

mit der Kühlvorlage mit Hilfe eines Stopfens luftdicht verbunden, der obere Hahn geöffnet und das Ansaugrohr mit einem Trockenröhrchen versehen.

Handhabung bei fraktionierten Destillationen im Vakuum.

Das Ablaufrohr des Destillierkolbens wird mit der Kühlvorlage mit Hilfe eines Gummistopfens dicht verbunden, sodass das Ende des Rohres sich etwas unterhalb der Einschmelzung befindet. Zum Destillieren kann der Ablasshahn vorläufig geschlossen bleiben. Wünscht man nun das übergegangene Destillat in das Auffanggefäß abzulassen, so wird der obere Hahn geschlossen, so dass Siedekolben und gekühlte Vorlage gegen die Pumpe abgeschlossen sind. Dann wird der Schwanzhahn so gestellt, dass die Pumpe mit dem unterhalb des Ablasshahns angebrachten Auffanggefäßes in Verbindung steht. Ist dieses vollständig evakuiert, so wird der obere Hahn wieder geöffnet. Nun kann das Destillat in das Auffanggefäß abgelassen werden.

Es können Destillationen bis zu 200° durchgeführt werden. Bei diesen Temperaturen empfiehlt es sich, das Ende des Destillierkolben-Ablaufrohres mindestens 5 cm tiefer als die Einschmelzstelle in die Kühlvorlage einzuführen, um ein Springen des Glases an dieser empfindlichsten Stelle zu verhüten. Ebenso muss in solchen Fällen ein allzu rasches Destillieren vermieden werden (nicht mehr als 2 Tropfen pro Sekunde).

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

16. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. XIII¹⁾. Ozonation de quelques hydrocarbures (hexane, heptane et divers octanes)

par E. Briner, Ch. El-Djabri et H. Paillard.

(29. XII. 37.)

Comme l'ont démontré des recherches précédentes²⁾, faites sur l'ozonation du méthane, de l'éthane, du propane, du butane et du pentane, l'ozone, à côté de son action oxydante directe, est susceptible d'entraîner des molécules d'oxygène dans l'oxydation des hydro-

¹⁾ Par suite d'une erreur, la note précédente sur le sujet porte le n° X au lieu de XII.

²⁾ Recherches faites avec MM. Carceller et Adler. Voir E. Briner et J. Carceller, Helv. 18, 973 (1935) et J. Carceller, thèse de doctorat destinée à paraître ultérieurement.

carbures saturés¹⁾, c'est-à-dire d'exercer une action catalytique d'oxydation, ce terme étant pris dans son acception la plus large. Les essais faisant l'objet de la présente note forment la suite de ces travaux. Ils se rapportent à l'ozonation des trois homologues supérieurs normaux, hexane, octane, heptane, et à deux octanes à chaînes ramifiées, le méthyl-heptane-3 et le triméthyl-pentane-2,2,4.

Les mesures ont confirmé l'intervention d'une action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone. Mais si celle-ci est très marquée pour les hydrocarbures à chaînes normales et pour le méthyl-heptane, dès que la température dépasse 200°, il n'en est pas de même pour le triméthyl-pentane. En effet, cet iso-octane, dont on connaît les qualités de carburant très peu détonant, est beaucoup moins sensible à l'action de l'ozone. C'est ainsi que, dans les conditions de nos expériences, il a été possible d'étudier, à 400° sans explosion, des mélanges de cet hydrocarbure avec de l'air et de l'oxygène additionné d'ozone, ce qui s'est montré impossible dans des conditions semblables pour les autres hydrocarbures examinés dans ces recherches. On voit par là, une fois de plus, le rôle important joué par la constitution des hydrocarbures dans leur oxydation.

En faisant varier la teneur en ozone du mélange, on a relevé un accroissement de l'action catalytique de l'ozone avec la dilution de ce gaz. Ainsi, conformément à ce qui a été enregistré précédemment, spécialement dans le cas de l'oxydation des aldéhydes, le nombre des molécules d'oxygène mobilisées par l'ozone ou, ce qui revient au même, la longueur des chaînes de réaction amorcées par ce corps s'élève lorsque la teneur en ozone diminue.

Mode opératoire.

Pour mettre en évidence l'action catalytique d'oxydation de l'ozone, il convient, comme cela a été fait dans les recherches antérieures, de faire des expériences dans des conditions aussi identiques que possible (température, débit et pression du mélange gazeux, appareil) sur les systèmes hydrocarbure-oxygène ou hydrocarbure-oxygène-azote de composition donnée, additionnés ou non d'ozone. On mesure alors, à l'aide de méthodes analytiques appropriées, les quantités d'oxygène fixé. Si de l'oxygène a été entraîné dans l'oxydation, le supplément d'oxygène fixé dans l'oxydation en présence d'ozone doit dépasser le poids de l'ozone consommé.

Comme on l'a indiqué dans les articles précédents, l'action de l'ozone se mesure par le rendement d'oxydation, qui représente le

¹⁾ A propos de l'ozonation des hydrocarbures non saturés, nous signalons ici un mémoire dont nous n'avons eu connaissance que récemment. Il s'agit d'une publication de R. Spencer et H. S. Taylor (Am. Soc. 52, 2399 (1930)), dans laquelle les auteurs tirent argument de l'action de l'ozone en faveur de l'intervention de réactions en chaînes dans les oxydations des hydrocarbures.

rapport pondéral procentuel du supplément d'oxygène fixé à l'ozone mis en œuvre. Lorsque ce rapport est supérieur à 100, il est certain que de l'oxygène a été entraîné dans l'oxydation. En réalité, si l'on tient compte que, dans les oxydations directes par l'ozone, ce corps réagit à raison d'un atome d'oxygène par molécule, on peut considérer qu'une action catalytique d'oxydation intervient dès que le rendement d'oxydation dépasse 33.

Appareils. En principe, le mélange gazeux, formé, dans le cas général, de proportions déterminées de vapeur d'hydrocarbure, d'oxygène, d'azote et d'ozone, circule, à un débit mesuré, dans un tube-laboratoire maintenu à une température donnée. A la sortie, les produits d'oxydation sont recueillis et analysés en vue de connaître la quantité d'oxygène fixé. D'autre part, la quantité d'ozone consommé résulte aussi d'une détermination analytique.

Nous décrirons brièvement ci-après¹⁾, en nous reportant à la figure 1, les appareils, qui diffèrent sur quelques points des dispositifs signalés antérieurement.

L'oxygène provient d'un cylindre; il est desséché dans un laveur à acide sulfurique et une colonne de potasse caustique; son débit est mesuré par l'anémomètre A_1 . Il se rend ensuite dans deux effluveurs (type *Berthelot-Siemens*; 2 diélectriques; haut. 40 cm., diam. 4 cm.), où il est transformé partiellement en ozone.

Les effluveurs sont alimentés sous 8—10 000 v. 50 ~ par un transformateur monté sur le réseau; des rhéostats placés en série dans le primaire de cet appareil permettent le réglage de la haute tension dont on lit directement la valeur sur un voltmètre (les appareils électriques ne sont pas représentés).

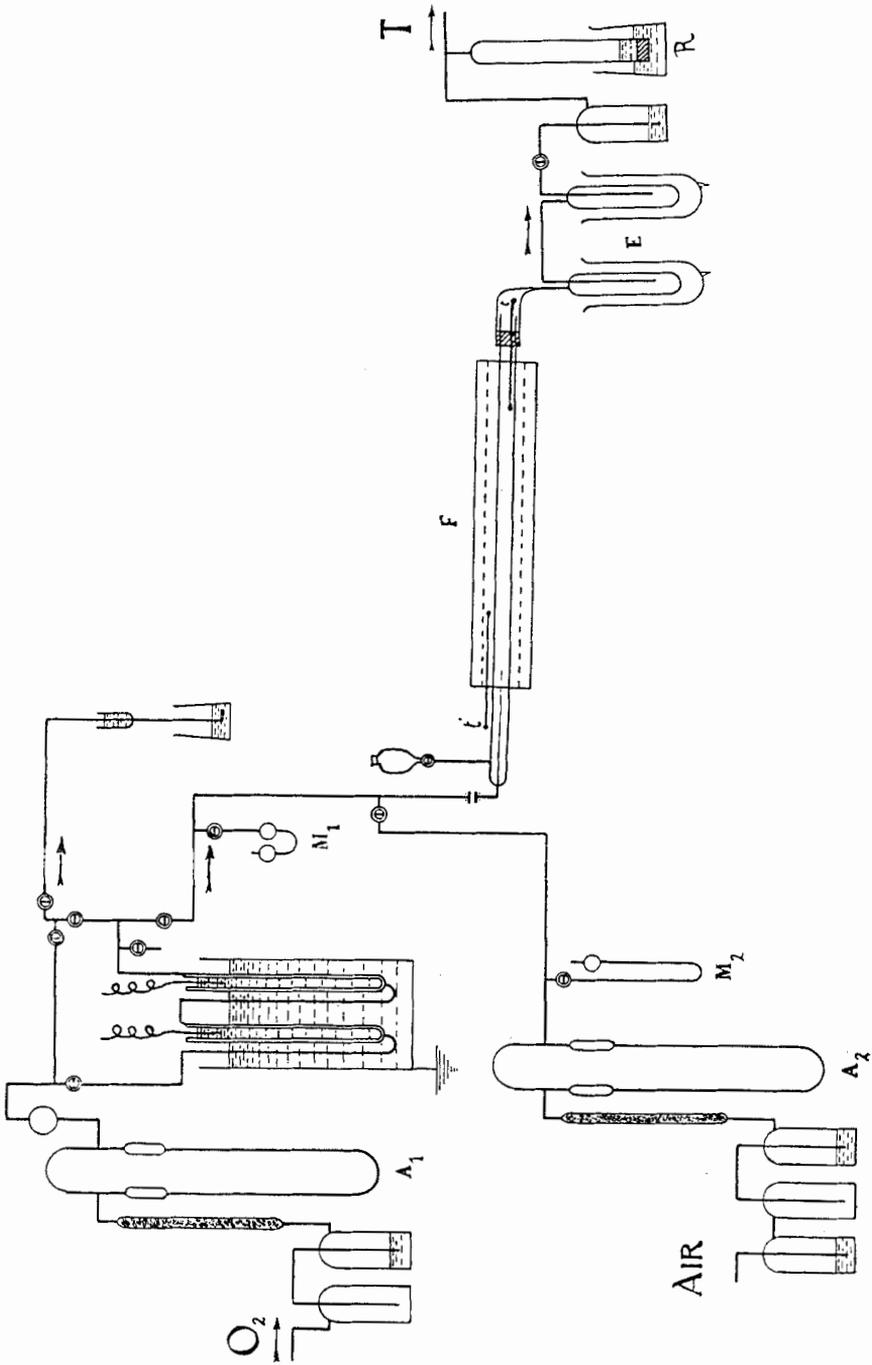
L'oxygène ozoné est ensuite réparti en deux courants partiels: l'un se rend à la branche de dosage et l'autre au tube-laboratoire (branche d'utilisation). Le dispositif doseur comporte un tube adducteur avec plaque de verre fritté (pour diviser les bulles gazeuses) plongeant dans une solution d'iodure de potassium. Le tube-laboratoire est un simple tube à combustion; l'arrivée de l'oxygène ozoné se fait par le capillaire central et l'introduction de l'hydrocarbure à l'aide d'un entonnoir à robinet; ce dernier est pourvu d'un compte-goutte pour régler la vitesse d'introduction du liquide. Ainsi l'ozone est amené au sein du mélange gazeux déjà porté à la température de l'expérience; la décomposition thermique de l'ozone s'accomplit donc en présence de l'hydrocarbure sur lequel il doit réagir.

Le tube-laboratoire est placé dans un four électrique F, dont on peut régler la température à l'aide de rhéostats sur son circuit d'alimentation; deux thermomètres t' et t servent à contrôler cette température tant à l'extérieur qu'à l'intérieur du tube. Ce dernier est relié par une rallonge à deux condensateurs E, que l'on peut plonger dans des *Dewars* renfermant, soit de l'air liquide (-180°), soit de la neige carbonique additionnée d'alcool (-80°), soit encore un mélange de glace et de sel (-18°). A la suite de ces condensateurs se trouvent un laveur à baryte titrée (dosage du CO_2), un régulateur de pression et une trompe à eau T assurant la circulation des gaz. Le cas échéant, ces deux appareils peuvent être remplacés par un gazomètre permettant de recueillir les gaz provenant d'une opération pour les soumettre à l'analyse.

Pour certaines de nos expériences, l'oxygène ozoné de la branche d'utilisation était dilué avec de l'air provenant, soit d'un cylindre, soit d'un gazomètre. Cet air était purifié par passage dans de l'eau de baryte, de l'acide sulfurique concentré et une colonne de potasse caustique granulée; ainsi il était débarrassé de son humidité et surtout de toute trace de gaz carbonique qui aurait faussé les analyses; le débit de l'air additionnel se mesurait sur l'anémomètre A_2 .

Pour obtenir de bons résultats dans la détermination de la consommation de l'ozone malgré les variations inévitables du régime des effluveurs, il est indispensable de main-

¹⁾ Pour plus de détails, voir thèse de *Ch. El-Djabri*, Genève, 1937.



tenir constants les rapports des débits entre la branche de dosage et la branche d'utilisation. Pour ceci, il suffit de maintenir un débit fixe dans l'anémomètre A_1 et une dénivellation toujours constante dans le manomètre M_1 ; on y arrive par le jeu des robinets de réglage dont sont pourvus les appareils et en soulevant plus ou moins le régulateur de pression R qui règle l'appel de la trompe. Ce rapport des débits se mesure une fois pour toutes dans des expériences préliminaires.

Analyse des produits d'oxydation. — Nous nous bornons à rappeler ici, en quelques mots, les méthodes utilisées, qui ont déjà été décrites dans les mémoires cités¹⁾. Nous nous limiterons d'ailleurs ici à l'analyse des produits dont nous faisons état dans ces études. Ces produits sont les aldéhydes, les acides organiques, l'acide carbonique et l'ozone.

Au sujet des aldéhydes et des acides, des acides organiques, il suffit, pour établir le bilan de l'oxygène fixé sous cette forme, d'analyser, non pas les différents aldéhydes ou acides qui peuvent s'être produits, mais simplement l'aldéhydité et l'acidité. En effet, à chaque équivalent d'aldéhyde ou d'acide organique correspondent respectivement 1 ou 2 atomes d'oxygène fixé.

Il faut remarquer ici que les produits recueillis par condensation subissent une évolution avec le temps, par suite notamment de la transformation des peroxydes. Pour simplifier, nous nous contenterons ici de considérer l'aldéhydité et l'acidité, déterminées après « hydrolyse chaude ». Cette opération consiste à traiter, par l'eau à l'ébullition, pendant 5 ou 6 heures sous réfrigérant à reflux, les produits condensés. Après ce traitement, on ne constate plus d'oxygène actif (réaction à l'iodure), ce qui atteste la disparition des peroxydes: le système est alors stabilisé. C'est sur ce liquide qu'ont été effectuées ensuite les analyses d'aldéhydité et de l'acidité.

L'aldéhydité a été déterminée par la méthode au bisulfite, telle qu'elle a été pratiquée par *Parkinson* et *Wagner*²⁾.

L'acidité a été établie par titration à la soude caustique, indicateur phénolphthaleïne.

Nous ne nous occupons pas ici des groupes formiques produits (analysés par la méthode de *Greefe*³⁾), dont la connaissance n'est pas nécessaire pour le calcul du bilan de l'oxydation.

Quant aux peroxydes, l'oxygène qu'ils renferment se trouve, en partie tout au moins, dans les aldéhydes et les acides analysés après hydrolyse chaude.

Acide carbonique. — Il résulte de l'analyse (méthode de *Kohn-Abrest*⁴⁾) du liquide contenu dans le flacon absorbeur à baryte. Pour l'évaluation de l'oxygène fixé, nous avons compté trois atomes O par molécule d'acide carbonique trouvée, en admettant en première approximation qu'à chaque molécule de CO_2 formée correspond la formation d'une molécule d' H_2O . D'ailleurs, les produits condensés renferment en effet toujours de l'eau en proportion plus forte que celle qui est ainsi comptée.

Pour cette dernière raison et du fait qu'on a négligé l'oxygène fixé sous forme d'oxyde de carbone (dont on constate toujours la présence dans les gaz), l'oxygène fixé tel qu'il est ainsi évalué représente une valeur minimum.

Analyse de l'ozone. — Elle se fait, d'après la méthode habituelle, dans la solution d'iodure contenue dans le barboteur placé sur la branche de dosage et dans le barboteur qui a été placé quelquefois dans la branche d'utilisation, après les ampoules de condensation. Cette dernière détermination a permis de reconnaître que l'ozone est pratiquement entièrement consommé lorsque la température des essais dépasse 200°.

¹⁾ *E. Briner* et *J. Carceller*; *J. Carceller*; *Ch. El-Djabri*, loc. cit. Ajoutons à ces publications des mémoires plus anciens, dans lesquels on trouvera aussi des indications concernant les méthodes analytiques (*E. Briner* et *P. Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 (1930); *E. Briner* et *R. Meier*, *ibid.* **12**, 529 (1930); *E. Briner*, *E. Perrotet*, *II. Paillard* et *B. Susz*, *ibid.* **19**, 558 (1936)).

²⁾ *Eng. Chem., Analyt. Ed.* **6**, 433—36 (1934).

³⁾ *J. pr.* [2], **80**, 368—89 (1909).

⁴⁾ *Chim. & Ind.*, **7**, 567 (1922).

En définitive, on obtient, par ces diverses analyses, des valeurs pour le rendement d'oxydation qui, par suite des simplifications apportées, représentent des minima. Ces valeurs suffisent néanmoins pour caractériser le rôle de l'ozone dans les études comparatives que nous nous sommes proposé de faire sur l'ozonation des hydrocarbures étudiés.

RÉSULTATS.

Pour faciliter les comparaisons, nous avons placé en dessous les unes des autres, dans les tableaux, les données relatives à l'oxydation des hydrocarbures, sans et avec addition d'ozone. Au sujet des premières, il y a lieu de rappeler que de nombreux expérimentateurs ont procédé à des mesures de ce genre. Nous n'avons cependant pas pu nous servir des résultats qu'ils ont obtenus car, dans les réactions s'accomplissant — et c'est le cas pour les combustions des hydrocarbures — selon un mécanisme en chaînes, les résultats dépendent beaucoup du mode opératoire et des appareils. Effectivement, on constate des divergences assez marquées entre les auteurs qui ont étudié l'oxydation d'un même hydrocarbure. Il convenait donc, pour établir le rôle de l'ozone, d'opérer — et c'est ce que nous nous sommes efforcé de faire — dans des conditions expérimentales aussi identiques que possible, sur des systèmes additionnés ou non d'ozone.

Les colonnes successives des tableaux renferment les données suivantes: n^o d'ordre des essais; teneur en % en volume du mélange gazeux en hydrocarbure, air oxygéné et ozone; débit total, (L), en litres/heure du gaz; durée (D) en minutes de l'essai; température centigrade (T), à laquelle est maintenu le tube-laboratoire; quantité des principaux composés oxygénés formés; aldéhydité (Al) en milli-éq. gr.; acides organiques totaux (Ac. T) en milli-éq. gr.; acide carbonique H₂CO₃ en milli-mol gr.; oxygène fixé en milli-at. gr. dans les combinaisons qui viennent d'être citées; rendement d'oxydation R; le mode de calcul et la signification de ce rendement comme caractéristiques de l'action catalytique de l'ozone ont été précisés plus haut.

Hexane n.

L'ozonation de l'hexane est la seule opération de ce genre qui ait été étudiée systématiquement avant nous — à notre connaissance du moins — sur un des hydrocarbures que nous avons examinés. Elle a fait l'objet de recherches de la part de *Blair* et *Wheeler*¹⁾.

Faisant passer un mélange d'air et d'ozone dans l'hexane maintenu à l'ébullition, ces auteurs ont déterminé, d'une part, la quantité d'ozone disparue et, d'autre part, la quantité d'oxygène fixée dans les produits formés. L'oxygène fixé correspond sensiblement à l'ozone consommé, ces auteurs n'ont pas été amenés à envisager une participation de l'oxygène à la réaction. Cette participation a pu néanmoins se produire dans les essais

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind., 41, 303 (1922).

de *Blair et Wheeler*, car, comme on l'a rappelé plus haut, lorsque l'ozone agit directement par son oxygène actif seul, un rendement d'utilisation de l'ozone supérieur à 33% implique déjà un entraînement de l'oxygène dans la réaction. Sur cet hydrocarbure, à côté des essais dans lesquels l'ozone est incorporé d'une manière régulière et permanente au mélange gazeux, nous avons procédé à quelques déterminations dites « avec amorçage » notées „a“ dans les tableaux. Ce mode opératoire consiste à introduire d'une manière intermittente par la mise en marche et l'arrêt des effluveurs de petites quantités d'ozone dans le mélange. Cet ozone provoque alors, d'où la désignation adoptée, un véritable amorçage de la réaction; celle-ci se poursuit un certain temps, ralentit et repart lors de l'arrivée d'une nouvelle dose d'ozone.

Le produit traité est extrait du pétrole. Il a passé à la distillation à la pression ordinaire dans l'intervalle 62—69°.

Constantes physiques. $d_4^{20} = 0,677$, $n_D^{20} = 1,3909$. Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

No.	Composition mélange % vol.				L	D
	Hydr.	Air	O ₂	O ₃		
1	32	54,5	13,5	0	11	60
2	27	61	11,5	0,41	13	60
3	32	54,5	13,5	0,03	11	60
4	23,5	66,5	10	„a“	15	60
5	31,5	54,5	13,5	0	11	60
6	27	61	11,5	0,51	13	60
7	25	64	11	0	14	60
8	32	54	13,5	0,32	11	60
9	25	64	11	„a“	14	60

No.	T	Al.	Ac. T.	H ₂ CO ₃	O fixé	R
1	200°	—	—	0,015	0,045	—
2	200°	2,28	2,41	0,82	9,55	140
3	200°	1	0,4	0,13	2,2	2400
4	230	1,26	0,5	0,11	2,6	—
5	250	0,06	—	0,037	0,17	—
6	250	6,75	6,94	1,12	23,0	270
7	330	3,1	1,06	1,59	10,0	—
8	330	15,2	9,78	2,5	42,25	730
9	330	4,0	2,14	2,25	15,0	—

Des essais sans addition d'ozone, il ressort qu'il faut atteindre une température supérieure à 300° pour enregistrer la formation, en quantité notable, d'aldéhyde, d'acide organique et d'acide carbonique.

La présence d'ozone, même en très faibles proportions, 0,03%, se fait sentir déjà à 200° par la formation de quantités appréciables d'aldéhyde, d'acide et d'acide carbonique. Déjà à ces températures, l'ozone doit provoquer la mobilisation de l'oxygène dans lequel il

est dilué, car les rendements d'oxydation sont supérieurs à 100%. Mais cette mobilisation devient particulièrement importante au-dessus de 250°; elle se manifeste alors par la production de fortes quantités d'aldéhyde, d'acide organique et d'acide carbonique; le rendement d'oxydation s'élève constamment jusqu'à 330°, où il dépasse 700.

Quant aux essais avec amorçage, on voit que, déjà à 230°, la faible quantité d'ozone introduite d'une manière intermittente produit une accélération de l'oxydation, qui se maintient un certain temps après l'arrêt des effluveurs. C'est là une constatation qui est en faveur de réactions s'accomplissant selon un mécanisme de chaînes, l'ozone amorçant une chaîne possédant une certaine longueur.

Heptane n.

Ce produit¹⁾ est celui qui est utilisé pour confectionner des mélanges heptane-iso-octane destinés à mesurer les « indices d'octane »; il est retiré de l'huile de pin. On a utilisé la fraction passant à l'ébullition entre 96—98°.

Constantes physiques. $d_4^{20} = 0,690$, $n_D^{20} = 1,3850$.

Les principaux résultats sont consignés dans le tableau II.

Tableau II.

No.	Composition mélange % vol.				L	D
	Hydr.	Air	O ₂	O ₃		
1	15	78	7,5	0	20,6	30
2	15	78	7,5	0,16	20,6	30
3	15	78	7,5	0	20,6	30
4	15	78	7,5	0,32	20,6	30
5	15	78	7,5	0	20,6	30
6	15	78	7,5	0,30	20,6	30
7	15	78	7,5	0	20,6	30
8	15	78	7,5	0,16	20,6	30
No.	T	Al	Ac. T.	H ₂ CO ₃	O fixé	R
1	150	traces	—	traces	traces	—
2	150	1,03	0,83	0,21	3,32	140
3	175	traces	traces	0,075	0,225	—
4	175	2,95	1	0,56	6,73	150
5	200	0,01	0,21	0,085	0,68	—
6	200	3,9	3,92	0,89	14,4	350
7	265	5,85	10,8	0,75	29,7	—
8	265	11,36	19,4	1,69	55,4	1200

¹⁾ Il nous a été fourni obligeamment par la maison *Standard Oil Co.*, siège de Zurich.

De l'inspection des chiffres ci-dessus, il ressort nettement que, sans addition d'ozone, l'heptane est pratiquement inattaqué à 150°, mais qu'en revanche, il s'oxyde d'une manière marquée à cette même température dès qu'on ajoute de l'ozone en faible concentration (0,16 %) au système réactionnel. Dans ces conditions, le rendement d'oxydation est déjà légèrement supérieur à 100. Ce rendement s'accroît rapidement avec la température: à concentration égale d'ozone (0,16 %), il passe de 140 à 1200 lorsqu'on porte le tube-laboratoire de 150 à 265°.

Octane n.

Le produit est extrait du pétrole. On a utilisé la fraction passant à l'ébullition à 125—126°.

Constantes physiques. $d_4^{20} = 0,709$, $n_D^{20} = 1,4176$.

Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Tableau III.

No.	Composition mélange % vol.				L	D
	Hydr.	Air	O ₂	O ₃		
1	13,7	79	7,3	0	20,3	15
2	13,7	79	7,3	0	20,3	15
3	21,7	70,5	7,8	0,32	12,8	30
4	13,7	79	7,3	0	20,3	15
5	15,1	76,5	9,2	0,22	18,3	30
6	13,7	79	7,3	0	20,3	15
7	15,1	76,5	8,2	0,26	18,3	30
8	13,7	79	7,3	0	20,3	15
9	15,1	76,5	8,2	0,26	18,3	30
No.	T	Al.	Ac. T.	H ₂ CO ₃	O fixé	R
1	175	—	—	—	—	—
2	200	traces	—	0,05	0,15	—
3	200	1,2	1	0,17	3,7	130
4	230	0,3	traces	0,02	0,36	—
5	230	3,0	1,75	0,44	7,8	210
6	250	1,05	0,31	0,065	1,86	—
7	250	3,09	4,98	2,12	16,4	250
8	280	1,2	1,52	0,71	6,55	—
9	280—290	6,7	8,8	2,6	32,1	700

On constate que l'octane, sans addition d'ozone, ne commence à s'oxyder d'une manière appréciable qu'au-dessus de 230°, et que l'intensité de cette oxydation est d'autant plus marquée que la température est plus élevée.

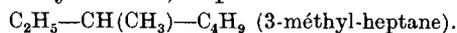
L'addition de faibles quantités d'ozone au système réactionnel provoque déjà une oxydation marquée à 200°. Dans ces conditions,

le rendement est de 130. On remarque que ce rendement s'accroît rapidement avec la température puisqu'il atteint environ 700 à 280—290°, les concentrations d'ozone, d'oxygène et d'hydrocarbures étant à peu près les mêmes pour tous ces essais.

D'après ces résultats, l'octane n. serait un peu plus résistant à l'oxydation que son homologue inférieur, cela contrairement à la tendance généralement observée. Il faut remarquer cependant que les échantillons des deux hydrocarbures que nous avons étudiés, sont de provenance différente (huile de pin, pétrole).

Iso-octane: 3-méthyl-heptane.

Ce produit de synthèse¹⁾ répond à la constitution:



Il entre en ébullition à 116°.

Constantes physiques. $d_4^{20} = 0,697$, $n_D^{20} = 1,4026$.

Les principaux résultats sont consignés dans le tableau IV.

Tableau IV.

No.	Composition mélange % vol.				L	D
	Hydr.	Air	O ₂	O ₃		
1	13,2	79,3	7,4	0	20,2	30
2	13,2	79,3	7,4	0,22	20,2	30
3	13,2	79,3	7,4	0	20,2	30
4	13,2	79,3	7,4	0,11	20,2	30
5	13,2	79,3	7,4	0	20,2	30
6	13,2	79,3	7,4	0,11	20,2	30

No.	T	Al.	Ac. T.	H ₂ CO ₃	O fixé	R
1	200	0,3	0,13	0,14	0,98	—
2	200	5,5	3	0,31	12,4	400
3	250	5,4	3	0,88	14,05	—
4	250	10,7	9,4	1,05	32,6	1540
5	300	7	2,5	1,8	17,4	—
6	300	12	6,7	2,6	33,2	1250

On observe que cet iso-octane est beaucoup plus oxydable, aussi bien sans addition²⁾ qu'avec addition d'ozone, que son isomère normal et que les rendements d'oxydation sont particulièrement élevés.

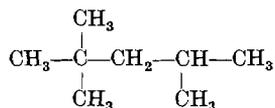
Avec addition d'ozone, la réaction débute vers 200°, alors que, sans addition d'ozone, elle commence vers 250°; à 250° avec addition d'ozone, les rendements d'oxydation dépassent 1000.

¹⁾ Il nous a été fourni à titre gracieux par le laboratoire de *P. I. G. Farbenindustrie*, auquel nous adressons nos remerciements les plus vifs.

²⁾ Dans leurs recherches, *Pope, Dykstra et Adgar* (Am. Soc. 51, 1875, 2203 et 2213 (1929)) trouvent que cet iso-octane est légèrement moins oxydable que l'octane normal.

Iso-octane: 2, 2, 4 triméthyl-pentane.

Ce produit de synthèse¹⁾ répond à la constitution:



C'est un liquide qui se distingue par sa qualité de carburant particulièrement peu détonant. Il entre en ébullition à 118°.

Constantes physiques. $d_4^{20} = 0,682$, $n_D^{20} = 1,3951$.

Les principaux résultats enregistrés sont donnés dans le tableau V.

Tableau V.

No.	Composition mélange vol. %				L	D
	Hydr.	Air	O ₂	O ₃		
1	13,2	79,3	7,4	0	20,2	30
2	13,2	79,2	7,4	0,36	20,2	30
3	13,2	79,3	7,4	0	20,2	30
4	13,2	79,2	7,4	0,3	20,2	30
5	13,2	79,3	7,4	0	20,2	30
6	13,1	79,1	7,4	0,36	20,2	30
7	13,2	79,2	7,4	0	20,2	30
8	13,2	79,2	7,4	0,22	20,2	30
No.	T	Al.	Ac. T.	H ₂ CO ₃	O fixé	R
1	240—250	0,45	0,08	0,1	0,9	—
2	240—250	2,75	2	0,35	7,8	150
3	300	0,8	0,3	0,25	2,15	—
4	300	3,7	4,5	0,97	15,6	170
5	350	1,2	traces	0,13	1,6	—
6	350	6,6	1,7	1,32	13,95	250
7	400	1,61	0	0,21	2,25	—
8	400	6,32	0,35	1,25	10,75	270

Comme on le voit, cet hydrocarbure se différencie d'une manière très marquée de l'octane normal et de l'autre iso-octane par une résistance particulièrement élevée vis-à-vis de l'oxydation sans ou avec addition d'ozone²⁾. Encore à 300°, sans addition d'ozone, on n'enregistre qu'une très faible oxydation et l'on peut élever la température au-dessus de 400°, même avec addition d'ozone, sans risquer d'explosion, ce qui n'a pas été possible pour les autres hydrocarbures étudiés dans cette note. A 400°, l'oxydabilité en

¹⁾ Il nous a été fourni par la maison *Standard Oil Co.*, siège de Zurich.

²⁾ Plusieurs auteurs (voir notamment *Pope, Dykstra et Edgar*, loc. cit.) ont constaté effectivement une résistance particulièrement élevée de cet hydrocarbure vis-à-vis de l'attaque par l'oxygène.

présence de l'ozone de cet iso-octane, mesurée par le rendement d'oxydation, est à peu près celle de l'octane à 250°. L'action accélératrice de l'ozone est donc beaucoup moins intense que pour les autres hydrocarbures.

On voit par là que la constitution des hydrocarbures exerce une grande influence sur leur comportement vis-à-vis de l'ozone.

REMARQUES GÉNÉRALES.

L'oxydation des hydrocarbures représente un phénomène très complexe; de ce fait, elle a pu être envisagée à divers points de vue par les nombreux expérimentateurs qui l'ont étudiée. Nos recherches portant spécialement sur l'effet exercé par l'ozone, nous nous sommes préoccupé surtout d'établir les particularités de cet effet, en nous fondant sur la connaissance du rendement d'oxydation qui mesure l'activité oxydante directe et indirecte de l'ozone¹).

On remarquera que, pour tous les hydrocarbures étudiés, le rendement d'oxydation à partir d'une certaine température dépasse 100, ce qui atteste l'intervention d'une action catalytique d'oxydation de la part de l'ozone. Cette température, qui diffère d'un hydrocarbure à l'autre, diminue en général avec la longueur de la chaîne chez les hydrocarbures normaux. C'est ainsi que d'après les résultats enregistrés dans la note précédente²), les rendements d'oxydation dépassant 100 ne s'observent qu'au dessus de 250°, pour le propane et le butane³), alors que l'on atteint ces rendements déjà à 200° pour les homologues supérieurs. Cette oxydabilité accrue avec la longueur de la chaîne a déjà bien souvent été remarquée dans les nombreuses recherches portant sur l'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène seul⁴).

Si l'on passe maintenant d'un hydrocarbure à chaîne normale à un hydrocarbure à chaîne ramifiée, les résultats sont différents. Comme le montrent les valeurs enregistrées dans le groupe des octanes, si le méthyl-heptane donne lieu à un rendement d'oxydation supérieur à celui de l'octane normal, l'iso-octane, triméthyl-pentane-2,2,4, est caractérisé par une résistance très marquée à l'action de l'ozone; il faut atteindre 400° pour constater une action catalytique suffisamment nette de la part de ce dernier. Cet hydrocarbure, qui

¹) Quelques observations, non consignées dans ce mémoire, ont été faites (voir la thèse de Ch. *El-Djabri*, loc. cit.) sur d'autres phénomènes qui peuvent être influencés aussi par l'ozone, tels que la production de flammes, la répartition de l'oxygène fixé entre les divers produits d'oxydation: aldéhydes, acides, peroxydes, etc.; nous reprendrons ces questions à l'occasion de recherches ultérieures.

²) *E. Briner* et *J. Carceller*, loc. cit.

³) Pour le méthane, il a été déjà dit, dans la précédente note, que l'action marquée de l'ozone exigeait des températures encore beaucoup plus élevées.

⁴) Il s'agit là cependant d'une tendance plutôt que d'une règle stricte.

semble occuper une place à part¹⁾, est bien connu d'ailleurs par sa faible oxydabilité et par ses qualités de carburant particulièrement peu détonant²⁾.

D'une manière générale, on a reconnu aussi dans ces essais, comme cela a été le cas dans l'oxydation des aldéhydes, que l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone et mesurée par le rendement d'oxydation s'élève notablement avec la dilution de l'ozone dans le mélange. Pour l'hexane, par exemple, lorsque, à la température de 200°, la concentration de l'ozone s'abaisse de 0,41% à 0,03%, le rendement d'oxydation s'élève de 140 à 2400 (voir essais 2 et 3 du tableau I³⁾).

En ce qui concerne le mécanisme explicatif de l'action de l'ozone, dans le précédent article nous avons déjà rappelé le système de réactions proposé par *Norrish* pour interpréter l'oxydation du méthane. Dans ce mécanisme, l'oxygène atomique joue le rôle d'amorceur de chaînes; nous avons fait observer à ce sujet que l'ozone, par son oxygène actif, devait être capable de remplir ce rôle.

De nombreux autres mécanismes ont été proposés pour l'oxydation des hydrocarbures⁴⁾. Nous croyons intéressant de citer ici le processus envisagé par *Jost, v. Müffling* et *Rohrmann*⁵⁾ car, basé sur une réaction entre un radical et la molécule d'oxygène, il rend compte, par un empêchement stérique, de l'inertie relative du triméthyl-pentane-2,2,4.

Quoi qu'il en soit de ces mécanismes, nous remarquerons, comme nous l'avons déjà fait précédemment, que l'action de l'ozone peut, en définitive, être attribuée au fait qu'en remplaçant l'oxygène par l'ozone dans un phénomène d'oxydation, on dispose d'un supplément d'énergie disponible, qui peut servir à alimenter les chaleurs de réaction, ces chaleurs étant transmises ensuite, par un mécanisme de chaînes chimiques ou énergétiques.

RÉSUMÉ.

L'oxydation des hydrocarbures saturés: hexane n., heptane n., octane n. et de deux iso-octanes, a été étudiée avec ou sans addition d'ozone, à l'aide des appareils appropriés.

¹⁾ Signalons ici qu'en utilisant cet iso-octane comme dissolvant, dans l'autoxydation des aldéhydes, on a enregistré des vitesses d'oxydation bien supérieures à celles observées dans les autres hydrocarbures, hexane n., heptane n., octane n., méthyl-heptane-3, étudiés à ce point de vue. *E. Briner* et *E. Perrotet*, *Helv.* **20**, 1523 (1937).

²⁾ On sait qu'il est pris comme étalon pour l'établissement de l'indice d'octane, coefficient par lequel on apprécie la valeur antidétonante d'un carburant.

³⁾ Bien que les mesures soient moins commodes que dans le cas de l'oxydation des aldéhydes, nous nous proposons d'examiner ultérieurement s'il est possible de réaliser, pour l'oxydation des hydrocarbures, des conditions telles qu'un effet de la part de l'ozone se manifeste déjà pour des concentrations en ozone de l'ordre de 10⁻⁸, auxquelles ce gaz se trouve dans l'air.

⁴⁾ Voir à ce sujet notamment *Ubbelohde*, *Z. El. Ch.* **42**, 468 (1936)

⁵⁾ *Jost, v. Müffling* et *Rohrmann*, *Z. El. Ch.* **42**, 488 (1936).

Dans tous les cas, une action catalytique d'oxydation de la part de l'ozone, caractérisée par des rendements d'oxydation supérieurs à 100, s'est produite à partir d'une température suffisamment élevée.

En général et pour les hydrocarbures à chaîne normale, cette action de l'ozone, comme d'ailleurs celle de l'oxygène, se manifeste à des températures plus basses pour les homologues supérieurs.

Lorsque les chaînes sont ramifiées, la résistance à l'action de l'ozone peut être très marquée, ainsi qu'on l'a constaté pour le triméthyl-pentane-2, 2, 4.

L'accroissement de dilution de l'ozone contribue à augmenter son action catalytique d'oxydation.

Des remarques sont faites à propos du mécanisme de l'oxydation et de l'ozonation des hydrocarbures expliquée par un processus en chaînes.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université. Genève, décembre 1937.

17. Über isostere und strukturähnliche Verbindungen V¹⁾.

Vergleichende Untersuchungen mit Verbindungen vom Typus $R=N-R'$ und $R=CH-R'$

von H. Erlenmeyer und Harald von Meyenburg.

(30. XII. 37.)

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche wurden unternommen, um einige isostere Verbindungen auf ihre krystallographische Verwandtschaft zu prüfen. Die Beziehungen zwischen Isomorphie und Isosterie sind früher eingehend von *H. G. Grimm*²⁾ untersucht worden. In neuerer Zeit hat *H. Lettré*³⁾ dieses Problem durch die Untersuchung einer Reihe von Stoffpaaren gefördert. Wir hatten früher einige Messungen im Zusammenhang mit dieser Frage unternommen⁴⁾.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurden wir durch die Angaben von *P. C. Rây* und *P. B. Sarkar*⁵⁾ geführt, die fanden, dass

¹⁾ III. Mitteilung siehe *Helv.* **20**, 1388 (1937); IV. *Helv.* **20**, 1446 (1937).

²⁾ *H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus, Z. physikal. Ch. [B]* **14**, 169 (1931).

³⁾ *B.* **69**, 1152 (1936); **70**, 1410 (1937); *Z. angew. Ch.* **50**, 581 (1937).

⁴⁾ *Helv.* **16**, 897 (1933); **18**, 740 (1935).

⁵⁾ *Nature* **133**, 646 (1934); **137**, 495 (1936). Über die Struktur der beiden Säuren siehe auch *R. M. Halasyam, J. Indian chem. Soc.* **12**, 813 (1935); *T. R. Seshadri, Current Sci.* **4**, 650 (1936).