l'éther dissous dans les solutions) de l'acide phénylacétique jusqu'à

réaction acide; ensuite l'électrolyse fut poursuivie. L'ensemble des extraits étherés laissa, par l'évaporation spontanée de l'éther, environ 15^{cc} d'huile jaune qui sentait fortement l'aldéhyde benzoïque. Cette huile fut d'abord traitée par une solution de carbonate de sodium, afin d'écarter ce qui pourrait exister d'acide phénylacétique libre, ensuite par l'eau, puis par le sulfite acide de sodium, afin d'éliminer l'aldéhyde benzoïque, et finalement dissoute dans l'éther. Après des lavages réitérés à l'eau, l'éther fut évaporé, et l'huile restante ne sentit alors pas du tout l'aldéhyde benzoïque. L'huile fut encore dissoute dans l'éther, et cette solution fut additionnée de chlorure de calcium. L'éther fut évaporé dans une petite cornue où l'on introduisit peu à peu la solution. L'éther évaporé au bain-marie, la distillation fut poursuivie sur une toile métallique. La température s'éleva très vite jusqu'à 200°; on recueillit deux fractions: I 200°—250°; II 250°—320°. Le reste contenu dans la cornue était alors fortement carbonisé. I était jaune tendre, II plus foncé, plutôt d'un brun rouge. Présument qu'on était en présence d'un mélange d'alcool benzylique et de phénylacétate benzylique, je mélangeai I et II dans une petite cornue, installée ensuite dans un bain d'huile dont on maintint la température à 205°—210°. Ceci fit distiller à peu près un tiers du contenu de la cornue, faiblement jaunâtre à l'état de liquide. Or, comme l'alcool benzylique bout à environ 206°, ce produit est à coup sûr de l'alcool benzylique. Pour le contrôler avec plus de précision, j'en traitai quelques gouttes dans une éprouvette par de l'acide nitrique concentrée, ce qui donna lieu à une vive réaction, et, ayant ajouté de l'eau, on perçut très nettement l'odeur de l'aldéhyde benzoïque.

Ce qui restait dans la cornue fut traité à chaud par l'hydrate de potasse alcoolique pour saponifier le phénylacétate benzylique présumé. Puis on ajouta de l'eau, et l'alcool fut évaporé. L'huile isolée par ce procédé fut oxydée à l'acide nitrique, et donna par là une odeur perceptible d'aldéhyde

benzoïque. La solution alcaline fut sursaturée d'acide nitrique, ensuite d'ammoniaque. L'excès d'ammoniaque fut séparé par ébullition, puis on précipita par le nitrate d'argent. Le sel d'argent isolé fut recristallisé par l'eau bouillante, après quoi on fit un dosage d'argent. Je trouvai 44,43 p. c. d'Ag (calcul, pour le phénylacétate d'argent: 44,44 p. c. d'Ag). Il n'y a donc aucun doute que l'électrolyse ne forme du phénylacétate benzylique; mais pendant l'électrolyse une partie de ce produit réagit avec l'eau en formant de l'acide phénylacétique et de l'alcool benzylique, ce dernier s'oxydant partiellement en aldéhyde benzoïque. Les équations



expriment donc dans une certaine mesure les réactions qui ont lieu; toutefois il faut faire fortement ressortir qu'après de I et II, III—V sont tout à fait négligeables.

Ici, les analyses de gaz donnent des résultats correspondant tout à fait à ceux qu'on a trouvés en électrolysant l'acide phtalique.

Ainsi se termine ce premier mémoire sur l'électrolyse des sels alcalins d'acides organiques, et ce m'est un agréable devoir de remercier de tout cœur M. le professeur S.-M. Jørgensen, qui a fait preuve de la plus aimable obligeance en mettant à ma disposition pour le présent travail et les préparations chimiques et les appareils.

Laboratoire de chimie de l'École Polytechnique, juin 1897.