

## RÉSUMÉ.

Nous avons attiré l'attention sur une particularité des ozonides d'esters, soit l'atténuation et même la suppression de la bande caractéristique du groupe  $-\text{C}=\text{O}$  de l'ester. Il y a lieu d'associer cette constatation à la présence ou à l'absence d'un hydrogène en position  $\alpha$  par rapport au carboxyle estérifié.

La bande caractéristique des ozonides apparaît toujours chez les esters avec une forte intensité; en outre on constate une influence constitutive du reste de la molécule sur cette fréquence des ozonides qui se trouve déplacée du côté des fréquences élevées, en sorte que l'on peut attribuer le domaine spectral  $1750-1800\text{ cm}^{-1}$  à la bande caractéristique des ozonides d'esters.

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

---

## 75. Recherches sur l'autoxydation des aldéhydes.

### II. Etude thermochimique de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque

par E. Briner et Ph. de Chastonay.

(25 I 54)

En suivant, au moyen de la spectrographie infrarouge, la marche de l'autoxydation d'un aldéhyde, nous avons pu montrer<sup>1)</sup>, en conformité avec le mécanisme admis par beaucoup de chimistes, que cette réaction comporte trois étapes successives: 1. la fixation de la molécule d'oxygène sur l'aldéhyde, qui donne un corps intermédiaire, le moloxyde; 2. l'isomérisation du moloxyde en peracide; 3. la réaction du peracide sur l'aldéhyde, aboutissant à l'acide, terme ultime des processus d'autoxydation.

Mais comme le moloxyde, dès son apparition, commence à se transformer en peracide et que ce dernier réagit aussitôt sur l'aldéhyde, on se trouve, plus ou moins rapidement, selon les conditions expérimentales, en présence des trois processus s'accomplissant simultanément. Malgré cette complexité, il nous a été possible de tirer des données spectrographiques quelques indications sur la cinétique de ces différentes réactions.

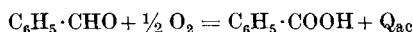
---

<sup>1)</sup> E. Briner & Ph. de Chastonay, *Helv.* **37**, 345 (1954).

Comme suite à ces recherches, nous nous sommes proposé de déterminer thermochimiquement les énergies mises en jeu dans les différentes réactions intervenant dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. A cet effet, nous avons appliqué à l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, la méthode calorimétrique utilisée avec succès dans ce Laboratoire en vue de mesurer les chaleurs dégagées dans les ozonations<sup>1)</sup>. Dans son principe cette méthode consiste à déterminer, en se servant d'un dispositif calorimétrique approprié, l'élévation de température provoquée par un processus chimique; puis, à étalonner cette élévation de température en énergie calorifique, à l'aide d'un corps de chauffe alimenté par un courant d'intensité et de tension mesurées.

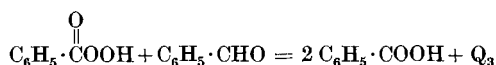
Le problème à résoudre consistait donc, en se basant sur les résultats des mesures calorimétriques ainsi que sur les données et lois de la thermochimie (spécialement le principe de *Hess*), à parvenir à la connaissance des valeurs  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$ , se rapportant respectivement aux trois étapes sus-mentionnées.

En premier lieu, la chaleur  $Q_{ac}$  de la réaction<sup>2)</sup> représentant globalement l'autoxydation, soit l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en acide benzoïque:



se déduit des chaleurs de formation<sup>3)</sup>,  $F_{al}$  de l'aldéhyde et  $F_{ac}$  de l'acide benzoïque, elles-mêmes calculées à partir des chaleurs de combustion de ces deux corps données dans les Tables; on trouve ainsi:  $Q_{ac} = 70,1$  Cal.

En second lieu, la chaleur de la réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde est celle  $Q_3$  du processus final de l'autoxydation:



Les mesures calorimétriques nous ont donné comme moyenne de plusieurs essais:  $Q_3 = 75,7$  Cal.

A partir de  $Q_3$ ,  $F_{al}$  et  $F_{ac}$ , nous avons obtenu par le calcul, pour la chaleur de formation de l'acide perbenzoïque, la valeur:  $F_{per} = 85,2$  Cal.

De tous ces résultats on déduit, pour la chaleur de peroxydation de l'aldéhyde en acide perbenzoïque, la valeur:  $Q_{peral} = 60,5$  Cal. et pour la chaleur de peroxydation de l'acide benzoïque en acide perbenzoïque:  $Q_{perac} = -9,6$  Cal.

<sup>1)</sup> *E. Briner, K. Ryffel & S. de Nemitz, Helv. 21, 357 (1938). Mémoire d'ensemble: E. Briner, Bl. 15, 65 (1948).*

<sup>2)</sup> Les chaleurs de réaction se rapportent aux mol.-g et sont exprimées en kilocalories, désignées par Cal.; il s'agit toujours des chaleurs de réaction à pression constante.

<sup>3)</sup> *F*, suivi en indice d'une abréviation significative, désigne la chaleur de formation de la combinaison à partir de ses éléments.

Au sujet de cette dernière réaction, et sans qu'il s'agisse là d'une déduction rigoureuse<sup>1)</sup>, on rapprochera son endothermie de l'instabilité de l'acide perbenzoïque, telle qu'elle se manifeste par sa transformation spontanée en acide benzoïque avec dégagement d'oxygène<sup>2)</sup>.

En ce qui concerne la peroxydation de l'aldéhyde en peracide, on remarquera que sa chaleur  $Q_{\text{peral}}$  est la somme de  $Q_1$  (chaleur de formation du moloxyde à partir de l'aldéhyde) et de  $Q_2$  (chaleur d'isomérisation du moloxyde). Si l'on peut déterminer cette dernière,  $Q_1$  s'en déduira directement, et le problème sera résolu.

Nous avons été renseignés sur les valeurs de  $Q_1$  et  $Q_2$  par des mesures calorimétriques portant sur la marche de l'autoxydation, répartie en deux périodes; la première, l'oxydation proprement dite, durant laquelle le courant d'oxygène circule dans l'aldéhyde; la deuxième, qui commence après le remplacement de l'oxygène par un gaz inerte ( $\text{CO}_2$ ).

Diverses constatations nous ont conduits à présumer que dans l'autoxydation, la formation du moloxyde – c'est-à-dire le processus 1 – était endothermique; soit  $Q_1 < 0$ . Ce sont notamment les faibles élévations de température mesurées à l'autoxydation à son début, où, précisément, comme l'ont montré nos mesures spectrographiques, la formation du moloxyde est prépondérante. On remarquera en effet, fig. 2, la faible pente accusée d'abord par les courbes représentant l'élévation de température en fonction de la durée d'autoxydation. La pente de ces courbes s'accroît ensuite notablement, par suite de la participation, de plus en plus marquée, des deux autres processus qui sont fortement exothermiques: le processus 3, dont la chaleur mesurée directement est de 75,7 Cal., et le processus 2, l'isomérisation, caractérisé, comme on le verra plus loin, par une chaleur de l'ordre de 80 Cal. D'ailleurs, au début de la deuxième période, soit immédiatement après arrêt de l'autoxydation, la pente des courbes s'amplifie encore, ce qui s'explique par le fait que les processus 2 et 3 sont seuls en action.

Les faibles élévations de température intervenant au début de la première période mettent de plus en évidence une action catalytique de l'ozone qui mérite d'être signalée. Traduites en énergie calorifique par l'étalonnage, ces élévations correspondent également à de faibles dégagements de chaleur; or, cette action s'est manifestée précisément dans les essais effectués en ajoutant de l'ozone à l'oxygène. En effet, les valeurs des chaleurs dégagées par la formation des acides benzoïque et perbenzoïque à partir de l'aldéhyde, valeurs déterminées par la

1) Pour cela il aurait fallu partir des énergies libres de formation des acides benzoïque et perbenzoïque.

2) E. Briner & A. Lardon, *Helv.* **19**, 1062 (1936).

méthode calorimétrique appliquée à l'autoxydation en marche (voir partie exp.), sont plus faibles que celles que l'on calcule thermochimiquement (voir plus haut); tandis que ces dernières concordent bien avec les valeurs mesurées, également en opérant sur l'autoxydation en marche, mais sans adjonction d'ozone. Ce phénomène, apparaissant comme quelque peu paradoxal, s'explique aisément par l'action accélératrice exercée spécifiquement par l'ozone sur la vitesse de fixation de l'oxygène sur l'aldéhyde pour donner le moloxyde par une réaction endothermique<sup>1</sup>).

Mais, pour être tout à fait au clair sur l'endothermicité du processus 1, il importait de mesurer la chaleur d'isomérisation du moloxyde en peracide, soit la valeur  $Q_2$ , la connaissance de celle-ci et de la chaleur de peroxydation – obtenue d'autre part – de l'aldéhyde en peracide conduisant immédiatement, comme il l'a été dit plus haut, à la valeur de  $Q_1$ . Or, la valeur de  $Q_2$  nous a été donnée par les mesures calorimétriques relatives à la deuxième période, en les associant aux analyses des variations de l'acidité et de la peracidité. En effet, du point de vue thermochimique, l'isomérisation du moloxyde n'est plus accompagnée, alors, que de la chaleur, déterminée auparavant, de la réaction du peracide sur l'aldéhyde.]

Les fortes chaleurs dégagées dans la deuxième période constituent une preuve de plus de la formation d'un produit intermédiaire, le moloxyde; car, comme le montrent les résultats des mesures calorimétriques dont le détail est indiqué plus loin, la moitié environ de ces chaleurs provient de l'isomérisation du moloxyde. Cependant, les analyses, effectuées dans les conditions imposées par les opérations, comportent une précision plutôt faible, en sorte que les résultats obtenus dans les différents essais, ne sont qu'approximatifs<sup>2</sup>).

Comme moyenne des résultats de quatre essais, dont toutes les valeurs sont supérieures de plus de 10 Cal. à celle de  $Q_{\text{peral}} = 60,5$  Cal., nous avons trouvé pour  $Q_2$  la valeur 80 Cal. d'où découle pour  $Q_1 = Q_{\text{peral}} - Q_2$ , une moyenne de l'ordre de – 20 Cal.

Ainsi, des trois processus intervenant successivement dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, le premier, la formation du moloxyde, est endothermique et les deux autres, l'isomérisation du moloxyde et la réaction de l'aldéhyde sur le peracide, sont fortement exothermiques. D'autres recherches montreront si, comme il est permis de le présumer, cette conclusion s'étend à l'autoxydation des aldéhydes en général.

---

<sup>1</sup> Dans certains essais cette action a été assez marquée pour déterminer un abaissement de température minime (0,2°), mais nettement appréciable.

<sup>2</sup> Le détail des analyses et des mesures est exposé dans la partie expérimentale.

## Partie expérimentale.

*Appareillage et méthodes de travail.* Comme nous l'avons montré dans une précédente publication<sup>1)</sup>, les produits intermédiaires formés par autoxydation de l'aldéhyde benzoïque sont instables, ce qui rend impossible leur isolement à l'état pur. De ce fait, le procédé classique de la bombe calorimétrique pour la détermination des chaleurs de combustion devient inutilisable pour nos essais. Nous avons donc fait appel à une méthode directe<sup>2)</sup> pour effectuer nos mesures calorimétriques. Le principe de cette méthode consiste à faire barboter un courant d'oxygène ou d'oxygène contenant de l'ozone dans l'aldéhyde, seul ou en solution, placé dans le calorimètre. On mesure un certain accroissement de température que l'on reproduit, dans des conditions aussi semblables que possible, en faisant passer un courant électrique par une résistance immergée dans le système. Au cours de l'étalonnage électrique le courant d'oxygène ou d'oxygène contenant de l'ozone est remplacé par un courant de gaz inerte ( $\text{CO}_2$ ) de même débit. Dans ces conditions, la chaleur  $Q$  dégagée par l'autoxydation sera égale à l'énergie électrique dépensée. Celle-ci est déterminée par l'intensité  $i$  et la tension  $e$  du courant ainsi que par la durée  $t$  de l'opération. En s'arrangeant de façon que  $t$  soit égal à la durée de la réaction, les variations thermiques dues aux échanges avec l'extérieur, à l'évaporation et aux convections, se compenseront dans les deux essais et l'on aura alors:  $Q$  (en Cal.) =  $e \cdot i \cdot t / 4185$ .

L'appareil que nous avons utilisé (fig. 1) se compose d'un dispositif producteur d'ozone et d'un circuit d'amenée du gaz. Le gaz passe ensuite dans une spirale de verre, plongeant dans le liquide; elle a pour but de porter le gaz à la même température que l'aldéhyde soumis à l'autoxydation. Le dispositif calorimétrique se compose d'un vase Dewar argenté de 6 cm de diamètre et de 25 cm de hauteur. La résistance électrique en nichrome est alimentée par une batterie d'accumulateurs de 6 volts. Le bouchon fermant hermétiquement le récipient est en polyvinyle, inattaquable par l'ozone.

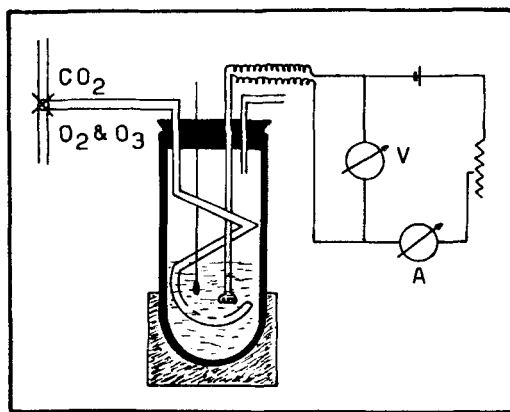


Fig. 1.

Le thermomètre plongeant dans le liquide est gradué en  $1/100^\circ$ ; le chronographe utilisé pour les mesures de durée permet d'enregistrer le  $1/10$  de seconde. La précision des appareils de mesure électrique atteint 0,01 volt et 0,01 amp.

<sup>1)</sup> E. Briner & Ph. de Chastonay, *Helv.* **37**, 345 (1954).

<sup>2)</sup> Elle s'inspire de celle qui a été mentionnée au début de ce mémoire. D'autres procédés de ce genre ont été d'ailleurs maintes fois utilisés pour la détermination des chaleurs de réaction. Voir l'article de W. A. Roth dans *Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie* **1**, 982 (2e édition).

En employant cet appareil nous avons pu effectuer des mesures calorimétriques dont les erreurs ne dépassent pas 4 à 5%, ce qui est largement suffisant pour les déductions que nous avions à tirer des résultats.

Quant aux corps (moloxyde, peracide et acide) produits dans l'autoxydation, ils sont dosés comme suit. Le dosage par l'iodure de potassium (réactif de l'oxygène actif) de la peroxydité nous donne la somme du moloxyde et du peracide, ce qui nous a amené à associer ces deux produits dans les résultats des analyses. En effet, même si le moloxyde n'a pas la constitution d'un peroxyde, caractérisé par le pont d'oxygène, l'addition du réactif agira de façon à déterminer son isomérisation en peracide, terme final de la peroxydation. — Le dosage de l'acidité est effectué sur 5 cm<sup>3</sup> de liquide calorimétrique (aldéhyde — seul ou en solution — soumis à l'autoxydation) à l'aide d'un excès d'une solution alcoolique de NaOH 0,5-n.; la quantité d'alcool devant être suffisante pour empêcher la formation d'un trouble par émulsion de l'aldéhyde dans l'eau. On titre rapidement en retour par une solution aqueuse de HCl 0,1-n. jusqu'à décoloration de la phénolphthaléine. — Dosage de la peroxydité: On introduit dans un erlenmeyer à bouchon rodé un excès d'une solution alcoolique d'iodure de potassium (teneur en eau: 10%) et l'on opère également sur 5 cm<sup>3</sup> du liquide calorimétrique que l'on laisse couler dans l'erlenmeyer. On déplace l'oxygène du flacon par un courant de CO<sub>2</sub>, ce qui évite toute oxydation ultérieure. On agit environ 5 min. avant d'effectuer le titrage avec du thiosulfate 0,1-n.

## RÉSULTATS.

### *Détermination de la chaleur de réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde benzoïque.*

L'aldéhyde benzoïque a été rectifié à deux reprises sous vide de 11 mm Hg en atmosphère de CO<sub>2</sub>. L'acide perbenzoïque a été préparé à partir du peroxyde de benzoyl<sup>1)</sup> et extrait dans le trichloro-1,2,4-benzène. L'emploi de ce liquide a été préféré à celui du tétrachlorure ou du tétrachloréthane en raison de son point d'ébullition plus élevé et du fait de la faible chaleur de dilution de l'aldéhyde dans ce dissolvant.

Nous introduisons dans le récipient calorifugé, dont il a été question plus haut, 10 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde benzoïque et nous laissons ensuite couler rapidement 25 cm<sup>3</sup> de la solution (portée à la même température que l'aldéhyde) d'une quantité connue de peracide dans le trichlorobenzène. Nous notons l'élévation de température due à la réaction du peracide sur l'aldéhyde. Lorsque celle-ci a atteint 1 à 3°, selon les cas, nous prélevons 5 cm<sup>3</sup> de solution et nous dosons la peracidité subsistante. La différence de peracidité initiale et finale nous donne la quantité de peracide ou d'aldéhyde qui a disparu au cours de la réaction. En rapportant cette quantité à la chaleur dégagée, nous pouvons, par extrapolation, déterminer la chaleur moléculaire de la réaction.

Pendant toute la durée de l'opération, l'aldéhyde est brassé par un courant de CO<sub>2</sub> au débit de 2 l/h afin d'obtenir une température homogène dans le liquide. L'étalonnage électrique est effectué dans les mêmes conditions.

Nous avons obtenu par cette méthode les résultats suivants: 74,8; 76,2; 73,1; 75,2; 79,4 Cal. dont la moyenne équivaut à 75,7 ± 3 Cal. (soit une exactitude de 4%).

### *Application des mesures calorimétriques à l'étude thermochimique des processus tels qu'ils s'accomplissent dans l'autoxydation.*

1. *Détermination de la chaleur d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en acide et en peracide.* Conditions d'expériences communes à tous les essais: 30 cm<sup>3</sup> de benzaldéhyde (280 m-moles); débit d'oxygène: 5 l/h; température initiale: température ambiante.

Les résultats donnés dans le tableau 1 se rapportent à la première période (période d'oxydation).

<sup>1)</sup> A. Baeyer & V. Villiger, B. 33, 1581 (1900).

Tableau 1.

Essai N°	Acide formé m-moles	Peracide formé m-moles	Elévation temp. °C	Durée d'oxydation en sec.	Chaleur dégagée Cal.	Conc. O <sub>3</sub> dans O <sub>2</sub> %
1	0,237	0,255	1,5	451	32,4	0
2	0,465	0,315	2,0	690	51,8	0
3	0,761	0,177	3,0	764	63,85	0
4	0,798	0,720	3,02	263	66,4	0,76
5	0,97	0,495	3,02	304	66,4	1,1

A partir de ces résultats il est facile de calculer la chaleur des réactions entre l'aldéhyde benzoïque et l'oxygène conduisant à la formation des acides benzoïque et perbenzoïque:

Si  $x$  représente la chaleur de formation d'une mol.-g d'acide à partir de l'aldéhyde et  $y$  celle de formation d'une mol.-g de peracide à partir de l'aldéhyde, nous savons par les données citées dans la première partie que:

$$x - y = 9,6 \text{ Cal.} \quad (1)$$

Cela étant, soit  $a$  le nombre de mol.-g d'acide formé et  $b$  le nombre de mol.-g de peracide formé; nous pouvons écrire, si  $Q$  représente la somme des chaleurs de formation de respectivement  $a$  mol.-g d'acide et de  $b$  mol.-g de peracide à partir de l'aldéhyde:

$$ax + by = Q. \quad (2)$$

La résolution de ces deux équations nous donne:

Tableau 2.

Essai N°	x	x moyen	y	y moyen
1	70,8	70,3	61,2	60,7
2	70,2		60,6	
3	69,9		60,3	
4	48,2	48,4	38,6	38,8
5	48,6		39,0	

Nous voyons que les résultats sont très différents lorsque l'aldéhyde est soumis à l'autoxydation en présence d'oxygène seul (essais 1, 2, 3) ou d'un mélange oxygène-ozone (essais 4, 5). Dans le premier cas les valeurs concordent bien avec celles obtenues par les calculs thermochimiques (voir première partie) à partir des chaleurs de combustion de l'aldéhyde et de l'acide, tandis que dans le second elles sont beaucoup plus faibles. Ce fort déficit thermique milite en faveur de la formation endothermique du moloxyde; cette formation est fortement accélérée par la présence de l'ozone, ce dernier n'agissant pas sur les processus 1 et 2 fortement exothermiques.

2. *Etablissement des courbes des variations de température de l'aldéhyde benzoïque durant la première et la deuxième période.* Dans le calorimètre nous avons introduit 25 cm<sup>3</sup> de benzaldéhyde, préparé à partir de son dérivé hydrogénosulfitique<sup>1)</sup>, et avons fait barboter dans le liquide (additionné ou non de catalyseur), pendant 5 min., un courant d'oxygène

<sup>1)</sup> E. Briner & Ph. de Chastonay, *Helv.* **37**, 345 (1954).

au débit de 5 l/h; puis, nous avons remplacé l'oxygène par du  $\text{CO}_2$ , afin de suivre l'élévation de température produite pendant la deuxième période. Durant la première nous sommes en présence de 3 réactions: 1. formation du moloxyde, 2. isomérisation du moloxyde en peracide, 3. réaction du peracide sur l'aldéhyde. Lorsque nous remplaçons l'oxygène par le gaz carbonique, la formation du moloxyde est arrêtée, et les seules réactions qui se produisent sont l'isomérisation du moloxyde et la réaction peracide-aldéhyde.

Dans la fig. 2 sont représentées les courbes  $dT = f(t)$  des variations de température  $dT$  en fonction de la durée  $t$ ; elles se rapportent à 4 essais effectués dans des conditions différentes. Les courbes I et II sont relatives, respectivement à des solutions de 0,1% de benzoate de Mn et de 3% de benzoate de Co dans l'aldéhyde soumis à l'autoxydation en présence d'oxygène seul et les courbes III et IV, respectivement à l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque en présence d'oxygène contenant 1,5% d'ozone et d'oxygène seul.

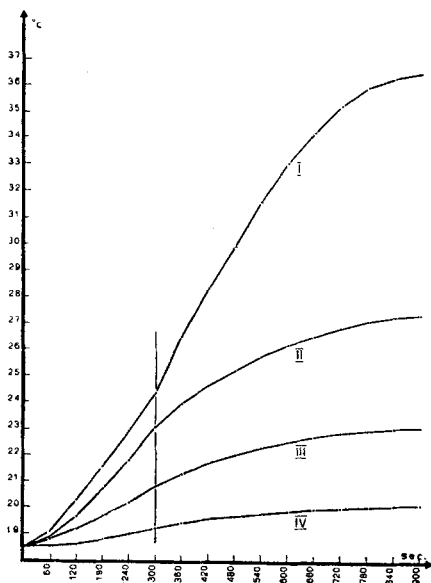


Fig. 2.

Signalons que dans certains cas la température a baissé d'environ  $0,2^\circ$  au début de l'autoxydation, sans toutefois que ce phénomène soit reproductible. Par contre, toutes les courbes représentées ci-dessus accusent une très faible pente au début de la période d'oxydation, ce qui est dû à la formation abondante<sup>1)</sup> de moloxyde, combinée avec la production d'acide et de peracide<sup>2)</sup>.

Les courbes de la fig. 2 nous montrent aussi que le dégagement de chaleur est considérable pendant la deuxième période. Pour prouver que cette élévation de température est due, non seulement à la formation de l'acide benzoïque, mais aussi à l'isomérisation du moloxyde, nous avons procédé aux essais suivants:

Dans une première opération, nous avons soumis à l'autoxydation, pendant 5 min., dans un courant d'oxygène (débit: 5 l/h) contenant 1% d'ozone, une solution de 5 cm<sup>3</sup> de benzaldéhyde dans 25 cm<sup>3</sup> de trichloro-1,2,4-benzène; puis, nous avons remplacé le

<sup>1)</sup> Elle est en rapport avec la forte absorption d'oxygène au début de l'autoxydation, signalée par E. Raymond, J. Chim. phys. **28**, 427 (1931).

<sup>2)</sup> Pour l'interprétation, voir la première partie.



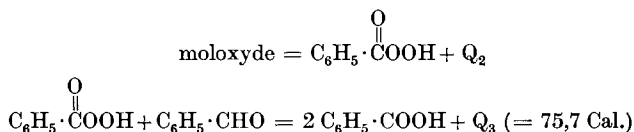
mélange  $O_3-O_2$  par  $CO_2$  et nous avons suivi la marche des processus par l'élévation de température durant la deuxième période. Au cours d'un essai préalable nous avons dosé l'oxygène actif (moloxyde + peracide, comptés en peracide) contenu dans la solution après autoxydation dans les mêmes conditions et avons trouvé une peracidité de 0,48 m-moles pour 5 cm<sup>3</sup> de solution.

Dans une deuxième opération, nous avons ajouté 5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde benzoïque à une solution d'acide perbenzoïque (correspondant à 0,48 m-moles pour 5 cm<sup>3</sup>) dans 25 cm<sup>3</sup> de trichlorobenzène, et avons noté l'élévation de température produite par la réaction peracide-aldéhyde au cours du temps.

Dans le premier cas nous avons constaté que la température s'est élevée de 1,73° en 17 min. 30, tandis que dans le deuxième l'élévation de température a atteint son maximum pour un accroissement de 0,75° en 10 min. 30. A ce moment, l'élévation de température produite dans le premier cas a été de 1,57°, soit plus du double de celle obtenue avec le mélange peracide-aldéhyde.

Ces résultats constituent une preuve de plus en faveur de la formation primaire d'un moloxyde. En effet, si, comme l'admettent certains auteurs, le peracide prenait naissance directement par fixation de l'oxygène sur l'aldéhyde, l'élévation de température eût été égale (aux erreurs d'expérience près) dans les deux opérations.

3. *Détermination de la chaleur d'isomérisation du moloxyde en peracide.* Elle comporte les opérations, mesures et déductions exposées ci-dessous. Nous avons soumis à l'autoxydation en présence d'oxygène contenant 1 à 3% d'ozone selon les cas, 40 cm<sup>3</sup> de benzaldéhyde (rectifié en atmosphère de  $CO_2$ ) jusqu'à ce que la concentration en moloxyde soit suffisante. Puis, nous avons remplacé le mélange  $O_3-O_2$  par  $CO_2$ , et avons noté l'élévation de température due aux réactions suivantes:



Par étalonnage électrique de l'élévation de température, nous connaissons la chaleur totale  $Q_a = Q_2 + Q_3$ , dégagée par ces deux réactions. Il suffira donc de déterminer la quantité  $x$  de moloxyde isomérisé et celle  $y$  de peracide qui a réagi avec l'aldéhyde. Ces valeurs sont unies par la relation suivante:

$$x \cdot Q_2 + y \cdot 75,7 = Q_a.$$

Du fait de l'isomérisation du moloxyde en peracide, ces deux produits étant dosés par le même réactif, nous pouvons attribuer à la quantité  $y$  de peracide disparu la diminution d'oxygène actif mesurée.

L'oxygène actif des peroxydes est dosé par iodométrie (solution alcoolique de KI) et l'acidité totale, par titration directe (solution alcoolique de NaOH 0,02-n.).

L'acidité totale  $z$ , telle que nous la mesurons, donne la quantité d'acide et de peracide présents dans le mélange au moment du dosage. A chaque molécule de peracide réagissant avec l'aldéhyde correspond la formation de deux molécules d'acide, soit une augmentation d'acidité totale correspondant à une molécule d'acide. De plus, le moloxyde, en s'isomérisant contribue à augmenter l'acidité totale, puisqu'il se transforme en peracide. Ainsi, la quantité  $x$  de moloxyde isomérisé est précisément égale à l'augmentation de l'acidité totale  $z$  diminuée de la quantité  $y$  de peracide qui a réagi avec l'aldéhyde, d'où:  $x = z - y$ . Des valeurs de  $x$  et  $y$  ainsi déterminées se déduit la valeur de  $Q_2$ .

Mais les analyses de l'acidité et de la peracidité, étant données les conditions difficiles dans lesquelles elles ont dû être faites, ne peuvent prétendre à une grande concordance; c'est ce que montrent les résultats ci-dessous obtenus pour  $Q_2$  dans 4 essais:

85,9   77,8   84,7   71,7 Cal.

On remarquera toutefois que ces valeurs dépassent toutes, de plus de 10 Cal., celles de  $Q_{\text{peral}}$ , qui est 60,5 Cal. Or, comme  $Q_1 = Q_{\text{peral}} - Q_2$ ,  $Q_1$  doit avoir une endothermicité d'au moins 11 Cal. On peut donc admettre que la chaleur de formation  $Q_1$  du moloxyde, si on la déduit de  $Q_2 = 80$  Cal., valeur moyenne des 4 résultats indiqués ci-dessus, est de l'ordre de  $-20$  Cal.

### RÉSUMÉ.

Le but de ces recherches a été de déterminer les énergies mises en jeu dans les trois processus successifs suivants, caractérisant la marche de l'autoxydation, telle qu'elle a pu être établie par la spectrographie d'absorption infrarouge (voir le mémoire précédent): formation d'un corps intermédiaire, le moloxyde, isomérisation du moloxyde en peracide, et réaction du peracide sur l'aldéhyde, aboutissant à l'acide.

A cet effet, nous avons étudié l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, en nous servant de mesures calorimétriques, effectuées dans un appareillage approprié.

Pour le processus 3, nous avons trouvé pour la chaleur de la réaction, la valeur 75,7 Cal.

Pour les deux autres, nous avons suivi au calorimètre la marche de l'autoxydation. D'après les élévations de température mesurées et les analyses chimiques des produits formés, nous avons pu déduire, pour la chaleur de formation du moloxyde à partir de l'aldéhyde et pour la chaleur de l'isomérisation du moloxyde en peracide, les valeurs respectives moyennes de l'ordre de  $-20$  Cal. et  $+80$  Cal.

Ainsi, des trois processus intervenant successivement dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, le premier, la formation du moloxyde, est endothermique tandis que les deux autres, l'isomérisation du moloxyde et la réaction de l'aldéhyde sur le peracide, sont fortement exothermiques.

En plus de ces données, nos mesures et calculs ont permis de déterminer les chaleurs des réactions suivantes: formation (à partir des éléments) de l'acide perbenzoïque, 85,2 Cal., peroxydation de l'aldéhyde en acide perbenzoïque, 60,5 Cal. et peroxydation de l'acide benzoïque en acide perbenzoïque,  $-9,6$  Cal.

Nous exprimons notre reconnaissance à M. H. Paillard, Chef de Travaux, pour le concours qu'il nous a prêté.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et  
d'Electrochimie de l'Université de Genève.