

En introduisant les valeurs des coefficients d'absorption à 0° et à -12° dans la formule:

$$\log \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{L_s}{4,57} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

on déduit, pour la chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure, la valeur  $L_s = 5900$  cal., qui est notablement supérieure à la chaleur de dissolution dans l'eau (3900 cal.).

En se servant de la même formule, on a calculé, pour le coefficient d'absorption de l'ozone dans le tétrachlorure à 15° la valeur 1,57, ce qui correspond, pour le coefficient de solubilité  $S = \frac{\alpha T}{273}$  à la valeur 1,66. Celle-ci est passablement plus faible que la solubilité indiquée par *Fischer* et *Tropsch* pour cette température.

#### RÉSUMÉ.

A l'aide d'une méthode décrite précédemment, on a mesuré la solubilité de l'ozone dans le tétrachlorure. On a trouvé, pour les températures 0° et -12°, les coefficients d'absorption  $\alpha_0 = 2,8$  et  $\alpha_{-12} = 4,6$ . La solubilité de l'ozone dans le tétrachlorure est à peu près cinq fois plus élevée que dans l'eau. Des valeurs ainsi mesurées on a déduit, pour la chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure, la valeur 5900 cal.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université Genève, mars 1939.

### 70. Recherches sur l'ozonation des acides acrylique, crotonique et de leurs éthers éthyliques

par **E. Briner** et **Denyse Franck**.

(1. IV. 39.)

Les recherches, dont les résultats sont exposés ci-après d'une manière sommaire, font suite à une étude précédente<sup>1)</sup>, qui a porté sur l'ozonation des acides maléique, citraconique, mésaconique, des éthers éthyliques de ces acides, ainsi que de l'éther éthylique de l'acide fumarique. Les principales constatations que nous avons faites, en partie semblables à celles enregistrées dans le mémoire auquel il vient d'être fait allusion, sont les suivantes:

L'ozonation des éthers acrylique et crotonique, opérée en dissolvant non aqueux ( $\text{CCl}_4$ ), donne normalement des ozonides; mais ceux-ci, surtout en présence d'eau, subissent, à côté d'une scission normale, une destruction appréciable, révélée par un dégagement d'acide carbonique.

<sup>1)</sup> *E. Briner et Denyse Franck, Helv. 21, 1297 (1938).*

Dans l'ozonation des acides acrylique et crotonique en solution aqueuse, ces phénomènes de destruction, dus à une dégradation de la molécule d'ozonide plus poussée que lors de la scission, sont beaucoup plus marqués; ils mettent à nouveau en évidence l'action destructrice exercée par l'eau, ainsi que l'instabilité des ozonides des acides organiques à double liaison.

Quelques essais ont été spécialement entrepris pour élucider la question de la production du peroxyde d'hydrogène dans la décomposition des ozonides; car sur cette production on ne trouve pas, dans les publications, des données bien nettes. Précisément, la décomposition de l'ozonide d'acide crotonique a été prise quelquefois comme exemple de scission provoquée par l'eau et fournissant du peroxyde d'hydrogène en quantité correspondant à celle de l'ozonide. Les proportions relativement très faibles d'eau oxygénée trouvées attestent, au contraire, que la réaction de formation de ce corps ne joue qu'un rôle très accessoire lors de la décomposition des ozonides. Des raisons énergétiques développées dans le mémoire suivant<sup>1)</sup> montrent l'improbabilité de la formation du peroxyde d'hydrogène comme conséquence d'une oxydation de l'eau par l'ozonide.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Pour les méthodes de travail et les procédés d'analyse utilisés, nous renvoyons au mémoire précédent. Nous croyons devoir rappeler cependant que les quantités des corps trouvées sont rapportées à l'ozone consommé, tel qu'il est mesuré par la méthode d'ozonation quantitative pratiquée dans ce laboratoire.

#### *Ozonation de l'acide acrylique*<sup>1)</sup>.



Dans une ozonation normale, on aurait dû trouver, par molécule d'ozone consommée, une molécule d'acide formique et une molécule d'acide glyoxylique, ou une molécule d'aldéhyde formique et une molécule d'acide oxalique.

*Ozonation dans l'eau.* — Si l'aldéhydité constatée est en quantité un peu inférieure: 13 millimol. d'aldéhyde formique pour 17 millimol. d'ozone consommé, l'acide oxalique a été très déficitaire, 7 millimol. De plus, on a trouvé un peu d'acide formique, 5 millimol. Ces observations, jointes à la forte proportion (6 millimol.) de gaz carbonique trouvée attestent que l'ozonide a été en bonne partie détruit, ce qu'indique aussi l'oxygène actif insuffisant (8 milliat.).

*Ozonation dans l'alcool méthylique froid (— 60°).* — Il s'est produit aussi une destruction de l'ozonide, démontrée par le dégagement d'anhydride carbonique. Elle a été cependant un peu moins forte que dans le cas précédent, à en juger par la proportion beaucoup plus forte d'oxygène actif trouvée (7 milliat. pour 8 millimol. d'ozone consommé).

<sup>1)</sup> E. Briner, Helv. **22**, 591 (1939).

*Ozonation de l'acrylate d'éthyle*<sup>1)</sup>.

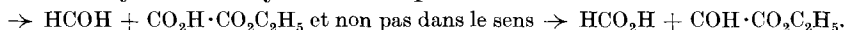


Une ozonation normale devrait donner, par molécule d'ozone consommée, une molécule d'acide formique et une molécule de glyoxalate d'éthyle, ou une molécule d'aldéhyde formique et une molécule d'oxalate monoéthylique. Une ozonation, faite dans le tétrachlorure de carbone, a donné une quantité d'oxygène actif équivalente à celle de l'ozone consommé; l'ozonide d'acrylate d'éthyle s'est donc bien formé normalement.

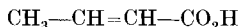
Mais le traitement par l'eau de cet ozonide, en vue d'en opérer la scission, a fourni des quantités insuffisantes d'aldéhyde et d'acide oxalique (c'est sous forme d'acide oxalique que l'éther monoéthylique de cet acide est dosé). En effet, dans une opération, pour 30 millimol. d'ozone consommé, on a trouvé seulement 13 millimol. d'un aldéhyde, qui s'est avéré être l'aldéhyde formique, et 11 millimol. d'acide oxalique.

Pensant que cette insuffisance était due à une scission incomplète de l'ozonide, on a traité le système par l'eau chaude sous pression; mais les quantités trouvées alors ont été encore plus faibles, 10 millimol. d'aldéhyde formique et 11 d'acide oxalique pour 32 millimol. d'ozone consommé.

Ces résultats s'expliquent par l'action de l'eau; celle-ci, dans ce cas, a favorisé non seulement la scission, mais aussi, simultanément, la destruction de l'ozonide. Nous avons été avertis de cette destruction par les constatations faites lors de l'ozonation du méthacrylate d'éthyle (qui fera l'objet d'études ultérieures) et du crotonate d'éthyle, qui sera étudiée plus loin. Lors du traitement, par l'eau, des ozonides de ces deux corps, on a enregistré en effet un dégagement d'anhydride carbonique. Ces réactions de destruction expliquent les proportions plus faibles trouvées pour l'aldéhyde formique et l'acide oxalique, en traitant l'ozonide par l'eau chaude sous pression, conditions qui doivent favoriser la destruction. D'après les quantités d'aldéhyde formique reconnues, qui sont équivalentes à celles de l'acide oxalique, on peut conclure cependant que la scission de l'ozonide d'acrylate d'éthyle s'accomplit dans le sens:



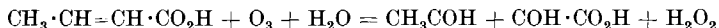
*Ozonation de l'acide crotonique.*



Cette ozonation devrait conduire normalement à la formation d'une molécule d'aldéhyde acétique et d'une molécule d'acide oxalique, ou d'une molécule d'acide acétique et d'une molécule d'acide glyoxylique.

<sup>1)</sup> Cet acide, ainsi que son éther éthylique, nous ont été fournis à titre gracieux par la maison *Röhm et Haas*, à Darmstadt, à laquelle nous adressons nos sincères remerciements.

D'après les indications de *Harries*<sup>1)</sup>, selon lesquelles elle fournit seulement des corps aldéhydiques, on a formulé ainsi le processus d'ozonation<sup>2)</sup>:



le troisième atome d'oxygène se portant sur l'oxydation de l'eau. Or, comme on le verra, l'analyse du peroxyde d'hydrogène a montré que ce composé ne se forme qu'en très petite quantité. Le mémoire suivant donne les raisons d'ordre énergétique, qui rendent improbable la formation d'eau oxygénée, du moins par oxydation de l'eau.

Plusieurs ozonations ont été opérées dans l'eau; dans toutes, on a relevé un abondant dégagement d'anhydride carbonique, ce qui prouve la destruction marquée de l'ozonide. Les quantités d'aldéhyde trouvées sont à peu près équivalentes à celles de l'ozone consommé; par exemple, dans une opération, 22 millimol. d'aldéhyde pour 22,6 d'ozone consommé.

Quant à la nature de l'aldéhyde, il semble que l'on soit en présence de l'acide glyoxylique, ceci d'après les réactions colorimétriques caractéristiques de ce corps et qui ont été indiquées dans le mémoire précédent: avec l'ammoniac, coloration jaune, avec le réactif pyrogallol-acide sulfurique, coloration rouge orange. Comme, d'autre part, on a trouvé de fortes proportions d'acide formique, mais seulement des traces d'acide oxalique, on peut conclure que la destruction de l'ozonide a porté sur la partie de la molécule qui aurait donné normalement de l'acide acétique.

Dans toutes les ozonations, l'oxygène actif a été trouvé en quantités inférieures à celles correspondant à l'ozone absorbé; par exemple, dans une opération, 12 milliat. O actif pour 21 millimol. O<sub>3</sub>; dans une autre, 10 pour 23.

Afin d'élucider la question de la production ou non de peroxyde d'hydrogène, en quantités requises par l'équation citée plus haut, nous avons procédé à plusieurs séries d'analyses de ce corps, en nous servant de la méthode au trichlorure de titane<sup>3)</sup>. Voici les valeurs obtenues dans une opération: ozone consommé 21 millimol.; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosé immédiatement 2 millimol., après un jour 0,7 millimol. Les résultats de ces analyses ont été contrôlés en ajoutant du peroxyde d'hydrogène en des quantités à peu près égales, qui ont été retrouvées exactement par le dosage. Ainsi l'oxygène actif de l'eau oxygénée ne représente toujours qu'une faible partie de l'oxygène actif total; par exemple, dans l'opération dont on vient de donner les résultats, 2 millimol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour 12 milliat. d'oxygène actif. Ces constatations

<sup>1)</sup> A. 343, 311 (1905) et Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen, Berlin (1926), p. 74.

<sup>2)</sup> *Richter*, Traité de Chimie organique (édition française), p. 369.

<sup>3)</sup> Cette méthode est décrite dans le traité de *Treadwell*, édition française, 1912, p. 656.

démontrent que la formation de peroxyde d'hydrogène ne représente qu'une réaction accessoire dans la décomposition des ozonides.

*Ozonation du crotonate d'éthyle.*



Une ozonation normale, suivie d'une scission normale, devrait donner, par molécule d'ozone consommé, soit une molécule d'acide acétique et une molécule d'éther glyoxylique, soit une molécule d'aldéhyde acétique et une molécule d'éther monoéthylique de l'acide oxalique. Dans les ozonations, faites dans le tétrachlorure de carbone, il ne s'est pas produit de dégagement appréciable de gaz carbonique. En revanche, le traitement de l'ozonide par l'eau, opéré en vue de la scission, a mis en évidence un dégagement d'anhydride carbonique, ce qui dénote une destruction partielle de l'ozonide. D'ailleurs, même sans eau, l'ozonide, abandonné à lui-même, donne lieu, à la longue, à une émission de gaz carbonique.

Quant au peroxyde d'hydrogène, les quantités de ce corps ont été beaucoup plus faibles (par ex. 1 millimol. pour 27 millimol. O<sub>3</sub> consommé) que dans l'ozonation de l'acide crotonique.

D'après les fortes proportions d'éther monoéthylique de l'acide oxalique (qui ont été dosées comme acide oxalique), par exemple, dans une des opérations, 23 millimol. d'acide oxalique pour 28 millimol. d'ozone, et d'après les réactions colorimétriques: positive pour l'aldéhyde acétique, négative pour le glyoxalate d'éthyle, on doit conclure que la scission de l'ozonide s'est effectuée dans le sens de la formation de l'aldéhyde acétique et de l'éther monoéthylique de l'acide oxalique. Comme on l'a indiqué plus haut, une petite partie de l'ozonide formé a subi une destruction aboutissant à la production d'anhydride carbonique.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève, mars 1939.

**71. Sur la formation et la décomposition des ozonides,  
considérées du point de vue énergétique**

par **E. Briner.**

(1. IV. 39.)

Comme on le sait, les ozonides constituent des combinaisons instables, ce qu'attestent les transformations de différente nature dont ils sont le siège.

En vue d'une connaissance plus approfondie de ces transformations, il y a lieu — c'est ce que nous nous proposons dans ce mémoire —