

#### 44. Détermination, à l'aide d'une méthode directe, de la chaleur d'ozonation de différents composés à double liaison

par E. Briner, K. Ryffel et S. de Nemitz.

(15. II. 38.)

La chaleur d'ozonation représente la quantité de chaleur dégagée lors de la formation d'un ozonide par réaction d'une molécule-gramme d'ozone sur un composé. Elle caractérise par conséquent la valeur énergétique de la liaison ozonique. A ce titre, cette chaleur pourra servir à l'étude de la constitution des ozonides et à l'explication des propriétés de ces corps.

La chaleur d'ozonation peut se déduire de la chaleur de combustion du composé à ozoner et de celle de son ozonide, comme le montrent les relations ci-après, dans lesquelles

$Q$  est la chaleur d'ozonation,

$M$  et  $M.O_3$  représentent respectivement le corps à ozoner et son ozonide,

$F_M$  et  $F_{M.O_3}$ , respectivement la chaleur de formation du corps à ozoner et de son ozonide,

$C_M$  et  $C_{M.O_3}$ , respectivement la chaleur de combustion du corps à ozoner et de son ozonide.

$$M + O_3 = M.O_3 + Q.$$

L'application de la règle de *Hesse* donne:

$$Q = F_{M.O_3} - F_M - F_{O_3}.$$

Pour la chaleur de formation  $F_{O_3}$  de  $O_3$  (à partir des molécules  $O_2$ ), nous utilisons la valeur arrondie de  $-34$  Cal.

Or, comme les combustions de  $M$  et de  $M.O_3$  comportent la formation de mêmes nombres de molécules de  $CO_2$  et de  $H_2O$ , on aura:

$$F_{M.O_3} - F_M = C_M - C_{M.O_3}$$

d'où:

$$Q = C_M - C_{M.O_3} + 34.$$

Le problème expérimental revient alors à déterminer les chaleurs de combustion par la méthode de la bombe calorimétrique. C'est ce procédé qui a été mis en œuvre pour les mesures, faites dans ce laboratoire, de la chaleur d'ozonation du terpinéol<sup>1)</sup> et de l'acide oléique<sup>2)</sup>. Jusqu'à présent, il n'a pas été publié, à notre connaissance du moins, d'autres données relatives aux chaleurs d'ozonation.

La méthode qui vient d'être rappelée présente quelques inconvénients. En premier lieu, la chaleur d'ozonation, comme l'indique

<sup>1)</sup> E. Briner, M. Mottier et H. Paillard, *Helv.* **13**, 1030 (1930).

<sup>2)</sup> E. Briner, V. Denzler et H. Paillard, *Helv.* **16**, 800 (1933).

la dernière des relations ci-dessus, résulte de la différence de deux grands nombres: les chaleurs de combustion du corps à ozoner et de son ozonide. Ainsi les erreurs portant sur ces valeurs affecteront fortement la chaleur d'ozonation. Prenant comme exemple l' $\alpha$ -terpinéol, dont la chaleur d'ozonation est 90 Cal., on notera que les chaleurs de combustion de l' $\alpha$ -terpinéol et de son ozonide sont de l'ordre de 1500 Cal. Dans ces conditions, des erreurs de 1 à 2<sup>0</sup>/<sub>00</sub> sur les chaleurs de combustions pourront affecter de 3 à 6% les chaleurs d'ozonation. L'erreur, de ce fait, serait encore accentuée si l'on était obligé — ainsi que le cas peut s'en présenter — d'ajouter une certaine quantité de paraffine à l'ozonide pour assurer sa combustion complète dans la bombe.

Mais cet affaiblissement de l'exactitude ne constitue pas, en lui-même, le défaut principal de la méthode; car, en raison de l'impossibilité de préparer un ozonide à un état de pureté suffisant, il est superflu de demander à la mesure une grande précision.

L'inconvénient majeur de l'application à ce cas du procédé de la bombe calorimétrique réside dans la nécessité d'isoler l'ozonide pour le brûler. Or, comme l'ont mis en lumière les recherches faites sur les ozonides, une telle opération implique l'importante cause d'erreur que voici:

Si l'on se propose de convertir intégralement en ozonide un corps à double liaison, en ozonant ce corps à l'état liquide ou en solution, l'ozone pourra attaquer la molécule ailleurs que sur la double liaison. Cette attaque se produira naturellement d'une manière d'autant plus marquée que l'ozonation est plus avancée; car lorsque la concentration du corps à ozoner est forte, la grande affinité de la double liaison pour l'ozone protège le reste de la molécule.

Il résulte de ces considérations que l'ozonide ainsi préparé sera souillé de proportions plus ou moins fortes d'impuretés dont l'élimination exigera une distillation. Celle-ci est d'ailleurs déjà nécessaire pour séparer le dissolvant, si l'ozonation a été faite en solution. Mais en utilisant un dissolvant volatil, le tétrachlorure de carbone par exemple, la distillation peut être conduite, sous un vide suffisant, sans élever la température. Il en est autrement pour la séparation des composés oxygénés, autres que l'ozonide formés lors de l'ozonation. On est contraint alors, malgré l'emploi du vide, de chauffer le système pour opérer le fractionnement. Or, par suite de l'instabilité (et souvent de l'explosivité) des ozonides, cette distillation ne peut être menée à bien que dans des cas très peu nombreux.

Il faut compter en outre avec la décomposition interne que subissent les ozonides avec le temps. Dans certains cas, celle-ci se manifeste déjà à la fin de l'ozonation, lorsque l'ozonide est à l'état

concentré. Les ozonides de l' $\alpha$ -terpinéol et de l'acide oléique constituent des exemples de cette évolution, qui s'est manifestée précisément par la diminution, avec le temps, de leur chaleur de combustion<sup>1</sup>).

Si, d'autre part, on renonce à ozoner intégralement le produit, l'ozonide devra être séparé du système, ce qui nécessitera le plus souvent aussi une distillation à chaud, dont les défauts et les risques viennent d'être rappelés.

Ces divers motifs nous ont amenés à mettre en œuvre une méthode directe qui, pour être d'une exactitude inférieure en valeur absolue à celle de la méthode classique de la bombe calorimétrique, est cependant beaucoup moins sujette aux inconvénients signalés plus haut. Le principe de cette méthode consiste à opérer l'ozonation dans une éprouvette-laboratoire placée dans une enceinte calorifugée. On mesure ainsi un certain accroissement de température, que l'on reproduit, dans des conditions aussi semblables que possible, en faisant passer un courant électrique dans une spirale immergée dans le système. Cela étant, la chaleur dégagée par l'ozonation sera égale à l'énergie électrique dépensée. Celle-ci est déterminée en mesurant l'intensité et la tension du courant circulant dans la spirale ainsi que la durée de l'opération<sup>2</sup>). Pour obtenir la chaleur d'ozonation, il faudra rapporter la quantité ainsi mesurée à la fixation d'une molécule-gramme d'ozone. A cet effet, il suffira de déterminer l'ozone consommé en ayant recours au dispositif expérimental du double circuit, tel qu'il est utilisé dans ce laboratoire et sur lequel nous reviendrons plus loin.

Le grand avantage de ce procédé réside dans le fait qu'il suffit d'ozoner une très faible proportion du corps traité. Dès lors, on peut admettre que l'ozone consommé est porté uniquement sur la formation de l'ozonide.

A titre de contrôle de la méthode, nous avons comparé la chaleur d'ozonation ainsi déterminée avec la valeur, mesurée au moyen de la bombe calorimétrique, ceci dans le cas d'un ozonide — celui de l'allyl-benzène — qui peut être préparé à un état relativement pur.

Nous donnons ci-après une brève description de la méthode et indiquons les chaleurs d'ozonation qu'elle a permis de mesurer pour les corps suivants: allyl-benzène, anéthol, estragol, eugénol, iso-eugénol, safrol, iso-safrol, maléate et fumarate d'éthyle. Les chaleurs d'ozonation ainsi trouvées sont de l'ordre de 100 cal. La forte valeur énergétique qui en résulte pour la liaison ozonique implique que les

<sup>1</sup>) *E. Briner, M. Mottier et H. Paillard; E. Briner, C. Denzler et H. Paillard, loc. cit.*

<sup>2</sup>) Les procédés de ce genre ont été maintes fois utilisés pour la détermination des chaleurs de réaction; à ce sujet, voir l'article de *W. A. Roth* dans *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, 2ème édition, tome I, p. 982.

atomes d'oxygène apportés par la molécule d'ozone sont fortement incorporés dans l'ozonide, ce dont il faudra tenir compte pour comprendre les propriétés de cette classe de corps.

*Description de la méthode<sup>1)</sup>.*

L'ozonation a été opérée sur un corps liquide. En vue d'éviter les réactions de l'ozone sur le dissolvant, il est en effet préférable de se passer de ce dernier qui peut être gênant aussi du fait de sa volatilité. Le liquide à ozoner est mis dans une éprouvette-laboratoire, placée elle-même dans un vase *Dewar* argenté formant enceinte calorifugée. Dans le liquide, on dispose le thermomètre calorimétrique — il donne la température au 1/100 de degré — et la spirale métallique, qui est traversée par le courant de chauffage lors de l'étalonnage.

Le courant d'oxygène ozoné circulant au débit mesuré par un anémomètre, se partage entre deux circuits, comprenant l'un l'éprouvette-laboratoire suivie d'un flacon renfermant une solution d'iodure de potassium, l'autre — circuit de dosage de l'ozone<sup>2)</sup> — un absorbeur à iodure de potassium. Le rapport de l'ozone passant dans les deux circuits étant établi par une opération préalable, on connaîtra la quantité d'ozone arrivant dans le liquide à ozoner. Lorsque l'ozonation ne porte que sur une faible proportion du produit — ce qui est nécessaire pour les raisons exposées plus haut — l'ozone est généralement absorbé complètement. Si l'ozonation est plus lente, comme cela s'est produit notamment pour le maléate d'éthyle, la quantité d'ozone non consommée est donnée par le dosage de l'iode libéré dans le flacon à iodure de potassium suivant l'éprouvette-laboratoire.

Le corps liquide étant mis dans l'éprouvette-laboratoire, nous avons attendu, avant de commencer l'opération, que la température se maintienne suffisamment constante. Puis, nous avons fait passer dans l'éprouvette-laboratoire, à un débit constant (10 litres par heure), le courant d'oxygène ozoné (concentration environ 1%) provenant de l'effluveur. L'ozonation détermine une élévation régulière de la température. Après un accroissement de température suffisant (1,5 à 2,5<sup>0</sup>), qui est mesurée exactement ainsi que la durée correspondante, le courant gazeux a été arrêté. Le calorifugeage du système s'est montré efficace puisque, après l'arrêt de l'ozonation, la température est restée constante assez longtemps pour réaliser un palier favorable à une bonne mesure. D'ailleurs, par suite du brassage dû à la traversée du liquide par le courant gazeux, la température s'est maintenue bien égale dans tout le système liquide.

Etant donné les quantités de liquide traitées — elles ont été dans certains cas d'une trentaine de grammes, dans d'autres, d'une soixantaine de grammes —, les proportions ozonées sont très faibles (quelques %). Dans ces conditions, on est certain que l'ozone absorbé s'est porté uniquement sur la formation de l'ozonide. Il est vrai que les valeurs ainsi obtenues sont relatives à l'ozonide dissous dans le corps à ozoner; mais la chaleur de dissolution est négligeable vis-à-vis de la chaleur d'ozonation<sup>3)</sup>.

Pour être exact, l'étalonnage doit être effectué dans des conditions expérimentales semblables. Le courant gazeux, mais sans ozone, circule au même débit dans le liquide; comme dans l'opération elle-même le barbotage du gaz maintiendra l'uniformité de la température dans tout le liquide. On règle le courant électrique dans la spirale de chauffage, de façon à produire, et dans le même temps, une élévation de température identique

<sup>1)</sup> Celle-ci sera exposée d'une manière plus détaillée dans d'autres publications: thèses de MM. K. Ryffel et S. de Nemitz.

<sup>2)</sup> Pour plus de détails relativement à cette méthode de détermination de l'ozone consommé dans une réaction chimique, voir les publications précédentes de ce laboratoire et notamment E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **15**, 1227 (1932).

<sup>3)</sup> Nous nous en sommes assurés par une mesure faite en dissolvant dans l'allyl-benzène une quantité d'ozonide beaucoup plus forte que celle produite dans l'ozonation. On a constaté alors un faible refroidissement du système.

à celle enregistrée dans l'ozonation. Cela étant, l'énergie calorifique fournie par le courant:

$$\frac{e \text{ (volts)} i \text{ (ampères)} t \text{ (secondes)}}{4186} \text{ Cal.}$$

est égale à celle dégagée par l'ozonation. Rapportant cette quantité à une molécule-gramme d'ozone consommée, on obtient la chaleur d'ozonation cherchée.

Tenant compte des causes d'erreur ainsi que de la sensibilité et de l'exactitude des instruments: thermomètre, anémomètre, ampèremètre, voltmètre, chronographe, nous estimons les valeurs, ainsi mesurées, exactes à 2 ou 3% près. Le degré de concordance constaté avec les résultats obtenus par la méthode de la bombe confirme cette estimation.

#### RÉSULTATS.

*Allyl-benzène.* Ce corps a été préparé par réaction entre le bromomagnésien  $C_6H_5MgBr$  et le bromure d'allyle<sup>1)</sup>.

##### a) Détermination par la méthode de la bombe calorimétrique.

La chaleur de combustion de l'allyl-benzène a été trouvée égale à 1190 Cal.

L'ozonide a été obtenu par ozonation de l'allyl-benzène en solution de tétrachlorure. Le dissolvant a été ensuite séparé par distillation sous vide à la température ordinaire.

Sur un échantillon de l'ozonide, on a déterminé la chaleur de combustion. Pour assurer la combustion complète, il a fallu ajouter de la paraffine à raison de 50% environ du poids de l'ozonide. On a trouvé, pour la chaleur de combustion, la valeur 1100 Cal., d'où résulte, pour la chaleur d'ozonation, la valeur  $Q = 124$  Cal. Une mesure a été faite sur un autre échantillon d'ozonide (que l'on a réussi à fractionner par distillation); mais, par suite de l'addition d'une quantité trop grande de paraffine, l'élévation de température a été beaucoup plus forte que celle qui est recommandée dans la méthode. De ce fait, la valeur trouvée pour la chaleur de combustion, 119 Cal., nous paraît moins précise.

##### b) Détermination par la méthode directe.

Deux mesures ont été faites en mettant en œuvre environ 60 gr. d'allyl-benzène. On a trouvé ainsi dans une mesure  $Q = 119$  Cal., dans l'autre  $Q = 116$  Cal.

La concordance avec les valeurs déterminées par la méthode de la bombe est de l'ordre de grandeur que nous avons admis pour les erreurs.

#### *Estragol*<sup>2)</sup>.

##### a) Détermination par la méthode de la bombe calorimétrique.

L'ozonation a été faite en solution dans le tétrachlorure. D'après les dosages, on peut estimer que l'ozonation a porté sur 90% de

<sup>1)</sup> D'après Tiffeneau, C. r. 139, 481 (1904).

<sup>2)</sup> Ce produit renferme un peu d'anéthol.

l'estragol. Le dissolvant a été éliminé par distillation sous vide, à la température ordinaire.

Pour la combustion dans la bombe, il a été nécessaire d'ajouter de la paraffine à raison de 50 % du poids de l'ozonide; valeur trouvée pour la chaleur de combustion  $Q = 114$  Cal.

b) *Détermination par la méthode directe.*

Deux mesures ont été faites sur 30 gr. d'estragol. Valeurs trouvées par la chaleur d'ozonation:  $Q = 119$  Cal. et  $Q = 120$  Cal.

La concordance entre les deux mesures est tout à fait satisfaisante. Quant à la valeur obtenue par la méthode de la bombe, nous l'estimons moins précise pour les raisons qui ont été indiquées plus haut.

Les déterminations ultérieures ont toutes été faites par la méthode directe.

*Eugénol.*

Une mesure sur 30 gr.  $Q = 113$  Cal.

*Iso-eugénol.*

Trois mesures faites sur 30 gr.  $Q = 113$  Cal.

$Q = 116$  Cal.

$Q = 117$  Cal.

*Safrol.*

Deux mesures faites sur 30 gr.  $Q = 113$  Cal.

$Q = 115$  Cal.

*Iso-safrol.*

Deux mesures faites sur 30 gr.  $Q = 111$  Cal.

$Q = 110$  Cal.

*Anéthol.*

Deux mesures faites sur 30 gr.  $Q = 125$  Cal.

Deux autres mesures ont été faites sur 60 gr.  $Q = 128$  Cal.

$Q = 132$  Cal.

*Maléate d'éthyle.*

Une mesure faite sur 30 gr.  $Q = 86$  Cal.

*Fumarate d'éthyle.*

Deux mesures faites sur 30 gr.  $Q = 115$  Cal.

$Q = 114$  Cal.

Les valeurs différentes de la chaleur d'ozonation trouvées pour le maléate d'éthyle (isomère cis) et pour le fumarate d'éthyle (isomère trans) mettent en évidence l'influence exercée par la constitution sur cette grandeur<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Les chaleurs d'hydrogénation (calculées à partir des chaleurs de combustion des fumarate, maléate et succinate d'éthyle) et les vitesses d'hydrogénation (B. 60, 1221 (1928)) sont plus grandes pour les dérivés cis que pour les dérivés trans; l'inverse a lieu pour les vitesses et les chaleurs d'ozonation, ce qui prouve que la fixation d'une molécule d'ozone se distingue de la saturation de la double liaison par un corps tel que l'hydrogène.

REMARQUES.

Ainsi qu'on l'a fait observer précédemment<sup>1)</sup>, le dégagement considérable de chaleur constaté dans l'ozonation entraîne, comme conséquence, qu'un ozonide, malgré son instabilité, est beaucoup moins riche en énergie disponible que le système: corps à ozoner — ozone, dont il est issu.

D'autre part, la valeur énergétique élevée de la liaison ozonique qui découle des fortes chaleurs d'ozonation implique, comme on l'a déjà relevé, que les trois atomes d'oxygène apportés par la molécule d'ozone sont fortement liés dans l'ozonide. L'ozone une fois combiné ne pourra donc pas se libérer, ni comme tel ni comme oxygène. Il ne peut, par conséquent, pas être admis que l'ozone puisse se libérer facilement d'un ozonide, ainsi que le laisse entendre *Harries* à propos de l'acide fumarique<sup>2)</sup>. Selon le même auteur, auquel on doit par ailleurs un remarquable ensemble de travaux sur les ozonides, la scission d'autres ozonides, comme par exemple celle de l'ozonide du methovinyll-benzène, s'accomplirait avec dégagement d'oxygène<sup>3)</sup>. Pour la raison d'ordre énergétique qui vient d'être indiquée, lors de la scission d'un ozonide ou de sa destruction par explosion, l'oxygène fixé ne peut se retrouver<sup>4)</sup> que sous forme de combinaisons dans les fragments de la molécule d'ozonide.

Il conviendra de tenir compte de cette constatation pour établir la constitution des ozonides et pour l'interprétation de leurs propriétés.

RÉSUMÉ.

La chaleur d'ozonation de divers composés à double liaison, — allyl-benzène, eugénol, iso-eugénol, safrol, iso-safrol, anéthol, estragol, fumarate d'éthyle et maléate d'éthyle — a été déterminée à l'aide d'une méthode directe permettant d'éviter que l'ozone ne réagisse autrement que pour la formation de l'ozonide. Les chaleurs d'ozonation ainsi mesurées (elles sont de l'ordre de 100 Cal.) conduisent à attribuer une valeur énergétique élevée à la liaison ozonique.

On en conclut que les trois atomes d'oxygène apportés par l'ozone sont fortement fixés dans la molécule d'ozonide, ce dont il faut tenir compte pour la connaissance de constitution et des propriétés des ozonides.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université, Genève, janvier 1938.

<sup>1)</sup> *E. Briner, M. Mottier et H. Paillard, loc. cit., p. 1035.*

<sup>2)</sup> *Harries, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen. Berlin 1916, p. 277.*

<sup>3)</sup> *Harries, loc. cit., p. 364.*

<sup>4)</sup> Comme l'ont démontré d'ailleurs les recherches récentes, faites dans ce laboratoire, qui feront l'objet d'une prochaine publication.