

A cet effet, on a électrolyisé les solutions à leur concentration eutectique, ce qui a permis d'abaisser la température jusque dans le voisinage de leur point eutectique; par exemple, pour les solutions d'acide sulfurique à 38%, à -75°.

Dans les électrolyses qui ont pu être étudiées ainsi (acide sulfurique, acide phosphorique, acide perchlorique, potasse caustique), la forte réfrigération a conduit à des améliorations marquées du rendement du courant; les accroissements du rendement énergétique ont été plus faibles à cause de l'augmentation due au refroidissement de la résistance de l'électrolyte.

Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas de l'acide sulfurique et de l'acide perchlorique, mais les rendements énergétiques les plus élevés qui ont été atteints sont inférieurs au rendement de production de l'ozone par l'effluve.

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

---

184. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. X. Analyse de l'ozone très dilué. V. Influence du dissolvant sur la sensibilité de la réaction

par E. Briner et E. Perrottet.

(30. X. 37.)

Comme suite à nos études sur le sujet qui figure en titre de cet article, nous avons cherché à obtenir un accroissement marqué de la vitesse d'autoxydation de l'aldéhyde en présence d'ozone, d'où pourrait résulter une sensibilité encore plus grande de notre méthode d'analyse de l'ozone très dilué. A cet effet, nous avons procédé à quelques séries d'essais méthodiques en faisant varier le dissolvant contenant le réactif aldéhydique; la nature du dissolvant exerce en effet une action très notable sur l'autoxydation des aldéhydes<sup>1)</sup>.

Après avoir utilisé, pour les mesures dont les résultats ont déjà été communiqués<sup>2)</sup>, successivement le tétrachlorure de carbone, l'hexane normal et un pétrole spécialement purifié, nous avons été conduits à étudier, comme dissolvants, différents isomères d'un même hydrocarbure saturé. Le groupe des octanes a attiré notre attention en raison du comportement particulier, vis-à-vis de l'oxydation, d'un des iso-octanes, le triméthyl-pentane-2,4. Par suite des

<sup>1)</sup> E. Briner et A. Lardon, Helv. 19, 850 (1836); E. Briner et E. Perrottet, Helv. 20, 293 (1937).      <sup>2)</sup> Voir notes précédentes.

propriétés antidétonantes qu'il manifeste lorsqu'il est employé comme carburant, ce corps est associé à un autre hydrocarbure, beaucoup plus détonant, l'heptane, pour la préparation de mélanges servant d'étalons dans la détermination de l'indice d'octane; cet indice constitue, comme on le sait, une caractéristique de la résistance plus ou moins grande d'un carburant à la détonation. Lors d'essais effectués dans ce laboratoire et dont les résultats feront l'objet d'une prochaine publication, on a reconnu aussi une résistance spécialement forte à la détonation des mélanges d'iso-octane étalon<sup>1)</sup> avec l'air additionné d'ozone.

En utilisant cet iso-octane comme dissolvant de l'aldéhyde, nous avons constaté une autoxydabilité particulièrement élevée de l'aldéhyde butyrique, dont nous nous servons comme réactif. La sensibilité de cette solution à l'égard de l'ozone est alors telle qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter du peracide au réactif aldéhydique pour obtenir des différences appréciables entre l'air ordinaire et l'air désozoné au point de vue de la vitesse d'oxydation. Ces différences, qui portent sur l'accroissement — à peu près nul dans le cas de l'air désozoné — de l'acidité lors du passage de l'air dans le barboteur, ont été prises, dans nos études, ainsi que nous l'avons exposé, comme mesures de la teneur en ozone de l'air. En revanche, les solutions aldéhydiques dans les deux autres octanes examinés, l'octane normal et le méthyl-heptane-3, et dans l'heptane normal (corps auquel nous avons fait allusion plus haut) n'ont pas accusé une sensibilité appréciable vis-à-vis de l'ozone, à la dilution à laquelle ce gaz se trouve dans l'air. Au sujet de l'octane normal et de l'heptane normal, il faut noter que ces deux produits sont considérés comme des carburants très détonants.

Nos essais, dont les résultats numériques sont consignés ci-après, mettent donc en évidence, une fois de plus, la forte influence du dissolvant sur la vitesse d'oxydation de corps tels que les aldéhydes; cette influence est sans doute en rapport avec le mécanisme en chaînes de ces réactions. Le parallélisme, qui semble se manifester entre le comportement des hydrocarbures utilisés comme dissolvants et les particularités de leur oxydabilité, doit probablement relever de la même origine.

#### *Résultat des mesures.*

Nous donnons ici le résultat de nos mesures sur la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde butyrique dans les quatre dissolvants dont il a été question plus haut. Nous communiquons aussi quelques essais relatifs à l'aldéhyde benzoïque; ils montrent, conformément à ce

---

<sup>1)</sup> Nous désignerons dans la suite par ce nom le triméthyl-pentane-2,4.

qui a été indiqué précédemment, que la sensibilité de ce réactif est inférieure à celle que l'on atteint avec l'aldéhyde butyrique.

Tous ces essais ont été effectués par la méthode du barbotage, mais l'action sensibilisatrice exceptionnellement forte de l'iso-octane étalon s'est manifestée aussi dans quelques essais que nous avons faits en nous servant de l'appareil *Warburg*.

Pour les mesures, nous avons utilisé le mode opératoire décrit dans les mémoires précédents. Rappelons que l'air, avec ou sans ozone, traverse, pendant une heure et au débit de 10 l/h., un barboteur noir ci, immergé dans la glace fondante et contenant la solution d'aldéhyde butyrique dans le dissolvant étudié. Cette solution est formée de 20 cm<sup>3</sup> du dissolvant et de 5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde butyrique. Après l'opération, on dose l'accroissement d'acidité, qui est exprimé en cm<sup>3</sup> 0,1-n et désigné dans les tableaux par la lettre n.

Si du peracide a été ajouté, sa teneur est donnée en cm<sup>3</sup> de thiosulfate 0,1-n., équivalant à l'iode libéré; ce nombre de cm<sup>3</sup> est désigné, dans les tableaux, par la lettre m. Même sans addition de peracide, l'aldéhyde utilisé en renferme toujours une faible quantité; mais, d'après l'analyse, elle est inférieure à 0,2 cm<sup>3</sup> 0,1-n. thiosulfate.

Les gaz étudiés sont:

L'air désozoné, selon la méthode décrite précédemment<sup>1)</sup>, dont la teneur en ozone doit être considérée comme pratiquement nulle.

L'air ordinaire, dont la concentration moyenne en ozone à Genève est de  $0,7 \times 10^{-8}$ <sup>2)</sup>;

l'air ordinaire désozoné et additionné d'ozone de façon à réaliser la concentration  $10^{-8}$ ; ce gaz est désigné par l'abréviation air conc. O<sub>3</sub>  $10^{-8}$ ;

l'air désozoné additionné d'ozone de façon à réaliser la concentration  $10^{-7}$ ; désignation, air conc. O<sub>3</sub>  $10^{-7}$ .

#### *Octane normal.*

(Provenance *Schuchardt*).

	Sans addition de peracide n	Avec addition de peracide	
		m	n
Air désozoné . . . . .	0		
.. ordinaire . . . . .	0,4	2,3	2,8
.. conc. O <sub>3</sub> $10^{-8}$ . . . .	1,1	2,2	7,3
.. conc. O <sub>3</sub> $10^{-7}$ . . . .	2,5	3,8	10,3

Sans peracide, le réactif n'est pas sensible à l'air. Avec le peracide, on obtient des accroissements d'acidité du même ordre que ceux qui ont été observés dans les essais précédents avec le pétrole et avec l'hexane.

<sup>1)</sup> *E. Briner et E. Perrottet*, Helv. **20**, 451 (1937).

<sup>2)</sup> *E. Briner et E. Perrottet*, Helv. **20**, 458 et 1200 (1937).

*Iso-octane.*

(Méthyl-heptane-3, provenance *I. G. Farbenindustrie*)<sup>1).</sup>

	Sans addition de peracide	Avec addition de peracide	
	n	m	n
Air désozoné . . . . .	0	2,1	0,2
.. ordinaire . . . . .	0,6	2,3	2,6
.. conc. $O_3 10^{-8}$ . . . .	2,8	4,6	5,9
.. conc. $O_3 10^{-7}$ . . . .	5,4	3,1	8,7

La sensibilité du réactif dans cet iso-octane est du même ordre que celle de l'octane normal.

*Iso-octane étalon.*

(Provenance *Standard S.A.*)<sup>2).</sup>

	Sans addition de peracide	Avec addition de peracide	
	n	m	n
Air désozoné . . . . .	0		
.. ordinaire . . . . .	3,7	1,5	4,1
.. conc. $O_3 10^{-8}$ . . . .	5,1	2,2	9,5
.. conc. $O_3 10^{-7}$ . . . .	11,9	2,1	14,3

Même sans peracide, on obtient des accroissements d'acidité<sup>3)</sup> beaucoup plus élevés qu'avec les dissolvants utilisés auparavant.

Pour évaluer l'amplification de sensibilité, nous avons calculé, selon la méthode indiquée précédemment<sup>4)</sup>, le nombre de molécules d'oxygène mobilisées. Pour l'air à la concentration d'ozone  $10^{-8}$ , nous avons trouvé, comme facteur d'amplification, 55 000. C'est à peu près le double des valeurs (27 000 et 29 000) trouvées, à la même teneur en ozone, pour le pétrole et l'hexane, après sensibilisation du réactif aldéhydique par addition de peracide.

*Heptane normal.*

(provenance *Standard S.A.*)<sup>2).</sup>

	Sans addition de peracide	Avec addition de peracide	
	n	m	n
Air désozoné . . . . .	0	1,0	0
.. ordinaire . . . . .	0,7	1,2	2,3
.. conc. $O_3 10^{-8}$ . . . .	1,1	1,3	7,0
.. conc. $O_3 10^{-7}$ . . . .	2,1	1,5	9,2

<sup>1)</sup> Nous remercions les Laboratoires de l'*I. G. Farbenindustrie* qui ont bien voulu mettre ce produit à notre disposition à titre gracieux.

<sup>2)</sup> Nous remercions la *Standard-Produits des Huiles minérales, S.A.*, siège de Zurich, d'avoir bien voulu nous procurer ces produits. L'heptane normal utilisé comme étalon pour l'indice d'octane est préparé à partir de l'huile de pin; l'iso-octane étalon est préparé par voie synthétique à partir de l'alcool butylique tertiaire.

<sup>3)</sup> Un essai à blanc sur le dissolvant non additionné d'aldéhyde n'a pas donné lieu à une production d'acidité. <sup>4)</sup> E. Briner et E. Perrotet, *Helv.* **20**, 293 et 458 (1937).

Ce dissolvant exerce une action du même ordre que l'octane normal et le méthyl-heptane.

*Mesures avec l'aldéhyde benzoïque.*

D'un point de vue pratique, nous avons jugé utile de faire quelques essais en nous servant de l'aldéhyde benzoïque, produit qu'il est plus facile de se procurer à bon compte que l'aldéhyde butyrique.

	Sans addition de peracide	Avec addition de peracide	
	n	m	n
Air désozoné . . . . .	0	2,4	0
.. ordinaire . . . . .	2,5	2,6	2,7
.. conc. $O_3 10^{-8}$ . . .	3,1	2,3	5,1
.. conc. $O_3 10^{-7}$ . . .	5,6	2,3	6,3

En comparant ces valeurs à celles communiquées précédemment, on constate que la sensibilité de l'aldéhyde benzoïque est améliorée par le dissolvant iso-octane étalon; cette sensibilité reste néanmoins inférieure à celle de l'aldéhyde butyrique.

*Remarques au sujet de l'action du peracide.*

Il a été constaté que la teneur en peracide n'augmente pas lors du barbotage dans l'obscurité; si la réaction en contient de petites quantités, celles-ci ne s'accroissent pas par conséquent pas par le barbotage.

Le réactif aldéhydique contenant, comme nous l'avons dit, toujours un peu de peracide, on peut penser qu'une partie de sa sensibilité, tout au moins, tient à la présence de ce peracide. Pour nous en assurer, nous avons fait quelques essais en chauffant, dans le barboteur même, la solution du réactif pendant un quart d'heure à 80°, ce traitement devant provoquer l'élimination du peracide par réaction avec l'aldéhyde en excès. Effectivement, faisant ensuite des mesures avec l'air, nous avons trouvé un accroissement d'acidité de 2,5 au lieu de 3,7.

*Mesure avec l'appareil Warburg.*

L'iso-octane étalon s'étant montré particulièrement actif, nous avons jugé intéressant d'effectuer, en l'utilisant toujours comme dissolvant de l'aldéhyde butyrique, quelques essais avec l'appareil Warburg, et d'en comparer les résultats avec ceux, déjà communiqués<sup>1</sup>), qui se rapportent au dissolvant pétrole.

Nous avons opéré dans les conditions expérimentales décrites précédemment<sup>1</sup>) et sommes arrivés aux constatations suivantes:

<sup>1</sup>) E. Briner et E. Perrottet, Helv. **20**, 1207 (1937).

Avec le pétrole, il avait toujours été nécessaire d'additionner le réactif aldéhydique de peracide pour obtenir une absorption d'oxygène plus forte dans l'air ordinaire que dans l'air désozoné.

Avec l'iso-octane étalon, la solution aldéhydique, sans addition de peracide, a absorbé davantage d'oxygène dans l'air ordinaire que dans l'air désozoné. Comme dans les essais par barbotage, cette solution s'est montrée sensible à l'ozone, à la dilution à laquelle ce gaz se trouve dans l'air.

En ajoutant du peracide, la sensibilité s'accroît et les absorptions d'oxygène sont, dans des conditions comparables, beaucoup plus marquées pour les solutions dans l'iso-octane étalon que pour les solutions dans le pétrole.

Il faut conclure de ces divers essais que de tous les dissolvants que nous avons utilisés jusqu'à présent, l'iso-octane étalon est celui qui accélère le plus l'oxydation des aldéhydes par l'ozone.

Pour les comparaisons et recherches ultérieures, on peut noter au sujet de l'iso-octane étalon que la molécule de cet isomère présente la chaîne la plus ramifiée.

Du point de vue pratique, l'emploi de ce dissolvant nous paraît particulièrement commode par le fait que c'est un étalon de mesures; c'est donc un produit dont la qualité sera toujours identique.

Pour ces diverses raisons, nous pensons avoir recours à l'iso-octane étalon pour les diverses déterminations de la teneur en ozone de l'air auxquelles nous comptons procéder.

#### RÉSUMÉ.

En vue d'améliorer la sensibilité de notre méthode d'analyse de l'ozone très dilué, nous avons étudié comparativement divers dissolvants, notamment l'octane normal, deux iso-octanes et l'heptane normal.

Un des iso-octanes, le triméthyl-pentane-2,4, qui est utilisé pour la détermination des indices d'octane, s'est révélé particulièrement actif. Même sans addition de peracide agissant comme sensibilisateur, les solutions d'aldéhyde butyrique dans cet iso-octane se sont montrées très sensibles à l'action de l'ozone, à la dilution à laquelle ce gaz existe dans l'air.

Des rapprochements ont été faits entre l'action de l'iso-octane comme dissolvant dans l'oxydation de l'aldéhyde et les propriétés antidétonantes spéciales de ce carburant.

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