

105. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. XI. Ozonation d'aldéhydes de la série grasse dans différents dissolvants ou à l'état gazeux

par E. Briner et A. Lardon.

(30. V. 36.)

Dans les notes précédentes, nous avons étudié diverses particularités caractérisant l'action d'entraînement exercée par l'ozone sur l'oxygène dans l'oxydation de corps tels que les aldéhydes et les sulfites, qui présentent la propriété dite d'autoxydabilité. Dans ces recherches, il a été constaté à plusieurs reprises que cette action pouvait être plus ou moins marquée suivant le dissolvant.

En vue d'examiner de plus près l'influence du dissolvant, nous avons mis à profit la propriété des homologues inférieurs des aldéhydes de la série grasse: aldéhydes formique, acétique, propionique et butyrique, d'être solubles dans des dissolvants de nature très différente comme l'eau, le tétrachlorure de carbone et l'hexane, et nous avons soumis à l'ozonation ces aldéhydes en solution dans ces trois liquides. En outre, nous avons fait quelques essais d'ozonation en phase gazeuse sur les aldéhydes formique et acétique, qui sont facilement vaporisables à la température ordinaire.

Le mode opératoire mis en oeuvre dans ces expériences est celui qui a été décrit dans les notes précédentes¹⁾. En principe, la méthode consiste à séparer en deux courants partiels le courant d'oxygène chargé d'ozone. Un des courants traverse le ballon-laboratoire contenant la solution à ozoner, et l'autre circule dans un flacon contenant une solution d'iodure de potassium. Le rapport des débits partiels s'établit par un essai préalable, le ballon-laboratoire contenant aussi une solution d'iodure de potassium; le rapport de l'iode libéré dans les deux circuits donne alors le rapport cherché avec une précision largement suffisante. Ainsi, la quantité d'ozone mise en présence du corps à ozoner placé dans le ballon-laboratoire est déterminée avec exactitude, malgré que la marche des effluents ne soit pas toujours régulière (variation des tensions du réseau), ce qui occasionne de légères fluctuations dans la concentration de l'ozone.

Dans le cas de l'ozonation des aldéhydes, l'oxygène fixé se déduit facilement de l'acidité totale et de la peracidité de la solution ozonée. L'acidité totale est déterminée par titration avec une solution titrée de soude caustique: indicateur phénolphthaléine. La peracidité se dose par addition d'iodure et titration en solution acide de l'iode libéré, un atome d'oxygène actif correspondant à une molécule de peracide. On a ainsi tous les éléments nécessaires au calcul de l'oxygène fixé sous forme d'acide ou de peracide. Par exemple, dans l'ozonation de l'aldéhyde acétique, l'acidité acétique sera donnée par la différence entre l'acidité totale et la peracidité, et l'on calculera l'oxygène fixé à raison d'un atome par molécule d'acide acétique et de deux atomes par molécule de peracide.

Comme dans les recherches précédentes, il a été tenu compte de corrections dues à l'autoxydation et à l'attaque du dissolvant. La première est déterminée par une opération préalable, faite dans les mêmes conditions, mais avec l'oxygène seul. Les dosages

¹⁾ Voir plus spécialement E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **15**, 1227 (1932).

de l'acidité et éventuellement de la peracidité donneront l'oxygène fixé. Cet oxygène devra être défalqué de celui qui est trouvé dans l'ozonation; on établit ainsi la part qui revient, dans l'oxydation, à l'ozone seul.

Quant à l'attaque du dissolvant par l'ozone, elle ne s'est manifestée d'une manière appréciable que pour l'hexane. Il a été constaté que l'action de l'ozone sur l'hexane à froid a le caractère d'une combustion, car elle produit de l'acide carbonique qui a été dosé, mais elle ne donne pas lieu à la formation d'acide ou d'aldéhyde restant dans la solution¹⁾. Cela étant, la correction à apporter de ce fait a consisté à soustraire de l'ozone consommé total l'ozone consommé par le dissolvant seul cette valeur résultant d'une opération préalable.

En outre, comme on l'a reconnu déjà dans des recherches antérieures, l'aldéhyde, à côté de son oxydation en acide et peracide, peut éprouver aussi, sous l'action de l'ozone, une combustion, très faible il est vrai en solution diluée et lorsque l'ozone n'est pas concentré; elle se révèle par un dégagement d'acide carbonique. La quantité d'ozone consommée de ce fait s'évaluera d'après l'acide carbonique formé.

De même que dans les mémoires précédents, l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone a été mesurée par les grandeurs désignées du nom de rendement d'oxydation (RO) ou de coefficient d'utilisation de l'ozone (α). Le rendement d'utilisation est le rapport du poids de l'oxygène fixé au poids de l'ozone consommé égalé à 100. Dès que ce rendement est supérieur à 100, on est certain que de l'oxygène a été entraîné par l'ozone dans l'oxydation. Mais, étant donné que, normalement, l'ozone réagit à raison d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommée, on est en droit d'admettre qu'une action catalytique d'oxydation entre en jeu lorsque le rendement d'oxydation dépasse 33. Quant au coefficient d'utilisation de l'ozone, c'est le nombre d'atomes d'oxygène fixés par molécule d'ozone consommée; quand l'ozone réagit normalement, ce coefficient est égal à 1.

Comme on l'a relevé précédemment, le rendement d'oxydation et le coefficient d'utilisation perdent toute signification lorsque ces deux grandeurs dépassent respectivement 100 et 3, car alors l'oxygène fixé est en plus grande quantité que l'ozone consommé; ces grandeurs donnent cependant une mesure de la proportion d'oxygène qui a été entraînée dans l'oxydation et permettent par conséquent d'apprécier l'intensité de l'action catalytique exercée par l'ozone.

On trouvera dans les tableaux suivants les résultats des ozonations effectuées sur les aldéhydes acétique, propionique et butyrique dans les trois dissolvants mentionnés plus haut; nous indiquerons plus loin les constatations faites dans les ozonations de l'aldéhyde formique, corps qui, en solution, se comporte d'une manière différente de celle des autres aldéhydes.

Conditions communes à tous ces essais: volume des solutions ozonées 20 cm³; température 0°; durée ½ heure; concentration d'ozone: 1% en volume, débit de l'oxygène ozoné: 7 litres par heure.

Les colonnes successives des tableaux donnent la nature du dissolvant (dis); le nombre de millimol./gr. d'aldéhyde dans 20 cm³ (conc. ald.)²⁾; l'ozone total, en millimol./gr., ayant traversé la solution (Oz. tot.); l'ozone, en millimol./gr., consommé pour l'ozonation

¹⁾ Cette question a été étudiée dans un autre travail, dont les résultats seront publiés ultérieurement.

²⁾ Le dosage des solutions d'aldéhyde a été fait en se servant de la méthode au bisulfite.

de l'aldéhyde (Oz. cons.); l'oxygène, en milliat./gr., fixé¹⁾ sous forme d'acide dans l'autoxydation (m_1); l'oxygène, en milliat./gr., fixé¹⁾ sous forme de peracide dans l'autoxydation (m_2); l'oxygène, en milliat./gr., fixé¹⁾ sous forme d'acide dans l'ozonation (n_1); l'oxygène, en milliat./gr., fixé¹⁾ sous forme de peracide dans l'ozonation (n_2); le rendement d'oxydation (RO); le coefficient d'utilisation de l'ozone (α); ces deux dernières grandeurs ayant la signification qui a été indiquée plus haut sont calculées au moyen des relations:

$$RO = \frac{(n_1 + n_2) 100}{3 \text{ oz. cons.}} \quad \alpha = \frac{n_1 + n_2}{\text{oz. cons.}}$$

Ozonation de l'aldéhyde acétique.

La méthode de préparation des solutions de l'aldéhyde acétique a consisté à chauffer du méta dans l'acide sulfurique dilué et à recueillir les vapeurs d'aldéhyde dégagées dans le dissolvant choisi. Pour obtenir des solutions d'aldéhyde dans l'hexane et dans le tétrachlorure exemptes d'humidité, on a fait passer les vapeurs d'aldéhyde, avant de les admettre dans le dissolvant, dans une ampoule où se condense la majeure partie de l'eau entraînée, puis dans un long tube rempli de chlorure de calcium. Le barboteur renfermant le dissolvant où s'absorbe l'aldéhyde est protégé aussi de l'autre côté par un tube à chlorure de calcium.

Dis.	Conc. ald.	Oz. tot.	Oz. cons.	m_1	m_2	n_1	n_2	RO	α
eau	40	0,82	0,42	0	0	0,275	0,05	25	0,77
CCl ₄ . . .	40	0,71	0,38	0,98	0,05	3,44	2,16	500	14,7
hexane . .	40	0,78	0,11 *)	0,09	0,270	0,15	2,62	840	25,1
CCl ₄ (-17°)	40	0,80	0,51	1,72	0,015	3,19	1,30	290	8,8

*) Ozone consommé par l'hexane: 0,45 millimol./gr.

Ozonation de l'aldéhyde propionique.

L'aldéhyde propionique provient de la maison *Kahlbaum*; il a été redistillé dans un courant d'anhydride carbonique.

Dis.	Conc. ald.	Oz. tot.	Oz. cons.	m_1	m_2	n_1	n_2	RO	α
eau	40	0,61	0,28	0	0	0,21	0,025	28	0,83
CCl ₄ . . .	40	0,82	0,62	1,55	0,88	8,40	2,58	590	17,7
hexane . .	40	0,81	0,25 *)	0,66	0,32	1,75	7,90	1290	38,6

*) Ozone consommé par l'hexane: 0,37 millimol./gr.

Ozonation de l'aldéhyde butyrique.

L'aldéhyde butyrique provient de la maison *Kahlbaum*; il a été redistillé dans un courant d'acide carbonique.

¹⁾ Nous désignons ainsi abrégativement les quantités d'oxygène fixé correspondant à l'acide ou au peracide trouvé après l'autoxydation ou l'ozonation.

Dis.	Conc. ald.	Oz. tot.	Oz. cons.	m ₁	m ₂	n ₁	n ₂	RO	α
eau	15	0,61	0,21	0	0	0,19	0,02	33	1
CCl ₄ . . .	40	0,77	0,54	3,39	0,22	9,35	1,22	650	19,5
hexane . .	40	0,64	0,20*)	0,95	1,14	5,64	9,54	2530	75,5

*) Ozone consommé par l'hexane: 0,46 millimol./gr.

La principale constatation qui ressort de ces tableaux est la différence très marquée qui caractérise l'ozonation dans l'eau et dans les deux autres dissolvants. Dans l'eau, les aldéhydes sont si faiblement autoxydables que, après avoir fait circuler l'oxygène pendant le même temps que pendant l'ozonation, il n'a pas été constaté de production d'acide en quantité appréciable. Les rendements d'oxydation et le coefficient d'utilisation de l'ozone sont faibles et en-dessous des valeurs indiquant un entraînement de l'oxygène dans l'oxydation.

En revanche dans l'oxydation des aldéhydes en solution dans l'hexane ou dans le tétrachlorure, les quantités d'oxygène fixées par l'action de l'oxygène seul sont importantes. Quant aux rendements d'oxydation et aux coefficients d'utilisation de l'ozone, ils mettent en évidence un entraînement très marqué de l'oxygène dans l'oxydation¹⁾.

On constate une fois de plus que l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone se manifeste d'autant plus fortement que la substance s'autoxyde plus facilement.

En prenant en considération les quantités d'ozone consommées, on notera qu'elles sont aussi fortes dans les solutions aqueuses que dans les solutions dans l'hexane et dans le tétrachlorure. Ainsi la même quantité d'ozone consommée qui, dans l'eau, réagit à peu près stoechiométriquement²⁾ sur les aldéhydes, provoque, dans les deux autres dissolvants, une forte participation de l'oxygène à l'oxydation.

Des constatations intéressantes se dégagent aussi de la comparaison des quantités relatives d'oxygène fixé sous forme d'acide et sous forme de peracide. Dans le cas du tétrachlorure, la plus grande

¹⁾ Dans le mémoire de MM. *Fischer, Dull et Volz* (A. 486, 80 (1931)), que nous avons signalé à plusieurs reprises dans nos notes antérieures, ces auteurs mentionnent aussi que les coefficients d'utilisation de l'ozone sont moins élevés dans différents dissolvants (eau, chlorure d'éthyle, acétone et éther acétique) que dans le tétrachlorure, mais les valeurs trouvées sont généralement voisines de 3. Dans nos essais, la différence entre l'eau et le tétrachlorure est beaucoup plus marquée puisque, comme il a été dit, le coefficient d'utilisation, inférieur à 1, indique qu'il n'y a pas eu d'oxygène entraîné lors de l'ozonation.

²⁾ Les valeurs de RO et α inférieures respectivement à 33 et à 1, qui correspondent à la réaction stoechiométrique, peuvent, comme on l'a signalé plus haut, provenir d'une faible combustion de l'aldéhyde.

partie de l'oxygène fixé l'est sous forme d'acide, tandis que, dans l'hexane, les proportions d'oxygène fixé sous forme de peracide sont toujours plus fortes; elles dépassent même et de beaucoup celles qui sont fixées sous forme d'acide. La fixation prédominante de l'oxygène sous forme de peracide se manifeste déjà dans l'autoxydation pour les solutions d'aldéhyde acétique et butyrique dans l'hexane.

Au sujet de l'action de la température, on relève que le rendement d'oxydation dans le tétrachlorure à -17° , est inférieur à celui constaté à 0° ; cette donnée confirme, pour les trois aldéhydes étudiés ici, les résultats antérieurs enregistrée pour l'aldéhyde benzoïque¹⁾, selon lesquels l'action catalytique exercée par l'ozone est favorisée par l'élévation de la température: c'est d'ailleurs ce qui se produit aussi pour l'autoxydation.

Si l'on compare maintenant l'autoxydation et l'ozonation des trois aldéhydes dans un même dissolvant, on notera que le rendement d'oxydation s'élève avec le poids moléculaire; cet accroissement se produit pareillement pour l'autoxydation, quoiqu'à un degré plus faible. On rapprochera ces résultats des constatations semblables enregistrées dans l'ozonation des hydrocarbures pour lesquels la sensibilité vis-à-vis de l'oxydation et de la catalyse d'oxydation par l'ozone augmente avec la complexité moléculaire²⁾.

Ainsi, comme on l'a relevé à plusieurs reprises, dans les notes précédentes, il y a parallélisme entre l'oxydation par l'oxygène seul et l'oxydation par l'ozone dilué dans l'oxygène, la présence de l'ozone contribuant à augmenter, dans des proportions très fortes, la fixation de l'oxygène.

D'un point de vue général, la question se pose — elle s'est posée très fréquemment dans les études de cinétique chimique — de savoir si l'on peut rattacher l'influence spécialement grande, exercée par le dissolvant dans les réactions étudiées ici, aux propriétés particulières du dissolvant. Il convient de rappeler à ce sujet que l'autoxydation en général, et par conséquent celle des aldéhydes, est interprétée, dans les études modernes, par des réactions en chaînes³⁾. Or, comme on l'a déjà signalé dans les notes précédentes et comme cela ressort aussi des résultats qui viennent d'être relatés, l'ozone dilué dans l'oxygène agit comme un accélérateur des réactions d'autoxydation. Cette propriété lui est conférée, ainsi qu'il a été indiqué

¹⁾ *Briner et Biedermann*, *Helv.* **16**, 213 (1933).

²⁾ *Briner et Carceller*, *Helv.* **18**, 973 (1935).

³⁾ Voir par exemple les mécanismes proposés par *Bodenstein* (*Z. physikal. Ch.* [B] **12**, 151 (1931) et par *Bäckström* (*Z. physikal. Ch.* [B] **25**, 99 (1934)); pour un exposé d'ensemble, consulter le volume « L'oxygène, ses réactions chimiques et biologiques », rapports et discussions du 5ème conseil de Chimie de l'Institut international de Chimie Solway, Paris 1935.

dans plusieurs des mémoires antérieurs, par sa forte réactivité et par le supplément d'énergie que, de ce fait, il apporte au système réactionnel. En ce sens, il agit à la façon d'un catalyseur de contact, qui pourvoit à l'activité des molécules par l'énergie dégagée dans l'adsorption. Or, par le mécanisme même de la formation et de la destruction des chaînes, les réactions suivant ce genre de processus doivent être particulièrement sensibles aux influences du dissolvant, dont l'action doit être caractérisée par une grande spécificité. C'est bien ce qui s'est manifesté pour l'eau vis-à-vis des deux autres solvants.

Quant à la propriété physique distinguant l'eau et à laquelle on pourrait rapporter son comportement spécial dans les réactions étudiées ici, on peut penser à la polarité. En effet, la molécule d'eau est fortement polarisée, ce qui n'est pas le cas pour les molécules d'hexane et de tétrachlorure. Dans bien des cas, il a été constaté un effet que les réactions s'accomplissent plus lentement dans les dissolvants polaires, du fait des phénomènes de solvatation (association des molécules du dissolvant et des molécules du corps dissous) qui s'y manifestent d'une manière plus marquée. Mais cette règle est loin d'être générale car l'action dépend de la plus ou moins grande stabilité des solvates¹⁾. Dans le cas des sulfites et des bisulfites en solution dans l'eau, ce dissolvant a été favorable à l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone²⁾ car, selon le mécanisme d'autoxydation des sulfites proposé par *Haber* et *Franck*³⁾, l'eau est un des constituants des chaînons de la réaction.

Ozonation de l'aldéhyde formique en solution.

Préparation des solutions d'aldéhyde formique.

Le courant d'azote, entraînant le trioxyméthylène chauffé dans une solution diluée d'acide sulfurique, circule dans un tube porté à 170—180°. Le trioxyméthylène se dépolymérise en aldéhyde formique, dont les vapeurs sont recueillies dans le dissolvant. S'il s'agit de solutions dans l'hexane ou dans le tétrachlorure, les vapeurs sont préalablement séchées par passage sur du chlorure de calcium.

Nous ne pouvons pas présenter les résultats obtenus en tableau, car l'action produite par l'ozone sur l'aldéhyde formique est nulle dans les solutions aqueuses et extrêmement faible dans les solutions dans l'hexane et le tétrachlorure de carbone. Dans les solutions dans le tétrachlorure de carbone, il s'est produit une très légère

¹⁾ Voir sur ce sujet la revue d'ensemble présentée par *Farrington-Daniels* (Chem. Rev. **17**, 79 (1935)), et sur l'influence de la constante diélectrique dans les réactions chimiques, la série d'articles de *K. Lauer* et *M. Horio* « L'influence du dissolvant sur la marche des réactions chimiques » (B. **69**, 130 (1936)) et mémoires suivants; voir sur ce sujet aussi « Relations entre la vitesse de réaction et la constante diélectrique du dissolvant », *Walden*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, 1924, p. 399.

²⁾ *Briner* et *Biedermann*, Helv. **16**, 548 (1933).

³⁾ *Haber* (Nature **19**, 450 (1931)); *Franck* et *Haber* (Ber. Berl. Akad. **1931**, p. 250).

acidité ($n_1 = 0,03-0,04$); celle-ci, rapportée à l'ozone consommé (0,025 à 0,05 millimol.) donne un coefficient d'utilisation α voisin de 1. Rapprochant les valeurs très faibles obtenues pour n_1 et pour l'ozone consommé des valeurs très élevées enregistrées pour ces grandeurs dans le cas des autres aldéhydes, on conclut que l'aldéhyde formique se distingue par une inertie presque complète vis-à-vis de l'ozone. Il faut remarquer que, pour les solutions d'aldéhyde dans le tétrachlorure, il se produit très vite une polymérisation en trioxyméthylène, et cela même en l'absence d'ozone et d'air.

Ozonation des aldéhydes acétique et formique à l'état gazeux.

Dans ces expériences, le ballon-laboratoire ordinaire est remplacé par un long tube horizontal, dans lequel arrivent un courant d'oxygène ozoné et un courant d'oxygène contenant l'aldéhyde gazeux obtenu en faisant barboter l'oxygène dans une solution concentrée d'aldéhyde dans l'eau. Tenant compte des points d'ébullition des aldéhydes, nous n'avons pu opérer en nous servant de ce procédé que sur les aldéhydes acétique et formique.

La proportion d'aldéhyde entraîné dans le courant d'oxygène est déterminée en titrant la teneur en aldéhyde de la solution avant et après l'expérience. Connaissant d'autre part le débit d'oxygène, il est facile d'en déduire la proportion d'aldéhyde dans le gaz.

Ozonation de l'aldéhyde acétique.

Les essais ont été faits à 25°.

Concentration	m_1	m_2	n_1	n_2	O ₃ tot.	O ₃ cons.	O ₃ non cons.	RO	α
20% acétaldéhyde } 1% O ₃ } 79% O ₂ }	0,13	0,01	6,57	1,8	0,8	0,8	—	350	10,4
5% acétaldéhyde } 1% O ₃ } 94% O ₂ }	0,055	0,015	0,335	0,265	0,575	0,28	0,295	71	2,2
5% acétaldéhyde } 1,5% O ₃ } 93,5% O ₂ }	0,055	0,015	0,56	0,36	0,75	0,46	0,29	66	2
5% acétaldéhyde } 1% O ₃ } 80% N ₂ } 14% O ₂ }	0,045	0,01	0,385	0,11	0,495	0,275	0,220	60	1,8

L'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone est très marquée lorsque les proportions d'aldéhyde dans le gaz sont élevées: 20%. L'abaissement à 1,5% de la concentration d'ozone diminue le rendement d'oxydation, ce qui est conforme aux constatations faites dans les mémoires précédents au sujet d'une action favorable de la dilution de l'ozone dans l'oxygène. L'addition d'azote au système gazeux abaisse le rendement d'oxydation. Dans ce dernier

essai, on notera la diminution de la proportion d'oxygène fixé sous forme de peracide; des constatations semblables ont été faites dans les recherches précédentes¹⁾, dans lesquelles l'ozonation a été opérée avec de l'ozone dilué dans l'azote.

Ozonation de l'aldéhyde formique.

Dans les essais faits à la température ordinaire, il n'a pas été constaté de production appréciable d'acide. En portant le tube-laboratoire à 100°, et en opérant sur un gaz renfermant 20% d'aldéhyde, 1% d'ozone et 79% d'oxygène, on a enregistré, après une demi-heure, une faible acidité correspondant à 0,25 millimol. ($n_1 = 25$ milliat./gr.) d'oxygène fixé. Quant au rendement d'oxydation, il ne peut être évalué dans ce cas, car, à la température de 100°, la majeure partie de l'ozone est détruite thermiquement. Ainsi, dans les conditions des opérations, l'aldéhyde formique à l'état gazeux ne subit qu'une action très faible de la part de l'ozone²⁾.

RÉSUMÉ.

L'ozonation des aldéhydes acétique, propylique et butylique dans l'eau ne donne pas lieu à une action d'entraînement de l'oxygène dans l'oxydation. Dans l'hexane et dans le tétrachlorure de carbone, au contraire, cette action est très marquée.

Les proportions d'oxygène fixé comme peracide varient d'un dissolvant à l'autre; elles sont spécialement fortes pour l'hexane.

Dans les trois dissolvants, l'aldéhyde formique ne subit qu'une action très faible de la part de l'ozone.

Les aldéhydes acétique et formique, soumis à l'ozone en phase gazeuse, se sont comportés très différemment l'un de l'autre. Dans l'ozonation de l'aldéhyde acétique, l'action catalytique d'oxydation de l'ozone est très notable, alors qu'elle est nulle dans l'ozonation de l'aldéhyde formique.

Les fortes différences constatées d'un dissolvant à l'autre sont attribuées au mécanisme de réaction en chaînes auquel obéit l'autoxydation des aldéhydes, l'ozone agissant simplement comme accélérateur des réactions d'autoxydation.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, mai 1936.

¹⁾ Voir notamment *E. Briner et H. Biedermann*, *Helv.* 15, 1227 (1932).

²⁾ *Norrish* (C. R. du 5ème conseil de Chimie *Solvay*, loc. cit., p. 60 et 112) signale les expériences inédites qu'il a faites sur le mélange O₂-HCOH. Dans celles-ci, de l'ozone, ajouté en traces au système, provoque, comme l'action de la lumière, une accélération de l'oxydation. A l'oxydation se superpose un processus de polymérisation.