

## 155. Note sur l'ozonation de l'acide acétique et de l'anhydride acétique

par H. Paillard et E. Briner.

(1. XI. 42.)

Dans la littérature chimique sur ce sujet, il est admis que l'ozone n'exerce pas d'action sur l'acide acétique. De ce fait cet acide pouvait être recommandé comme dissolvant dans les opérations d'ozonation. Effectivement dans une série d'essais faits dans ce laboratoire<sup>1)</sup>, il a été reconnu que la consommation d'ozone lors du passage de ce gaz dans l'acide acétique était minime.

Cependant de nouvelles constatations nous ayant montré qu'il n'en était pas ainsi d'une manière absolue, nous avons repris l'étude de la question en vue d'examiner le degré d'altération de l'acide acétique au contact de l'ozone et la nature du produit de réaction.

Les essais ont mis en évidence une légère oxydation de l'acide acétique, soigneusement purifié, après action prolongée de l'ozone. Le corps résultant de cette oxydation est l'acide peracétique, qui se décompose avec dégagement d'oxygène ou qui, en présence d'eau, donne du peroxyde d'hydrogène selon un processus déjà connu<sup>2)</sup>.

L'anhydride acétique soumis à l'action de l'ozone paraît plus résistant car la quantité de corps peroxydique formé est encore plus faible.

Nous avons été amenés aussi à examiner l'absorption de la lumière par les solutions d'ozone dans l'acide acétique. Comme on l'a observé il y a longtemps déjà<sup>3)</sup>, la solution d'ozone dans l'acide acétique présente une teinte bleuâtre; cette coloration, qui est celle de l'ozone concentré ou liquéfié, atteste par elle-même qu'il n'y a pas d'attaque intense de l'acide acétique. Mais si la solution se décolore après enlèvement de l'ozone par un courant d'air (désozonation) qu'en est-il au sujet de l'absorption dans l'ultra-violet? Par des observations spectroscopiques, nous avons constaté que, après désozonation, l'absorption dans l'ultra-violet est la même que celle présentée par l'acide acétique non ozoné. Ainsi la présence de corps peroxydiques, qui existent, il est vrai, en très petites quantités, ne se manifeste pas d'une manière appréciable.

L'acide acétique peut donc être employé dans les opérations d'ozonation; la faible attaque qu'il subit de la part de l'ozone sera

<sup>1)</sup> Par Mlle E. Niewiazska et l'un de nous (E. B.): voir thèse E. Niewiazska, Genève (1937).

<sup>2)</sup> J. d'Ans et W. Frey, B. **45**, 1845 (1912).

<sup>3)</sup> Notamment F. Fischer et Tropsch, B. **50**, 765 (1917).

atténuée ou même supprimée par la présence du corps dont on veut étudier l'ozonation, car l'action du produit dissous protégera plus ou moins complètement l'acide acétique d'une altération.

### Partie expérimentale.

#### *Préparation de l'acide acétique pur.*

On additionne 700 cm<sup>3</sup> d'acide acétique commercial de 10% de son poids d'anhydride acétique et on distille ce mélange sur 20 gr. de permanganate de potassium. La fraction passant entre 112—120° a été redistillée pour éliminer les traces de sels de manganèse qu'elle pourrait contenir et on a recueilli la portion passant entre 114 et 118°; nous la considérons comme acide acétique pur. Densité: 1,048; titre: 99—100%. L'examen spectroscopique de cet acide est décrit plus loin.

#### *Ozonation de l'acide pur.*

Des essais préliminaires ayant montré que l'absorption de l'ozone par l'acide acétique est faible, nous avons renoncé à la méthode d'ozonation quantitative<sup>1)</sup> souvent décrite dans les publications du laboratoire.

80 cm<sup>3</sup> d'acide sont soumis (à la température ordinaire) pendant 4 heures à l'action d'un courant d'oxygène ozoné titrant environ 4% d'ozone en volume. Débit d'oxygène: 5 à 8 l/h. Le liquide se colore fortement en bleu et cette coloration persiste un certain temps après l'ozonation.

#### *Dosage de l'oxygène actif total* (ozone dissous et corps peroxydiques).

On agite 5 cm<sup>3</sup> d'acide ozoné avec une solution d'iodure de potassium à 10% et titre comme d'habitude l'iode libéré par le thiosulfate 0,1-n. Immédiatement après l'ozonation on trouve:

5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique correspondent à 1,1 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-n. Le liquide a été abandonné dans le laveur qui le contenait pendant 2 heures; à ce moment un nouveau titrage a donné le résultat suivant:

5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique correspondent à 0,7 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-n. La couleur bleue était encore très nette; cette solution a été étudiée spectroscopiquement comme on le verra plus loin.

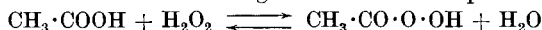
Ensuite nous avons entraîné l'ozone dissous par un courant d'air séché sur de l'acide sulfurique concentré; le liquide s'est complètement décoloré. Après 1 heure de ce traitement, l'air qui sortait de l'appareil ne renfermait pratiquement plus d'ozone (contrôle avec l'iodure de potassium), mais l'acide acétique contenu dans le flacon renfermait encore de l'oxygène actif attribuable à un corps peroxydique:

5 cm<sup>3</sup> acide acétique correspondent à 0,4 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-n. Le spectre d'absorption de cet acide, dit acide désozoné, a été également déterminé.

#### *Recherches sur l'acide peracétique.*

Les résultats de nos observations précédentes nous ont incités à procéder à de nouvelles expériences devant mettre en évidence l'acide peracétique.

Des recherches approfondies sur ce dernier ont été faites par *J. d'Ans* et *W. Frey*<sup>2)</sup>. Ces auteurs ont étudié une des réactions génératrices d'acide peracétique:



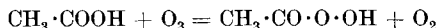
et ont démontré sa réversibilité.

Il en résulte que si l'on additionne à un système anhydre renfermant de l'acide peracétique une certaine quantité d'eau, on doit constater la présence de peroxyde d'hydrogène.

<sup>1)</sup> Voir *E. Briner* et *H. Biedermann*, *Helv.* **16**, 213 (1933).

<sup>2)</sup> *J. d'Ans* et *W. Frey*, loc. cit.

Lorsqu'on ozonise de l'acide acétique très concentré, on peut envisager en milieu anhydre et comme nous l'avons dit une formation d'acide peracétique:



qui en l'absence d'eau se décompose lentement en acide acétique et en oxygène. Cette formation d'acide peracétique rendrait compte de la présence persistante d'oxygène actif dans le liquide soumis à l'ozonation et ensuite à une désozonation. Si l'on ajoute de l'eau à un tel système on doit pouvoir mettre en évidence le peroxyde d'hydrogène. Le problème analytique du dosage simultané d'un peracide et du peroxyde d'hydrogène a été mis au point par *Baeyer et Villiger*<sup>1)</sup>.

Ils ont constaté qu'à la température de 0° et en présence d'acide sulfurique dilué, seul le dernier produit mentionné réagit avec le permanganate de potassium, tandis que le peracide n'est pas touché dans ces conditions. Pour procéder à un tel dosage, on détermine donc sur une prise l'oxygène actif total à l'aide d'iodure de potassium et sur une autre prise le peroxyde d'hydrogène par la méthode décrite ci-dessus. Pour vérifier la valeur de ces dosages, nous avons fait quelques essais préliminaires sur un mélange d'acide acétique pur et de perhydrol. Voici quelques résultats:

Temps	KMnO <sub>4</sub> 0,1-n. sur une prise de 0,5 cm <sup>3</sup> du mélange	KI et Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1-n.
0 heures	47,6 cm <sup>3</sup>	47,2 cm <sup>3</sup>
54 heures <sup>2)</sup>	29,5 cm <sup>3</sup>	46,4 cm <sup>3</sup>

Au temps 0, la totalité de l'oxygène actif était due uniquement au perhydrol ajouté au mélange. Après 54 heures, l'équilibre s'établissant dans le système acide acétique, acide peracétique, peroxyde d'hydrogène et eau, une partie du peroxyde d'hydrogène a disparu tandis que l'oxygène actif total n'a pour ainsi dire pas varié.

*Nouveaux essais d'ozonation.*

Essai 1. — Ozone à 4% en volume séché sur l'acide sulfurique concentré; rentrée d'air humide dans le tube laboratoire empêchée par flacon de garde à l'acide sulfurique concentré. Quantité d'acide acétique pur: 100 cm<sup>3</sup>. Durée de l'ozonation: 4 heures. Liquide coloré en bleu. Titrages sur des prises de 5 cm<sup>3</sup>.

	KMnO <sub>4</sub> 0,02-n.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,02-n.
A la fin de l'ozonation . . . . .	0 cm <sup>3</sup>	5,7 cm <sup>3</sup>
Après désozonation d'une heure par courant d'air sec . . . . .	0	1,0
Deux heures après désozonation . . .	0	0,5

En milieu anhydre il ne se forme pas de peroxyde d'hydrogène et l'acide peracétique formé se décompose lentement en acide acétique et oxygène selon un processus classique.

Essai 2. — Mêmes conditions d'ozonation sur un mélange de 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et de 10 cm<sup>3</sup> d'eau. Titrages sur des prises de 5 cm<sup>3</sup>:

<sup>1)</sup> *Baeyer et Villiger*, B. **34**, 854 (1901).

<sup>2)</sup> Nous avons ajouté au système un peu d'acide sulfurique pour accélérer l'établissement de l'équilibre selon les indications de *J. d'Ans et W. Frey*, loc. cit.

	KMnO <sub>4</sub> 0,02-n.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,02-n.
A la fin de l'ozonation. . . . .	0 cm <sup>3</sup>	3,5 cm <sup>3</sup>
Après désozonation et 1 h. 45 après cette opération . . . . .	0,2	0,4

Ici on constate l'apparition du peroxyde d'hydrogène<sup>1)</sup>.

Essai 3. — Mêmes conditions que pour l'essai 1 et sur 100 cm<sup>3</sup> d'acide pur:

	KMnO <sub>4</sub> 0,02-n.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,02-n.
A la fin de l'ozonation. . . . .	0 cm <sup>3</sup>	5,2 cm <sup>3</sup>
On ajoute un égal volume d'eau <sup>2)</sup> en refroidissant et abandonne le mélange pendant 4 heures. Trouvé . . . . .	1,0	1,0

Ici, sous l'action de la forte quantité d'eau ajoutée, tout l'oxygène actif persistant se retrouve finalement comme peroxyde d'hydrogène. Ces données infirment les indications de la littérature<sup>3)</sup> selon lesquelles les acides gras ne font que dissoudre l'ozone et ne donnent pas de peroxyde d'hydrogène après addition ultérieure d'eau.

### *Observations spectroscopiques.*

Toutes nos observations ont été faites avec un spectrographe (modèle *Zeiss*). Source lumineuse: lampe à hydrogène fonctionnant sous une intensité de 400 mA. Plaques Agfa Isochrom. Durée de pose: 3 min. Ouverture de la fente: 0,04 mm. Suivant les cas, nous avons utilisé différents dispositifs de cuves d'absorption.

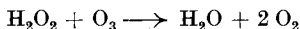
#### *1. Spectre d'absorption de l'acide acétique purifié.*

Déterminations avec une cuve de *Baily* à épaisseur variable.

Epaisseur en mm	Limite d'absorption
60	2640 Å
30	2570
10	2550
5	2460
2	2420
1	2400

Les bandes d'absorption dont on constatait l'existence dans l'acide commercial (entre 2500 et 2700 Å) ont complètement disparu à la suite de la purification.

<sup>1)</sup> En toute rigueur, il faudrait tenir compte du fait qu'il peut se produire une réaction de destruction de l'ozone selon:



étudiée par divers auteurs, entre autres *Toube* et *Bray*, *Am. Soc.* **62**, 3357 (1940).

<sup>2)</sup> Nous n'avons pas procédé au séchage, l'ozone dissous ne réagissant pas sur le permanganate de potassium; la longue période de repos en flacon ouvert équivaut du reste à une désozonation.

<sup>3)</sup> Voir notamment: *Fonrobert*, *Das Ozon* (1916), p. 160.

Henri et Bielecki<sup>1)</sup> ont étudié le spectre d'absorption de l'acide acétique; selon eux ce spectre ne renferme pas de bandes et l'absorption commence à se manifester fortement pour les longueurs d'onde inférieures à 2500 Å.

## 2. Spectres d'absorption des acides ozonés et désozonés.

Nous avons opéré qualitativement avec les cuves de *Scheibe* sans secteur tournant. L'une des cuves renferme de l'acide acétique pur et l'autre l'acide soumis à l'action de l'ozone; les deux spectres étant superposés, les comparaisons étaient immédiates.

### *Spectre de l'acide ozoné 2 heures après l'ozonation.*

L'inspection de la plaque montre que l'acide qui renferme encore de l'ozone dissous possède une forte absorption qui commence à se manifester dès 3000 Å tandis que l'acide pur, à épaisseur égale (2 mm.), n'absorbe que pour les longueurs d'onde inférieures à 2400 Å.

### *Spectre de l'acide désozoné.*

Ce spectre est pratiquement identique à celui de l'acide pur quelle que soit l'épaisseur envisagée.

La comparaison de ces deux séries de spectres démontre que la forte absorption que l'on constate dans le premier cas est due à l'ozone dissous. On sait en effet que l'ozone a un fort coefficient d'extinction pour les longueurs d'onde en dessous de 3000 Å.

Les corps peroxydiques qui persistent après la désozonation n'exercent pas d'influence sensible sur l'absorption<sup>2)</sup>.

## *Essai d'ozonation de l'anhydride acétique.*

Nous n'avons procédé qu'à un seul essai quantitatif en utilisant un appareil<sup>3)</sup> permettant de déterminer la quantité d'ozone consommé par le produit soumis à son action.

L'anhydride acétique que nous avons utilisé a été traité par du permanganate de potassium et redistillé avec une colonne; nous avons pris la fraction passant entre 136 et 138°. Volume employé: 10 cm<sup>3</sup>. Durée d'ozonation: 1 heure; concentration de l'ozone: 3% en volume. Débit d'oxygène: env. 10 l/h. Température ordinaire. Le liquide ne se colore pas en bleu. La consommation d'ozone est très faible et n'a pu être déterminée avec notre dispositif.

Immédiatement après l'essai nous avons fait quelques dosages d'oxygène actif en agitant une prise de 5 cm<sup>3</sup> avec 10 cm<sup>3</sup> d'iode de potassium à 10% pendant quelques instants, jusqu'à disparition des gouttelettes d'anhydride; on titre ensuite avec du thio-sulfate.

### Résultats:

A la fin de l'ozonation. . . . . 0,5 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-n.  
5 heures après avec exposition à l'air en récipient ouvert . . . 0,5 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-n.

L'anhydride acétique ozoné renferme une petite quantité d'oxygène actif dont l'élimination est très lente.

<sup>1)</sup> Henri et Bielecki, C. r. **155**, 456 (1912).

<sup>2)</sup> Le spectre d'absorption de l'acide peracétique n'a pas été étudié à notre connaissance. Par analogie avec celui du peroxydisulfate de potassium (*Landolt*, Tabellen, Erg. IIa, p. 653 (1931)), on peut supposer que l'absorption due à l'acide peracétique ne commencera à devenir très forte que pour les longueurs d'onde inférieures à 2700 Å. Quant au peroxyde d'hydrogène, il ne manifeste également un pouvoir absorbant marqué qu'en dessous de 2600 Å (*V. Henri et R. Wurmser*, **156**, 1012 (1913)); comme l'acide acétique que nous avons utilisé absorbe également dans ces régions du spectre, il devient difficile de recourir à cette méthode optique pour trancher les questions que posent nos observations. Les analyses exposées plus haut ont fourni d'ailleurs des indications nettes sur le processus envisagé.

<sup>3)</sup> E. Briner et H. Biedermann, loc. cit.

## RÉSUMÉ.

Nous avons étudié, à l'aide d'un appareil approprié, l'action de l'ozone sur l'acide acétique concentré et nous avons établi qu'il se formait de petites quantités d'un corps peroxydique: l'acide peracétique, qui, si l'acide acétique n'est pas anhydre, réagit avec l'eau pour donner du peroxyde d'hydrogène. Pratiquement on peut cependant considérer l'acide acétique comme inattaquable par l'ozone. Les spectres d'absorption de l'acide ozoné ont également été étudiés.

L'anhydride acétique n'est que très peu attaqué par l'ozone.

Laboratoires de chimie technique, théorique  
et d'électrochimie de l'Université.

Genève, octobre 1942.

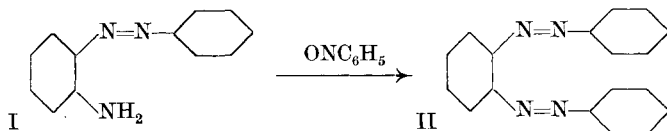
## 156. Über o-Disazo-benzol

(23. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte)<sup>1)</sup>

von Paul Ruggli und Jürg Rohner.

(1. XI. 42.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> über p-Disazo-benzol und weitere Poly-azobenzole hatten wir Interesse, ähnliche Verbindungen auch in der o-Reihe darzustellen und zu untersuchen. Da es uns auf die Grundsubstanzen (ohne Auxochrom) ankam, wählten wir nicht den Weg der Diazotierung und Kuppelung, sondern die früher von uns benutzte Nitrosobenzol-Methode. Das gegebene Ausgangsmaterial war das o-Amino-azobenzol (I). Wenn man seine Lösung in Eisessig bei Zimmertemperatur mit Nitrosobenzol stehen lässt, krystallisiert nach einiger Zeit in guter Ausbeute das noch unbekannte o-Disazo-benzol (II) in prachtvollen violettroten Blättchen vom Smp. 106°, die beim Umlösen grosse Platten bilden können.



Ein Dimethylderivat (III) wurde bereits früher<sup>3)</sup> in unserem Laboratorium aus o-Amino-azo-p-toluol und Nitrosobenzol erhalten und als intensiv bordeauxrote Blättchen beschrieben.

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung Helv. **24**, 1080 (1941).

<sup>2)</sup> z. B. P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. **21**, 711 (1938); vgl. auch P. Ruggli und M. Stäubli, Helv. **24**, 1080 (1941).

<sup>3)</sup> P. Ruggli und A. Courtin, Helv. **15**, 81, 99 (1932). Eigentliche Farbstoffe der o-Disazo-Reihe wurden dort und in spätern Mitteilungen beschrieben.