

Beispiele von Analysen:

1 Mol Ribose-5-phosphorsaures Barium (ohne H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Ribose-5-phosphorsaures Barium (mit H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Ribose-3-phosphorsaures Barium (mit H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0,61	Mol CH ₂ O
1 Mol Ribose-3-phosphorsaures Barium (ohne H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0,46	Mol CH ₂ O
1 Mol Glucose-6-phosphorsaures Barium (mit H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Glucose-6-phosphorsaures Barium (ohne H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Pentose-phosphorsaures Barium aus Cozymase	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Lactoflavin	Gef. 0,60	Mol CH ₂ O
1 Mol Cytidylsäure (ohne H ₂ SO ₄ -Zusatz)	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Cytidylsäure (mit H ₂ SO ₄ -Zusatz)	Gef. 0	Mol CH ₂ O

Stockholm, Biochemisches Institut der Universität,
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

132. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation.

XIII. Vitesse de transformation des systèmes obtenus par
ozonation des aldéhydes

par E. Briner et A. Lardon.

(27. VIII. 36.)

Dans les notes précédentes, nous avons indiqué les résultats enregistrés lors de l'ozonation de divers aldéhydes de la série grasse et de la série aromatique dans plusieurs dissolvants. Les produits de ces ozonations sont des acides et des corps peroxydiques, ces derniers comptés comme peracides.

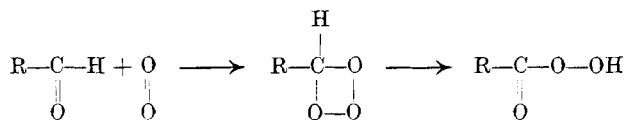
Ces mêmes substances sont fournies d'ailleurs, mais en quantités beaucoup plus faibles, par la simple autoxydation des aldéhydes. On a tiré de cette constatation un motif de considérer l'ozone comme un catalyseur d'oxydation mobilisant des molécules d'oxygène qui, en son absence, seraient restées inactives.

Pour approfondir le mécanisme de ces réactions, il nous a paru intéressant d'étudier, pour elle-même, la vitesse de transformation des systèmes résultant de l'ozonation des aldéhydes.

Un premier point méritant de retenir l'attention porte sur la nature du corps peroxydique formé par l'ozonation ou l'autoxydation des aldéhydes. Généralement ce corps peroxydique est assimilé à un peracide. Selon plusieurs auteurs¹⁾, l'oxygène fixé donne d'abord

¹⁾ Notamment *Wieland et Richter*, A. **495**, 284 (1932). Voir aussi *Wieland*, Rapports relatifs à l'oxygène, ses réactions chimiques et biologiques, 5ème Conseil de Chimie Solvay, p. 70 (1935). La formule du peroxyde primaire est celle proposée depuis longtemps déjà par *Bach* (Mon. Sc. **479** (1897)).

un peroxyde qui, ensuite, se transforme en peracide d'après le processus :



Mais on peut se demander si le corps qui réagit avec l'aldéhyde pour donner l'acide n'est pas le peroxyde primaire, pour autant que ce dernier a réellement pris naissance.

Pour répondre à cette question, il y avait lieu d'utiliser un peracide préparé autrement que par oxydation d'un aldéhyde et de comparer la vitesse de réaction de ce peracide sur l'aldéhyde à celle de la transformation du système: corps peroxydique-aldéhyde obtenu par ozonation de l'aldéhyde. Nous nous sommes adressés pour cela à l'acide perbenzoïque préparé à partir du peroxyde de benzoyle. Nous désignerons dans la suite ce peracide du nom de peracide de synthèse. Comme on le verra plus loin, l'allure de la transformation du système: acide perbenzoïque de synthèse-aldéhyde est à peu près la même que celle du système: corps peroxydique-aldéhyde, résultant de l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque. Cette constatation conduirait donc à conclure que le corps peroxydique formé dans l'ozonation ou l'autoxydation des aldéhydes est bien un peracide. Il n'est pas exclu cependant que le corps engendré primièrement soit un peroxyde: mais il faut admettre alors que la vitesse de sa transformation en peracide est très grande par rapport à celle de la réaction du peracide sur l'aldéhyde. Cette conclusion peut être étendue aux systèmes formés par l'ozonation d'autres aldéhydes.

La seconde question qui sera examinée ici est la suivante: Dans l'ozonation des aldéhydes, l'influence du dissolvant s'est avérée particulièrement marquée, tant sur la vitesse de fixation de l'oxygène que sur les proportions relatives de peracide et d'acide produites¹⁾. Ce fait nous a amenés à examiner aussi l'influence du dissolvant sur la vitesse de transformation des systèmes peracide-aldéhyde. Comme nos essais l'ont montré, l'influence est, très grande et, de plus, elle est spécifique non seulement du dissolvant, mais aussi de l'aldéhyde. C'est elle, en définitive, qui détermine les proportions d'acide et de peracide trouvées lors de l'ozonation ou de l'autoxydation des aldéhydes, en ce sens que le dissolvant dans lequel le peracide se transforme le plus rapidement est celui aussi dans lequel les proportions de peracide constatées sont les plus faibles.

Résultats des mesures.

Les résultats des mesures²⁾ de vitesse de réaction, dans les différents systèmes étudiés, sont exposés et commentés dans les paragraphes suivants.

¹⁾ E. Briner et A. Lardon, *Helv.* **19**, 850 (1936).

²⁾ Pour la description des opérations, voir A. Lardon, Thèse, Genève 1936.

La transformation des systèmes a été suivie en analysant leur teneur en oxygène actif. Sur le système maintenu à température constante dans un thermostat, on prélève, à différentes époques, des portions (généralement 4 cm³) qui sont additionnées d'iode de potassium et d'acide, et dans lesquelles l'iode libéré est titré par le thio-sulfate. Le nombre de cm³ de thiosulfate mesure la teneur en corps peroxydique ou en peracide; c'est ce nombre qui a été utilisé pour le calcul des constantes de vitesse K .

Pour ce calcul, on a utilisé l'équation des réactions du premier ordre (K_1) ou du second ordre (K_2). En employant l'équation du premier ordre, on admet que la concentration en aldéhyde ne varie pas, ce qui est approximativement le cas en raison de l'excès d'aldéhyde se trouvant dans le système. Dans cette équation

$$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

A représente le nombre initial de cm³ de thiosulfate; x , le nombre de cm³ de thiosulfate au temps t ; $A-x$, représente alors le peracide non transformé.

En ayant recours à l'équation du deuxième ordre, on tient compte des variations de la concentration en aldéhyde; celle-ci est exprimée en nombre de cm³ de thiosulfate correspondant. Dans cette équation.

$$K_2 = \frac{1}{(A-B)t} \log \frac{(A-x)B}{(B-x)A}$$

A et $(A-x)$ ont la signification indiquée plus haut, et B et $(B-x)$ représentent respectivement les quantités d'aldéhyde au temps 0 et au temps t . En utilisant ces formules, nous ne visions pas spécialement à déterminer l'ordre de la réaction, mais plutôt à trouver des coefficients caractérisant les vitesses de réaction dans les différentes conditions et se prêtant ainsi à des comparaisons. Les valeurs de K peuvent être affectées à ce but.

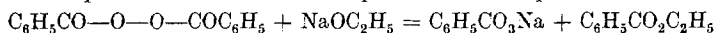
Comme on le reconnaîtra, K_1 et K_2 ne sont suffisamment constants que dans quelques cas, aussi avons-nous eu recours en outre à d'autres éléments de comparaison déterminés comme suit: Les observations ont servi à tracer des courbes en portant en abscisses les temps et en ordonnées le nombre de cm³ de thiosulfate correspondant à la teneur en oxygène actif aux différentes époques. Sur ces courbes, on a relevé les durées de demi-transformation, qui sont désignées par T^1). A côté des valeurs de T , nous indiquons les constantes des équations du premier et du second ordre, telles qu'on les calcule pour les durées T et les quantités transformées correspondantes. Ces constantes désignées respectivement par K_1' et K_2' représentent des vitesses moyennes qui, concurremment avec K_1 ,

¹⁾ Pour quelques essais, pour lesquels les observations n'ont pas été poursuivies assez loin, les valeurs de T ont été déduites d'une extrapolation, ce qu'autorise la régularité des courbes.

K_2 et T , peuvent servir aux comparaisons des vitesses de transformation des systèmes dans les différentes conditions.

A. *Vitesse de transformation du système acide perbenzoïque de synthèse—aldéhyde benzoïque, dans différents dissolvants.*

Préparation de l'acide perbenzoïque. — La méthode utilisée¹⁾ consiste à faire réagir du peroxyde de benzoyle en solution dans l'éther sur une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Le perbenzoate de sodium se produit selon l'équation:



sous forme d'un précipité blanc, tandis que le benzoate d'éthyle reste en solution. On extrait en plusieurs fois le perbenzoate de sodium dans de l'eau glacée.

Décomposition des solutions aqueuses de perbenzoate et d'acide perbenzoïque. — Nous avons tenu à nous assurer que la décomposition du perbenzoate donne bien du benzoate et de l'oxygène. A cet effet, une solution de perbenzoate a été placée dans un petit flacon relié à une burette graduée. Le gaz dégagé dans la burette a été analysé et reconnu comme étant de l'oxygène. D'autre part, le benzoate, issu de la décomposition, a été identifié par le point de fusion de l'acide benzoïque, qui se sépare après acidification.

Quelques mesures de vitesse de décomposition ont été faites sur des solutions aqueuses de perbenzoate en suivant la réaction par titration de l'oxygène actif. Il a été constaté que cette décomposition était fortement accélérée par l'alcalinisation des solutions.

Préparation des solutions d'acide perbenzoïque et d'aldéhyde. — Pour obtenir des solutions d'acide perbenzoïque dans deux des solvants choisis: l'hexane et le tétrachlorure de carbone, on a acidifié avec de l'acide chlorhydrique la solution aqueuse de perbenzoate et extrait l'acide par le solvant lui-même. A ces solutions a été ajouté de l'aldéhyde benzoïque en excès, de façon à reproduire à peu près les teneurs en corps peroxydique et aldéhyde réalisées dans l'ozonations. Nous avons effectué aussi une série de mesures sur des solutions d'acide perbenzoïque dans l'acide acétique. Mais il n'a pas été possible d'obtenir, par le procédé qui vient d'être décrit, des solutions dans l'acide acétique anhydre; du fait de sa solubilité dans l'eau, l'acide acétique ne pouvant être utilisé pour extraire l'acide perbenzoïque de sa solution aqueuse. Nous nous sommes bornés alors à extraire de la solution aqueuse éthérée le perbenzoate de sodium avec le moins d'eau possible et nous avons dilué cette solution dans l'acide acétique glacial, de façon à obtenir un système renfermant $\frac{3}{4}$ d'acide acétique pour $\frac{1}{4}$ d'eau. Dans ces conditions, les vitesses mesurées caractériseront non pas le solvant acide acétique, mais son mélange avec l'eau. Or, comme il a été reconnu²⁾, la présence de l'eau accélère très fortement la vitesse de transformation des systèmes peracide-aldéhyde.

Les résultats des mesures de vitesse sont consignés dans les tableaux ci-après, dans lesquels sont indiqués les températures, les temps (en minutes) correspondant aux teneurs en oxygène actif exprimé en cm^3 0,1 N de thiosulfate et les différentes quantités dont la signification a été donnée plus haut: K_1 , K_2 , T , K_1' et K_2' .

¹⁾ C'est la méthode indiquée par Baeyer et Villiger, B. 33, 1581 (1900). Pour les détails d'application, voir A. Lardon, thèse Genève (1936).

²⁾ Notamment par Wieland et Richter, loc. cit.; on reviendra plus loin sur cette constatation.

Solutions dans le tétrachlorure.

Tableau I.

Solution 100 cm³ CCl₄ renfermant 2,38 gr. (17,2 millimol.) d'acide perbenzoïque et 5 cm³ (47 millimol.) d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	<i>n</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
25°	0 min.	13,8	—	—
»	60 »	8,2	0,0037	0,000109
»	95 »	6,3	0,0037	0,000107
»	150 »	4	0,0035	0,000113
»	190 »	3	0,0035	0,000107
»	240 »	2	0,0035	0,000114
»	300 »	1,2	0,0035	0,000109

T = 84 min.; *K*₁' = 0,0036; *K*₂' = 0,000108.

Tableau II.

Solution de 100 cm³ CCl₄ renfermant 1,345 gr. (9,7 millimol.) d'acide perbenzoïque et 5 cm³ (47 millimol.) d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	<i>n</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
25°	0 min.	7,8	—	—
»	70 »	6,2	0,0014	0,000038
»	180 »	4,6	0,0013	0,000033

T = 245 min.; *K*₁' = 0,0123; *K*₂' = 0,000034.

0°	0 min.	7,8	—	—
»	60 »	7,6	0,0019	0,000005
»	120 »	7,3	0,0024	0,000006
»	210 »	7,1	0,0019	0,000006

Solutions dans l'hexane.

Tableau III.

Solution de 100 cm³ d'hexane renfermant 2,518 gr. (18 millimol.) d'acide perbenzoïque et 5 cm³ (45 millimol.) d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	<i>n</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
25°	0 min.	14,6	—	—
»	60 »	7	0,00532	0,00016
»	100 »	4,9	0,00474	0,00015
»	140 »	3,3	0,00461	0,00015
»	180 »	2,3	0,00445	0,00015
»	300 »	1	0,0039	0,00014

T = 55 min.; *K*₁' = 0,00547; *K*₂' = 0,000163.

Tableau IV.

Solution de 100 cm³ d'hexane renfermant 1,018 gr. (11 millimol.) d'acide perbenzoïque et 5 cm³ (47 millimol.) d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	n	K_1	K_2
25°	0 min.	8,8	—	—
»	60 »	4,6	0,00469	0,00013
»	100 »	3,3	0,00425	0,00012
»	160 »	2	0,00402	0,00012
»	180 »	1,7	0,00396	0,00011
»	300 »	0,6	0,0033	0,00010
$T = 67 \text{ min.}; K_1' = 0,00449; K_2' = 0,000122.$				

Tableau V.

Solution de 100 cm³ d'hexane renfermant 0,966 gr. (7 millimol.) d'acide perbenzoïque et 5 cm³ (47 millimol.) d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	n	K_1	K_2
25°	0 min.	5,6	—	—
»	90 »	3,6	0,0021	0,000058
»	180 »	2	0,0025	0,000069
»	300 »	1	0,0025	0,000072
$T = 132 \text{ min.}; K_1' = 0,00227; K_2' = 0,0000633.$				
0°	0 min.	5,6	—	—
»	100 »	4,9	0,00058	0,000016
»	170 »	4,4	0,00061	0,000016
»	260 »	3,9	0,00060	0,000016

Solutions dans l'acide acétique aqueux.

Tableau VI.

Solution de 100 cm³ d'acide acétique aqueux renfermant 1,725 gr. (12,4 millimol.) d'acide perbenzoïque et 5 cm³ (47 millimol.) d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	n	K_1	K_2
25°	0 min.	10,0	—	—
»	40 »	4,0	0,0099	0,00029
»	60 »	2,3	0,0106	0,00030
»	85 »	1,3	0,0104	0,00030
»	120 »	0,8	0,0091	0,00028
»	180 »	0,4	0,0078	0,00024
$T = 32 \text{ min.}; K_1' = 0,0094; K_2' = 0,000265.$				

Tableau VII.

Solution de 100 cm³ d'acide acétique aqueux renfermant 1,173 gr. (8,4 millimol.) d'acide perbenzoïque et 5 cm³ (47 millimol.) d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	n	K_1	K_2
25°	0 min.	6,8	—	—
»	40 »	3,0	0,0089	0,000025
»	60 »	2,0	0,0088	0,000025
»	85 »	1,3	0,0084	0,000024
»	120 »	0,7	0,0082	0,000024
»	180 »	0,25	0,0080	0,000024
$T = 34 \text{ min.}; K_1' = 0,0088; K_2' = 0,00025.$				

B. *Vitesse de transformation des systèmes obtenus par ozonation de l'aldéhyde benzoïque dans divers dissolvants.*

On ozonise l'aldéhyde en solution jusqu'à atteindre une teneur en oxygène actif voisine de celle des systèmes préparés à partir de l'acide perbenzoïque de synthèse. En comparant la marche des ozonations, on a noté que, toutes choses égales, le rendement en peracide est plus fort dans les solutions de tétrachlorure que dans les solutions d'hexane¹⁾. On rattachera plus loin cette constatation à la différence de stabilité du peracide dans ces deux solvants. Les vitesses de transformation ont été déterminées comme il a été indiqué; les valeurs figurant dans les tableaux ont la même signification que dans les tableaux précédents.

Solutions dans l'hexane.

Tableau VIII.

Solution de 100 cm³ d'hexane renfermant 8,25 millimol, d'acide perbenzoïque et 5 cm³ d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	n	K_1	K_2
25°	0 min.	6,6	—	—
»	40 »	4,8	0,0034	0,000094
»	100 »	3,4	0,0029	0,000082
»	215 »	1,8	0,0026	0,000075
$T = 115 \text{ min.}; K_1' = 0,0028; K_2' = 0,000079.$				

¹⁾ Les différences de rendement d'ozonation d'aldéhyde benzoïque dans différents dissolvants font l'objet d'une étude qui sera relatée dans une autre publication (thèse de Mlle Niewiawska).

Solutions dans le tétrachlorure.

Tableau IX.

Solution de 100 cm³ de tétrachlorure renfermant 8 millimol. d'acide perbenzoïque et 5 cm³ d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	n	K_1	K_2
25°	0 min.	6,4	—	—
»	40 »	6,0	0,00069	0,000016
»	100 »	5,4	0,00073	0,000019
»	180 »	4,8	0,00069	0,000018
$T = 430$ min.; $K_1' = 0,00070$; $K_2' = 0,000018$.				

Tableau X.

Solution de 100 cm³ de tétrachlorure renfermant 10,7 millimol. d'acide perbenzoïque et 5 cm³ d'aldéhyde benzoïque.

Température	Temps	n	K_1	K_2
25°	0 min.	8,6	—	—
»	30 »	7,6	0,0017	0,000048
»	90 »	6,6	0,0013	0,000035
»	245 »	4,0	0,0013	0,000038
$T = 225$ min.; $K_1' = 0,00133$; $K_2' = 0,000038$.				

C. *Comparaison entre le système préparé avec l'acide perbenzoïque de synthèse et le système obtenu par ozonation de l'aldéhyde benzoïque.*

Le deuxième système se comporte comme le premier. En effet, dans le tétrachlorure, la réaction se poursuit, dans une même série, sensiblement selon le processus de premier ordre; de plus, la vitesse moyenne, caractérisée par l'inverse de la durée de demi-transformation, diminue beaucoup lorsqu'on abaisse la concentration initiale.

Dans l'hexane, la vitesse moyenne (inverse de T) est beaucoup plus forte que dans le tétrachlorure, ce qui va de pair avec une production plus faible du corps peroxydique.

Enfin, et c'est le point essentiel que nous voulions examiner, à teneurs initiales voisines en oxygène actif, les deux systèmes évoluent avec une vitesse à peu près égale. C'est ainsi qu'on trouve, dans la solution de tétrachlorure (à 25°), pour l'acide perbenzoïque de synthèse à la concentration initiale 9,7 millimol. une valeur de $T = 245$, qui vient se placer entre la concentration initiale, 10,7, correspondant à $T = 225$, et la concentration 8 millimol. correspondant à $T = 430$, pour le peroxyde d'ozonation. De même, dans l'hexane,

la valeur $T = 115$, mesurée pour la concentration initiale 8,25 pour le peroxyde d'ozonation, vient se placer entre les valeurs, mesurées pour l'acide perbenzoïque de synthèse, $T = 67$ pour la concentration initiale 11 millimol., et $T = 132$ pour la concentration initiale 7 millimol.

Cette identité d'allure de la transformation des deux systèmes apparaît d'une manière particulièrement nette dans les courbes tracées sur les valeurs expérimentales.

La réponse à la question posée plus haut est donc que le corps peroxydique formé dans l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et dont la vitesse de réaction avec l'aldéhyde est mesurée par la diminution de l'oxygène actif est bien l'acide perbenzoïque. Cependant, comme on l'a relevé au début de cet article, cette constatation n'exclut pas une formation primaire, dans l'ozonation ou l'autoxydation, d'un peroxyde s'isomérisant en peracide avec une vitesse très grande par rapport à celle de la réaction du peracide sur l'aldéhyde.

En second lieu, on notera que la vitesse de transformation des systèmes étudiés est très fortement influencée par la nature du dissolvant. Dans le mémoire précédent déjà cité¹⁾, nous avons souligné l'influence très grande exercée par le dissolvant sur l'ozonation des aldéhydes. On relèvera à ce sujet, ce qui doit d'ailleurs être considéré comme une relation de cause à effet, que le dissolvant dans lequel se produisent les proportions les plus fortes d'acide perbenzoïque est aussi celui dans lequel le système acide perbenzoïque-aldéhyde benzoïque se transforme le plus lentement.

D. *Vitesse de transformation du système acide peracétique-aldéhyde-acétique-dissolvant.*

La déduction tirée des essais effectués sur les systèmes acide perbenzoïque-aldéhyde benzoïque doit s'étendre aux systèmes semblables obtenus par oxydation d'autres aldéhydes, notamment de l'aldéhyde acétique, savoir: que le corps, formé par ozonation ou par autoxydation, qui réagit avec l'aldéhyde est l'acide peracétique.

D'autre part, il a été reconnu, dans le mémoire antérieur¹⁾ relatif à l'influence du dissolvant, que les proportions d'acide peracétique formé sont plus fortes dans l'hexane que dans le tétrachlorure. D'après la conclusion formulée dans le paragraphe précédent, on doit donc s'attendre aussi à ce que la vitesse de transformation du système acide peracétique-aldéhyde peracétique soit plus forte dans le tétrachlorure que dans l'hexane, ce qui est l'inverse de l'ordre des vitesses de transformation enregistrées pour le système acide perbenzoïque-aldéhyde benzoïque.

¹⁾ E. Briner et A. Lardon, Helv. **19**, 850 (1936).

Cette déduction découle bien des essais dont les résultats sont exposés ci-après. Nous avons ozoné deux solutions d'aldéhyde acétique de même concentration dans l'hexane et dans le tétrachlorure. Pour obtenir des concentrations initiales égales en peracide, nous avons dû prolonger l'opération dans le tétrachlorure environ trois fois plus que dans l'hexane. Cette constatation prouve déjà que le peracide doit être plus stable dans l'hexane que dans le tétrachlorure. Mais, de ce fait aussi, l'acide acétique formé est en proportion un peu plus forte dans le tétrachlorure. Ce n'est cependant pas cette circonstance qui, à elle seule, détermine la transformation plus rapide du système, car l'addition, en petites proportions, d'acide acétique à la solution dans l'hexane, n'a pas modifié sensiblement la vitesse de réaction. Il en est différemment, comme on l'a vu, lorsqu'on utilise une solution aqueuse d'acide acétique, en raison de l'influence de l'eau.

L'ozonation terminée, la vitesse de transformation des deux systèmes a été suivie par la méthode décrite plus haut. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux ci-après.

Solutions dans le tétrachlorure.

Tableau XI.

Solution de 100 cm³ de tétrachlorure renfermant 7,9 millimol. d'acide peracétique et 30 millimol. environ d'aldéhyde acétique. Durée de l'ozonation: 1 h. ½.

Température	Temps	<i>n</i>	<i>K</i> ₁
25°	0 min.	6,3	—
»	20 »	4,0	0,0091
»	50 »	2,6	0,0077
»	160 »	1,2	0,0045
<i>T</i> = 36 min.; <i>K</i> ₁ = 0,0083.			

Solutions dans l'hexane.

Tableau XII.

Solution de 100 cm³ d'hexane renfermant 7,9 millimol. d'acide peracétique et 30 millimol. environ d'aldéhyde acétique. Durée de l'ozonation: 20 minutes.

Température	Temps	<i>n</i>	<i>K</i> ₁
25°	0 min.	6,3	—
»	60 »	5,4	0,00111
»	120 »	4,5	0,00122
»	180 »	3,65	0,00131
<i>T</i> = 220 min.; <i>K</i> ₁ = 0,00136.			

Il ressort bien de ces mesures que la décomposition de l'acide peracétique est beaucoup plus rapide (durée de demi-transformation plus courte) dans le tétrachlorure que dans l'hexane, ce qui est en rapport avec une stabilité plus grande de l'acide peracétique dans l'hexane.

E. *Remarques sur le mécanisme des réactions étudiées.*

Il convient de rappeler qu'en l'absence de l'aldéhyde, le peracide (cela a été établi pour l'acide perbenzoïque) se décompose en dégageant de l'oxygène. On doit donc admettre que, en présence de l'aldéhyde, cet oxygène se porte sur l'aldéhyde pour le transformer en acide. La réaction s'exprimant par l'équation:



devrait se poursuivre selon un processus bimoléculaire, soumis à l'équation cinétique du deuxième ordre, ou du premier ordre si l'aldéhyde est en excès suffisant, ce qui est à peu près le cas dans nos essais.

Des études portant sur la vitesse de transformation d'un système analogue à ceux que nous avons étudiés, ont été faites par plusieurs auteurs; *Wieland* et *Richter*, que nous avons déjà cités et qui ont examiné surtout le système acide peracétique—aldéhyde acétique, ont représenté graphiquement leurs résultats sans faire usage des équations de la cinétique chimique. Ils ont été conduits à admettre qu'en solution aqueuse il se produit un hydrate intermédiaire et attribuent à cette circonstance la vitesse de transformation beaucoup plus rapide enregistrée dans les solutions renfermant de l'eau.

Des expérimentateurs russes¹⁾ ont étudié la cinétique de la réaction entre l'acide peracétique et l'acétaldéhyde dans différents solvants: acide acétique, chloroforme, benzène, toluène et nitrobenzène. Ils admettent que la réaction est du second ordre, mais qu'elle est plus grande au début, ce qu'ils attribuent à la formation d'un produit d'addition intermédiaire entre le peracide et l'aldéhyde, produit qu'ils ont réussi à isoler. Ils obtiennent, pour l'énergie d'activation de la réaction, des valeurs comprises entre 15400 et 16300 cal. suivant le solvant. Le peroxyde intermédiaire se décompose, selon eux, suivant un processus monomoléculaire dont l'énergie d'activation est de 7000 cal., la décomposition étant accélérée par l'eau. Signalons aussi un mémoire de *Almquist* et *Branch*²⁾, dans lequel, pour rendre compte des particularités de l'absorption de l'oxygène par l'aldéhyde benzoïque, ces auteurs sont amenés à invoquer la formation d'un complexe entre le peroxyde, dont provient

¹⁾ *Kagan* et *Lubonsky*, J. Chim. Phys. Russe, **8**, 536 (1935), d'après le résumé publié dans Bl. Documentation Chim. phys., 93 (1935).

²⁾ Am. Soc. **54**, 2292 (1932).

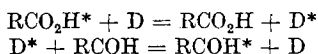
l'acide perbenzoïque, et l'aldéhyde benzoïque. Dans cette brève revue bibliographique, il faut relever la diversité des corps intermédiaires indiqués par les auteurs; elle montre la complexité du phénomène.

Nos mesures ont mis en évidence l'influence très marquée exercée par la concentration initiale du peracide sur la vitesse de réaction, ce qui tendrait à prouver que la réaction est d'un ordre élevé par rapport au peracide, autrement dit que ce corps participe par plus d'une molécule à la réaction. Cette influence ne peut guère s'expliquer uniquement par une action catalytique de l'acide mis en liberté — soit par un processus d'autocatalyse —, car, en solution aqueuse, il se manifeste, comme on l'a souligné, une action spécifique sur la vitesse de réaction, tant de la part du dissolvant que de la part du système dissous.

Les difficultés rencontrées dans la représentation exacte des transformations étudiées ici par des processus cinétiques simples et réguliers suggèrent que les réactions entre les peracides et les aldéhydes relèvent de processus réactionnels en chaînes; c'est ainsi d'ailleurs que l'on a interprété¹⁾ dans leur ensemble les phénomènes d'autoxydation et aussi les oxydations dans lesquelles l'ozone joue, comme les recherches précédentes l'ont montré, le rôle d'amorceur de chaînes. Cette conception pourrait rendre compte de la forte spécificité caractérisant l'action des dissolvants qui se différencient beaucoup l'un de l'autre dans leur aptitude à transférer l'énergie d'activation²⁾ aux molécules réagissantes. Ainsi, en supposant, à titre indicatif, la réaction:



entre les molécules activées (affectées de *) du peroxyde et de l'aldéhyde, le transfert de l'énergie d'activation se fera par les molécules de dissolvant *D*, selon:



RÉSUMÉ.

Le système aldéhyde benzoïque-acide perbenzoïque (préparé à partir du peroxyde de benzoyle) se transforme, dans les divers dissolvants, avec la même vitesse que le système obtenu par ozonation de l'aldéhyde benzoïque. On en conclut que le corps peroxydique, formé par action de l'oxygène sur l'aldéhyde et qui réagit ensuite sur cet aldéhyde, est le peracide.

¹⁾ Voir notamment *Bodenstein*, *Z. physikal. Ch.* [B] **12**, 151 (1931) et *Bäckström*, *ibid.* **25**, 99 (1934), et les mémoires précédents sur l'ozonation des aldéhydes.

²⁾ Rappelons ici l'énergie d'activation, beaucoup plus faible dans l'hexane que dans le tétrachlorure, enregistrée pour la réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde benzoïque.

La vitesse de transformation du système aldéhyde benzoïque-acide perbenzoïque est plus grande en solution dans l'hexane qu'en solution dans le tétrachlorure de carbone, ce qui rend compte des proportions plus fortes d'acide perbenzoïque produites en ozonant l'aldéhyde benzoïque dans ce dernier solvant.

Au contraire, le système acide peracétique-aldéhyde acétique se transforme plus rapidement dans le tétrachlorure que dans l'hexane, d'où les proportions plus fortes d'acide peracétique formées par ozonation de l'aldéhyde acétique dans l'hexane.

Les essais ont démontré la spécificité très marquée de la vitesse d'évolution des systèmes peracide-aldéhyde en solution, tant vis-à-vis de la nature de ces systèmes que de la nature du dissolvant.

La marche de la transformation des systèmes peracide-aldéhyde, qui dépend fortement de la concentration initiale en peracide, ne s'interprète bien par aucune des équations de la cinétique chimique. On est conduit à admettre que le processus réactionnel relève des réactions en chaînes, comme les phénomènes d'ozonation ou d'autoxydation des aldéhydes dans leur ensemble, ce qui rendrait compte de l'influence très marquée exercée par le dissolvant.

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

**133. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XI.
Production de l'oxyde d'azote par l'arc électrique à haute fréquence
jaillissant dans des mélanges azote-oxygène en dépression**

par E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard.

(28. VIII. 36.)

Les considérations développées dans les mémoires précédents ont conduit à la conclusion que des améliorations importantes du rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote par l'arc ne peuvent être réalisées qu'en diminuant la densité de l'énergie dans l'arc. Mais on est limité dans cette voie par la stabilité de l'arc dont l'entretien exige un minimum d'énergie. Le problème se trouve donc ramené à trouver les conditions qui permettent d'abaisser l'énergie dépensée dans l'arc sans nuire à la stabilité de ce dernier.

Deux moyens, qui se sont montrés efficaces dans des conditions appropriées, ont fait l'objet d'études exposées dans les notes antérieures; ce sont l'addition aux électrodes de métaux à faible potentiel d'ionisation et l'accroissement de la fréquence du courant alimentant l'arc.