

Recherches sur la déshydratation du phénol.

Contribution à la catalyse de contact

par E. Briner, Mme J. Bron-Stalet et H. Paillard.

(25. III. 32.)

La déshydratation catalytique des corps organiques constitue un chapitre important de la catalyse hétérogène. On connaît en effet les nombreux et intéressants résultats, de portée scientifique et technique, obtenus dans ce domaine par une foule d'expérimentateurs, parmi lesquels *Sabatier* et ses collaborateurs¹⁾ se sont particulièrement distingués.

Beaucoup de systèmes ont été étudiés pour lesquels des catalyseurs classiques de déshydratation tels que l'alumine, la thiorine, etc. ont été utilisés. Pour la plupart de ces systèmes, on s'est préoccupé surtout de la détermination des rendements de la déshydratation, en opérant dans des conditions variées. Dans les travaux modernes, on s'est efforcé en outre d'établir le mécanisme de l'action exercée par le catalyseur²⁾.

Ce dernier côté du problème s'étant révélé particulièrement complexe, il nous a paru indiqué de rechercher un exemple de catalyse relativement simple et se prêtant, dans de bonnes conditions, à une étude méthodique. La déshydratation du phénol nous a semblé répondre à ces conditions. Cette déshydratation fournit un corps, l'oxyde de phényle, qu'il est facile de doser en le séparant du phénol non transformé. De plus, la réaction de déshydratation de la vapeur de phénol en oxyde de phényle et eau ne comporte pas de variation de volume, ce qui facilite l'application des formules de la mécanique chimique.

Bien que la préparation de l'oxyde de phényle présente un intérêt industriel — ce corps fait l'objet d'une certaine consommation sous le nom d'essence de géranium artificielle — il n'a pas été, à notre connaissance du moins, l'objet de recherches approfondies. *Sabatier* et *Maihle*³⁾ ont fait une série de mesures, à la suite desquelles ils indiquent que l'on peut atteindre des rendements de transformation du phénol en oxyde de phényle de l'ordre de 50%. Ils observent aussi que la réaction est caractérisée par une certaine réversibilité, qui est établie par le fait que l'on peut régénérer du phénol à partir de l'oxyde de phényle et de l'eau. Dans les Laboratoires de Chimie

¹⁾ *Sabatier*, La Catalyse en Chimie organique.

²⁾ Voir à ce sujet les différents rapports publiés par le Comité de la catalyse de contact, dans le *Journal of Physical Chemistry*.

³⁾ C. r. 151, 492 (1910); C. r. 155, 260 (1912).

technique et théorique de l'Université de Genève, la déshydratation catalytique du phénol a été examinée incidemment à l'occasion de recherches sur l'obtention de l'aniline à partir du mélange phénol-ammoniac¹⁾, et à l'occasion de recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes phénol-alcools²⁾. La première étude méthodique d'ensemble a été faite par *Humbert*³⁾, qui a examiné l'action exercée sur la déshydratation du phénol par divers facteurs, tels que la température, le débit, la durée de contact avec le catalyseur, la masse et la nature du catalyseur. Ces essais et d'autres, effectués ultérieurement par *R. Wunenburger*, ont permis d'établir les conditions à réaliser pour améliorer le rendement de déshydratation. On a pu ainsi atteindre un rendement de 62 %, supérieur aux rendements indiqués jusqu'alors.

Dans le présent travail, nous avons repris ces recherches en nous attachant plus spécialement au côté physico-chimique du problème. Les concentrations d'équilibre ont été établies par voie dynamique, le phénol circulant sur le catalyseur, et par voie statique, le phénol étant chauffé dans une ampoule fermée. On notera à ce propos que, jusqu'à présent, dans les études relatives à la catalyse de contact, on a en général donné la préférence aux méthodes dynamiques. Or, comme on le verra, en ce qui touche la déshydratation du phénol, les essais statiques ont conduit à des résultats assez inattendus, qui donnent quelques nouvelles précisions sur le rôle joué par le catalyseur, spécialement par la thorine, dans la déshydratation catalytique par contact.

Dans les pages suivantes, nous exposerons très brièvement les méthodes expérimentales mises en œuvre et les résultats obtenus⁴⁾. Nous déduirons ensuite de ces résultats quelques conséquences qui pourront être utiles à la connaissance du mécanisme de la déshydratation catalytique par contact.

Essais par circulation (Essais dynamiques).

Appareils et mode de travail. Nous avons adopté, pour cette première partie, les appareils employés par *Humbert*⁵⁾ et perfectionnés par *Wunenburger*⁶⁾. Le phénol fondu dans une cuve de verre tombe goutte à goutte dans un tube de porcelaine ayant 1 m. de long sur 12 mm. de diamètre intérieur.

¹⁾ *Briner, Ferrero et de Luserna, Helv. 7, 282 (1924).*

²⁾ *Briner, Plüss et Paillard, Helv. 7, 1046 (1924).*

³⁾ Thèse Genève, 1928.

⁴⁾ Pour plus de détails, concernant la partie expérimentale, voir Thèse de Mme *J. Bron-Stalet*, Genève, 1932.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ La disposition du tube à catalyse est semblable, pour l'introduction du phénol, à celle adoptée par *P. Ferrero et R. Wunenburger* dans leurs recherches sur la chloration du naphthalène. *P. Ferrero et Wunenburger, Helv. 11, 763 (1928), et Wunenburger, Thèse, Genève, 1928.*

Ce tube est porté à la température de l'expérience par le four dans lequel il est introduit. Celui-ci est constitué par une enveloppe de fer revêtue d'amiante et chauffée électriquement. Les températures sont mesurées thermoélectriquement au moyen d'un couple nickel-argent.

Le tube à réaction contient le catalyseur réparti régulièrement sur toute la longueur du tube. Nous avons choisi la thorine comme catalyseur plutôt que l'alumine. Elle possède sur l'alumine l'avantage de pouvoir être régénérée par calcination¹⁾ et de ne pas donner, dans le cas du phénol tout au moins, de déshydrogénation bien marquée. Généralement, nous avons introduit 25 gr. de catalyseur dans le tube.

Les produits de la réaction sont recueillis dans un ballon *Cassia*, pesés, additionnés de soude caustique à 10% qui dissout le phénol, tandis que l'oxyde de phényle sur-nageant est mesuré directement dans le long col gradué du ballon.

Variation de l'activité du catalyseur. Ainsi que cela avait été déjà constaté auparavant²⁾, l'activité du catalyseur varie avec sa durée d'usage.

Nous avons vérifié ce fait dans cette série d'essais portant chacun sur 5 gr. de phénol, passant en une heure dans le tube à réaction, à la température de 450°. Le tube était rempli de 25 gr. de thorine fournie par la *Maison Poulenc*³⁾. Dans une deuxième série d'essais, le tube a été rempli de 25 gr. de thorine que nous avons préparée sans précautions spéciales à partir du nitrate de thorium. Nous appelons ce produit thorine A.

| | | | Thorine <i>Poulenc</i> | Thorine A |
|-----------|-------|-------------------------------|---------------------------|--------------|
| Première | heure | Rendement en oxyde de phényle | 20 % | 19,5% |
| Deuxième | " | " " " " | 35 % | 23 % |
| Troisième | " | " " " " | 48 % | 37 % |
| Quatrième | " | " " " " | 39,7% | 21 % |
| Cinquième | " | " " " " | 36,1% | 14 % |
| Sixième | " | " " " " | 34,1% | — |
| Septième | " | " " " " | 10,5% | — |

Il y a donc bien, d'abord, accroissement d'activité du catalyseur, puis affaiblissement, et cela aussi bien pour la thorine *Poulenc* très active que pour la thorine A beaucoup moins active.

L'addition et le départ des molécules d'eau pendant les premières heures contribuent probablement, comme c'est généralement le cas pour les catalyseurs qui acquièrent une activité plus grande par la formation, à donner à la thorine une structure physique plus favorable à la catalyse. La diminution ultérieure de l'activité peut s'expliquer par l'encrassement progressif du catalyseur, encrassement qui se manifeste d'ailleurs par la teinte grise prise par la thorine. Cependant, l'abaissement de l'activité éprouvée par le catalyseur entre la sixième et la septième heures d'usage est tellement marqué qu'il y a peut-être encore une autre cause agissant défavorablement.

¹⁾ *Sabatier*, loc. cit., p. 276.

²⁾ Notamment dans les recherches déjà signalées, faites dans ce laboratoire.

³⁾ Dans la suite, nous désignerons ce produit du nom de thorine *Poulenc*.

Action de la température.

| Température | Rendement Thorine Poulenc | Thorine A |
|-------------|------------------------------|----------------|
| 300° | 3,7% d'oxyde de phényle | traces d'oxyde |
| 350° | 10,8% | — |
| 400° | 29% | 9,3% |
| 450° | 48% | 37 % |
| 500° | 36% | 36,3% |
| 550° | 30% | 16,6% |

La température de 450° paraît donc la meilleure pour la thorine. Sauf autre indication, c'est à cette température qu'ont été effectués les essais relatés plus loin.

Influence du débit.

Le débit de phénol règle la durée de contact entre ce corps et le catalyseur: on peut donc prévoir que le débit aura une influence très marquée.

Essais sur 25 gr. de thorine Poulenc. Le débit est réglé par le robinet compte-gouttes qui conduit le phénol de la cuve dans le tube à réaction. Voici les résultats enregistrés:

- I. 12 gouttes par minute soit 7 gr. par heure ou 3,4 litres de vapeur de phénol par heure: 34%
- II. 6 gouttes par minute soit 3,5 gr. par heure ou 1,7 litres de vapeur de phénol par heure: 48%
- III. 2 gouttes par minute soit 1,1 gr. par heure ou 0,6 litre de vapeur de phénol par heure: 64,1%

Il est inutile de diminuer davantage, car la goutte entrant dans le tube ressort à l'autre extrémité avant que la goutte suivante ait coulé. D'ailleurs le rendement réalisé correspond à la limite atteinte dans d'autres essais et notamment dans les essais statiques dont il sera question plus loin, essais effectués, soit sur le phénol, soit sur le système oxyde de phényle-eau.

Nous considérons ce chiffre de 64% comme le rendement maximum de la transformation du phénol en oxyde de phényle que l'on peut atteindre à la température de 450°, en présence de thorine. *Sabatier*¹⁾ a indiqué des rendements de l'ordre de 50%; l'augmentation que nous avons réalisée est due sans doute à l'accroissement de la durée de contact.

Réversibilité de la réaction et limite de transformation aux températures plus élevées.

Le caractère de réversibilité de la réaction a été déjà établi par *Sabatier*, qui a constaté la formation de phénol lorsqu'on conduit sur la thorine un mélange de vapeur d'eau et d'oxyde de phényle.

¹⁾ loc. cit.

Nous avons reproduit cette réaction en faisant circuler de l'oxyde de phényle¹⁾ et de la vapeur d'eau entraînée par un courant d'azote dans le tube à réaction contenant la thorine.

Les proportions de phénol formées ont varié de 6 à 14%, mais le mode de dosage utilisé: combinaison du phénol avec l'iode, ne donne pas des résultats suffisamment précis. Ces essais démontrent bien cependant la réversibilité de la réaction et sa limitation à une certaine proportion de phénol transformé. Nous reviendrons sur les limites de transformation qui caractérisent l'équilibre à propos des résultats obtenus dans les essais statiques, lesquels se prêtent mieux à ce genre de détermination.

Rendement maximum de transformation aux températures plus élevées.

Il nous a paru utile d'établir ces rendements dans les conditions de débit indiquées plus haut, qui donnent les valeurs maxima à des températures supérieures à 450°. Les vitesses d'établissement de l'équilibre étant accélérées par l'élévation de température, on est en droit de considérer les chiffres trouvés comme les limites de transformation des opérations. Les chiffres suivants ont été trouvés:

| | | | |
|--------------------------------|------|------|-------|
| Température | 450° | 500° | 540° |
| % de phénol transformé | 64% | 54% | 50,1% |

On voit, d'après ces valeurs que les proportions limites de phénol transformé en oxyde de phényle et en eau diminuent avec l'accroissement de température. Nous nous servirons plus loin de ces résultats pour la discussion de l'équilibre:



réalisé en présence de la thorine.

Influence des modes d'obtention et de traitement de la thorine sur son activité.

Les différences de rendement assez grandes enregistrées avec les deux qualités de thorine utilisées montrent que la nature de la thorine peut exercer une influence notable. Nous avons cru devoir examiner de plus près cette question.

Nous avons procédé à la détermination de l'eau contenue dans la thorine en mesurant la perte de poids après calcination prolongée. 25 gr. de thorine *Poulenc* contiennent 0,1395 gr. d'eau, ce qui correspondrait, si cette eau était sous forme d'hydrate, au corps $(\text{ThO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$. Après l'opération, la teneur a augmenté du fait de l'absorption d'une partie de l'eau dégagée dans la déshydratation. Toutes corrections faites, en tenant compte d'une petite quantité de phénol et d'oxyde restés absorbés, on a trouvé, pour les 25 gr., 0,3816 gr. de H_2O , ce qui correspondrait à $(\text{ThO}_2)_4\text{H}_2\text{O}$. L'augmentation d'eau contenue représente à peu près 60% de l'eau mise en liberté par la déshydratation²⁾.

Le mode de préparation exerce une influence marquée. Ainsi des auteurs ont trouvé des activités différentes en changeant la base ajoutée à la solution de nitrate de thorium pour précipiter l'hydrate de thorium³⁾. Voici sur ce sujet les résultats de quelques uns de nos essais. Ces essais ont été faits à 450° en employant 12 gr. de catalyseur.

¹⁾ L'oxyde de phényle utilisé dans nos essais a été mis gracieusement à notre disposition par la Maison *Mühlethaler*, à Nyon. Nous exprimons nos remerciements à cette Maison et à son collaborateur, M. le Dr. *Baud*.

²⁾ Au sujet de l'état sous lequel l'eau est retenue par un catalyseur de déshydratation, voir plus loin: „Remarques générales“.

³⁾ Bl. [4] 46, 1580 (1929): *Lévi*, *Atti Accad. Lincei* [6] 2, 419 (1925).

Des solutions de nitrate de thorium bouillantes ont été précipitées par des solutions également bouillantes de potasse caustique, de soude caustique ou d'ammoniaque. La thorine a été ensuite séchée à 120°; on a obtenu:

| | Rendement |
|---|-------------------|
| Thorine précipitée par la potasse caustique | 31% d'oxyde formé |
| „ „ „ „ soude caustique | 18,5% |
| „ „ „ „ l'ammoniaque | 21,4% |

La température de précipitation ne paraît pas exercer d'effet. En revanche, la température de séchage de la thorine occasionne de fortes variations de rendements, comme le montrent les chiffres ci-dessous relatifs à une thorine préparée par précipitation du nitrate de thorium par l'ammoniaque:

| | Rendement |
|------------------------------------|-----------|
| Echantillon séché à 120° | 21,4% |
| „ „ „ 250° | 52% |

Le rendement de 52% est inférieur au rendement maximum de 60–64% obtenu dans les opérations précédentes, car nous avons opéré ici sur 12 gr. au lieu de 25, ce qui diminue d'autant la durée de contact, laquelle, comme on l'a vu, influence beaucoup le rendement.

Nous avons préparé ensuite une thorine en nous servant du meilleur agent de précipitation, la potasse caustique, et en desséchant le précipité filtré et longuement lavé à 250°. Le rendement obtenu a été de 62% d'oxyde de phényle. Ce produit est plus actif que tous ceux que nous avons eu l'occasion d'utiliser, y compris la thorine *Poulenc*. En effet, il a été possible d'obtenir le rendement qui paraît être maximum en mettant en œuvre dans le tube une quantité de catalyseur moitié moindre, c'est-à-dire en réduisant de moitié la durée de contact.

Rappelons ici les rendements moins favorables obtenus en utilisant l'alumine pour la déshydratation du phénol en oxyde de phényle et en eau¹). Il a été reconnu notamment qu'avec l'alumine, la déshydratation était accompagnée d'une déshydrogénation fournissant des proportions notables d'oxyde de phénylène (C₆H₄)₂O.

Autres catalyseurs.

Pour se rendre compte si le pouvoir déshydratant était associé au pouvoir catalysant, nous avons examiné une série de silicates qui, après calcination, sont susceptibles de reprendre leur eau de cristallisation. En opérant à 450° avec les silicates suivants: zéolithe chlorée, natrolithe, apophyllite, il n'a pas été trouvé de proportions appréciables d'oxyde de phényle formé.

Enfin nous mentionnons ici que la vapeur de phénol seule circulant à la vitesse normale dans le tube à réaction, ne contenant pas le catalyseur n'a pas été sensiblement altérée. Ce résultat met en évidence le grand pouvoir accélérateur exercé par la thorine sur la vitesse de déshydratation.

¹) *Humbert*, loc. cit. et *Briner, Plüss et Paillard*, *Helv.* 7, 1048 (1924).

Essais statiques.

Ces essais ont été entrepris surtout en vue d'examiner si la vapeur de phénol maintenue suffisamment longtemps à la température de 450° subissait une transformation appréciable.

Mode opératoire. Nous avons employé des ampoules de quartz ou de pyrex d'une contenance de 250 cm³ environ. Nous y introduisons le système étudié phénol ou oxyde de phényle et eau, accompagné ou non de catalyseur. Après avoir fait le vide, l'ampoule est scellée au chalumeau.

En faisant varier les quantités de phénol ou d'oxyde de phényle introduites, on réalisera des pressions différentes. Par exemple, pour 0,5 gr. de phénol introduit, la pression à 450° dans l'ampoule sera approximativement d'une atmosphère. Les résultats obtenus dans ces conditions pourront être comparés avec les valeurs enregistrées dans les essais dynamiques.

L'ampoule est placée dans un four électrique dont la température est mesurée, comme dans les essais dynamiques, par un couple thermoélectrique.

Après un temps donné, l'ampoule est sortie du four et le refroidissement est suffisamment brusque pour tremper le système, c'est-à-dire pour le maintenir dans l'état chimique auquel il se trouve à 450°; en utilisant l'ampoule de quartz, on peut même se permettre de la plonger dans l'eau froide immédiatement au sortir du four.

L'ampoule ouverte, son contenu est recueilli et sa teneur en phénol établie. Celui-ci est déterminé par la combinaison, le tribromophénol, qu'il forme avec le brome¹⁾. Il faut remarquer que cette méthode n'est pas tout à fait exacte pour le problème qui nous occupe, car l'oxyde de phényle lui-même est légèrement bromé. Les valeurs trouvées pour le phénol sont donc erronées par excès. Dans ces conditions, à titre de contrôle et surtout pour vérifier l'absence de phénol, nous avons eu recours aux réactions colorimétriques caractéristiques de ce corps: réaction au chlorure ferrique, réaction à l'aldéhyde benzoïque, réaction avec le réactif de *Millon*²⁾. Ci-après les résultats obtenus dans les diverses séries d'essais statiques.

Séries d'essais avec catalyseur.

1ère série. Corps introduits dans l'ampoule: 0,5 gr. de phénol, 2 gr. de thorine *Poulenç*; température 450°; pression approximative 1 atm.

| | | | | |
|---------------------------------|---------|---------|---------|--------|
| Durée | 3 jours | 6 jours | 9 jours | 2 mois |
| Proportion de phénol transformé | 54,1% | 45,3% | 37,4% | 39% |

Les limites atteintes sont bien à peu près celles enregistrées dans les essais dynamiques à 450°. Mais les durées nécessaires sont forcément beaucoup plus longues vu les conditions de contact bien moins favorables.

2ème série. Démonstration de la réversibilité de la réaction: Corps introduits: 0,89 gr. d'oxyde de phényle purifié de toute trace de phénol par lavage à la soude; eau en quantité correspondante à celle de l'oxyde plus un excès égal à la quantité absorbée par la thorine telle qu'elle a été trouvée précédemment; température 450°; pression environ 1 atm.

| | | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|--------|
| Durée | 3 jours | 5 jours | 8 jours | 2 mois |
| Phénol formé . . . | 23,7% | 27% | 43,6% | 42,9% |

Ces deux derniers résultats dépassent quelque peu la limite de 60—62% de phénol transformé, soit de 38—40% de phénol formé enregistrée dans les essais dynamiques

¹⁾ *Treadwell*, Analyse quantitative, t. 2, p. 655.

²⁾ *Rosenthaler*, Nachweis der organischen Verbindungen.

et dans les essais statiques de la série précédente. Mais il faut tenir compte des erreurs dues à notre méthode d'analyse du phénol, qui donne toujours des valeurs trop élevées pour le phénol. En outre, l'hydratation de la thorine exerce une certaine influence sur laquelle on ne peut agir qu'imparfaitement par l'eau introduite au début.

Mais le résultat essentiel est la démonstration du caractère réversible et limité à 60% environ, dans les conditions de nos expériences, de la transformation du phénol en oxyde de phényle et en eau en présence de thorine. Cette valeur représentant la transformation dans les essais statiques est voisine de celle observée dans les essais dynamiques.

3ème série. Essais sous pression: Corps introduits: 3 gr. de phénol, 2 gr. de thorine; température 450°; pression approximative 5 atm.

Durée 6 jours
Phénol formé . . . 53%

Comparant ce résultat à celui, enregistré pour la pression atmosphérique dans la première série: 54,1% de phénol transformé après 3 jours, on reconnaît que l'élévation de la pression n'a eu que très peu d'influence sur la vitesse de la réaction. Cette constatation prouve que la réaction en présence du catalyseur s'accomplit dans le système absorbé et non pas dans la phase gazeuse.

Corps introduits: 3,5 gr. d'oxyde de phényle; eau en excès; 2 gr. de thorine; température 450°; pression approximative 5 atm.

Durée 6 jours
Phénol formé . . . 37%

Ce résultat démontre une fois de plus la réversibilité de la réaction. La limite trouvée concorde approximativement avec celle enregistrée dans les autres essais dynamiques et statiques.

Essai relatif à l'action du catalyseur sur l'oxyde de phényle sans adjonction d'eau¹): Corps introduits: 5 gr. d'oxyde de phényle débarrassé des traces de phénol par lavage à la soude; 5 gr. de thorine; température 450°; pression approximative 7-8 atm.; durée 2 jours. Les corps introduits ne contenaient pas de phénol; réaction négative du chlorure ferrique. Après l'opération, le système a donné une réaction très nette avec le chlorure ferrique dénotant une formation notable de phénol, décelé aussi par l'odeur très marquée. A la sortie l'ampoule encore très chaude n'a pas présenté de fluorescence sensible, ce qui aurait caractérisé une certaine déshydrogénation avec production d'oxyde de phénylène.

Séries d'essais sans catalyseur.

4ème série: Corps introduit dans l'ampoule: 0,5 gr. de phénol; température 450°; pression approximative 1 atm.

Durée 20 jours
Phénol transformé 49,5%

Corps introduit: 3 gr. de phénol; température 450°; pression approximative 5 atm.

Durée 8 jours
Phénol transformé . 96%

¹) Cet essai a été effectué avec le concours de M. Mottier que nous tenons à remercier ici de son obligeance.

Le phénol a été pour ainsi dire transformé intégralement. En effet, le chiffre 96% résulte de la proportion de phénol retrouvé, 4,1%, laquelle est trop forte du fait de la cause d'erreur signalée plus haut.

Cet essai a été répété dans les mêmes conditions avec le même résultat.

Corps introduit: 3,2 gr. d'oxyde de phényle; quantité d'eau correspondante; température 450°; pression approximative 5 atm.; durée 8 jours.

Le système a été analysé par la méthode au brome qui donne une proportion de phénol formé de 1,3%. En raison de la cause d'erreur due à la méthode d'analyse, cette proportion doit être encore plus faible. En effet, les réactions colorimétriques que nous avons indiquées plus haut n'en révèlent aucune trace. Cet essai a été répété dans les mêmes conditions avec le même résultat.

En l'absence de catalyseur, la réaction est caractérisée par une forte accélération exercée par la pression. A la pression atmosphérique et après 20 jours, la proportion de phénol transformé a été de 49,5%, tandis que, à la pression de 5 atm., elle a été de près de 100% après une durée beaucoup plus courte, 8 jours. Ainsi, en l'absence de catalyseur, l'augmentation de pression a contribué à accélérer fortement la réaction, ce qui prouve qu'elle a lieu, en phase homogène gazeuse, ou que les parois des ampoules de quartz ou de pyrex, si elles agissent, se comportent comme un catalyseur peu actif. Le résultat essentiel de cette série est la démonstration qu'en l'absence de thorine, et si l'on attend suffisamment longtemps, la transformation du phénol en oxyde de phényle et en eau est à peu près complète à 450°. Cette transformation complète paraît bien correspondre à un équilibre puisque l'oxyde de phényle et l'eau mis en présence dans les mêmes conditions en l'absence de catalyseur ne donnent pas lieu à la formation de phénol. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

5ème série. Emploi d'alumine à la place de thorine: Corps introduits: 0,5 gr. de phénol, 2 gr. d'alumine; température 420° (optimum pour l'action de l'alumine); pression environ 1 atm.

Durée 8 jours
Phénol transformé . . . 72%

Une portion de ce phénol a été transformée, non en oxyde de phényle, mais en oxyde de phénylène par déshydrogénation (voir plus haut).

Corps introduits: 0,5 gr. d'oxyde de phényle, eau en quantité correspondante, 2 gr. d'alumine. Mêmes conditions opératoires que plus haut. Après 8 jours de chauffe, on a constaté une formation de phénol de 15%.

Notre but étant d'étudier plus spécialement la thorine, nous nous bornons à ces deux essais sur l'alumine; ils suffisent d'ailleurs pour établir la réversibilité et la limitation de la réaction de déshydratation du phénol en présence d'alumine.

6ème série. Déshydratation du β -naphтол. Ces essais ont pour but d'établir si les phénomènes constatés pour le phénol se produisent pour d'autres corps du même groupe.

Essai sans catalyseur. Corps introduits: 4,8 gr. de naphтол; température 450°; pression approximative 5 atm.; durée 8 jours. La proportion de naphтол est analysée

par la méthode au brome indiquée plus haut à propos du phénol. Pour plus de précision, les solutions de brome et de thiosulfate ont été étalonnées au moyen d'une solution type de β -naphтол. β -naphтол retrouvé 2%, soit proportion de naphтол transformé 98%.

Comme pour le phénol, la transformation a pour ainsi dire été complète. Cette transformation doit fournir surtout de l'oxyde de naphhtyle¹⁾.

Pour établir le caractère réversible et limité de cette déshydratation en présence de la thorine, il aurait fallu procéder à une opération à partir de l'oxyde de naphhtyle. Ne disposant pas de ce corps, nous avons opéré comme suit:

4,8 gr. de β -naphтол ont été maintenus pendant 8 jours à la température de 450°. Comme l'a montré l'essai précédent, la transformation du naphтол a dû être à peu près complète. L'ampoule renferme donc une certaine proportion d'eau, d'oxyde de naphhtyle. Elle a été ouverte et nous y avons ajouté 2 gr. de thorine. Après fermeture, elle a été portée à 450° pendant 8 jours. L'analyse a permis de constater la présence de 42% de β -naphтол.

Ainsi, en présence et en l'absence de thorine, le β -naphтол s'est comporté de la même façon que le phénol.

Détermination de la chaleur de la réaction de déshydratation.

Il est utile de connaître cette donnée qui est susceptible de renseigner sur le sens dans lequel l'équilibre véritable serait déplacé par la variation de la température.

Selon les règles de la thermochimie, la chaleur de la réaction de déshydratation

$$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + Q$$

peut être déduite des chaleurs de combustion du phénol *A* et de l'oxyde de phényle *B*, par l'équation:

$$Q = 2 A - B$$

La chaleur de combustion du phénol donnée dans les tables est 733 Cal.²⁾. Pour l'oxyde de phényle, dont la chaleur de combustion ne se trouve pas dans les tables, la détermination calorimétrique à laquelle nous avons procédé a donné 1455 Cal. D'où $Q = 11$ Cal.

Les chaleurs de combustion du phénol et de l'oxyde de phényle ne pouvant être déterminées qu'avec une précision de 2 ou 3‰, leur différence, c'est-à-dire la chaleur de réaction cherchée, *Q*, doit être affectée d'un coefficient correctif que nous estimons à quelques calories en plus ou en moins. La réaction de déshydratation est donc nettement exothermique.

Pour évaluer la chaleur qui serait dégagée par la réaction aux températures de nos expériences, par exemple à 500°, il faut tenir compte, selon la règle de *Kirchhoff*, des chaleurs spécifiques et des chaleurs latentes des corps réagissants.

En admettant pour les chaleurs spécifiques la règle d'additivité (règle de *Kopp* et *Neumann*) et en utilisant pour les chaleurs latentes les valeurs trouvées dans les tables ou calculées par les formules qui conviennent, on obtient pour *Q* à la température 500° la valeur 12 Cal. qui ne diffère que de peu de la valeur évaluée pour la température ordinaire.

¹⁾ La déshydratation, par la méthode dynamique, du β -naphтол et d'autres corps phénolés a fait l'objet d'une autre série de recherches (voir *A. Bron*, thèse Genève 1932) et une note qui paraîtra ultérieurement sur ce sujet dans les *Helvetica Chimica Acta*.

²⁾ Nous l'avons vérifiée par une mesure calorimétrique.

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET REMARQUES GÉNÉRALES.

Pour dégager le rôle du catalyseur dans une opération de catalyse, il est indiqué de comparer les résultats obtenus en présence et en l'absence de catalyseur. En vue d'approfondir le mode d'action de la thorine comme catalyseur de déshydratation, nous reprendrons ici et discuterons les résultats des essais consignés plus haut.

En présence de thorine, la déshydratation du phénol en oxyde de phényle et en eau est réversible et limitée à une certaine proportion de phénol transformé; cette limite est de 60% environ de phénol transformé à 450°.

Lorsqu'on accroît la température, le déplacement d'équilibre véritable doit s'accomplir dans le sens prévu par le principe de l'équilibre mobile, c'est-à-dire dans le sens de la réaction endothermique. La déshydratation du phénol étant une réaction exothermique, le véritable équilibre est représenté, aux basses températures, par l'état « oxyde de phényle + eau » et, aux températures suffisamment élevées, par l'état « phénol ». Aux températures intermédiaires, nous devons avoir en présence, dans leurs proportions d'équilibre, les trois corps: phénol, oxyde de phényle et eau.

Or l'accroissement de température à 500° et à 540° a bien donné lieu, dans les essais dynamiques relatés plus haut, à une diminution des proportions transformées de phénol.

Dans les essais statiques, en présence de catalyseur, la réaction de déshydratation n'a pas été sensiblement influencée par la pression. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, cela prouve que la réaction s'accomplit, non pas dans la phase gazeuse, mais surtout à la surface ou dans le catalyseur. Pour une étude quantitative, il n'est donc pas permis d'appliquer sans autre à l'équilibre réalisé dans la thorine la relation de *van t'Hoff* valable pour les systèmes homogènes gazeux:

$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

où K est la constante d'équilibre

$$K = \frac{C^2_{C_6H_5OH}}{C_{(C_6H_5)_2O} \cdot C_{H_2O}}$$

T la température, Q la chaleur de réaction, R la constante des gaz parfaits. Cependant, à titre d'indication, nous l'avons appliquée sous sa forme simplifiée, telle que la fournit l'intégration entre deux températures T_1 et T_2 , en admettant que Q ne varie pas pendant l'intervalle:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{4,57} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Les constantes K ont été évaluées d'après les proportions de phénol transformé en supposant que la concentration moléculaire de l'eau est égale à la concentration de l'oxyde de phényle formé. Or cette eau est, pour la plus grande partie, du moins au début de l'emploi de la thorine, absorbée par le catalyseur.

Le calcul est ainsi conduit, comme si le système absorbé se comportait à l'égal d'un système gazeux. De ce fait — nous l'avons déjà fait observer — on ne peut lui demander qu'une indication. On a trouvé ainsi pour Q les valeurs 15,3 Cal., pour l'intervalle 450—540°, 17 Cal. pour l'intervalle 450—500° et 14,7 Cal. pour l'intervalle 500—540°.

Sans vouloir en tirer un motif justifiant en général l'application de la formule de *van t'Hoff* aux systèmes adsorbés, nous constatons que les valeurs de ϑ sont bien de l'ordre de grandeur de celle établie par voie thermo-chimique.

En l'absence de catalyseur, il a été trouvé par les essais statistiques qu'à 450° que la transformation du phénol était pour ainsi dire complète. Cette transformation complète doit correspondre à l'équilibre véritable puisque, mis en présence l'un de l'autre et en l'absence de thorine, l'oxyde de phényle et l'eau ont pu être maintenus à cette température de 450° et sous pression pendant plusieurs jours sans donner lieu à la formation de phénol¹).

En plus de ces faits expérimentaux, l'application du théorème de *Nernst* fournit aussi un argument à l'appui de cette manière de voir. Le volume du système ne changeant pas par la réaction — c'est là une circonstance favorable pour l'application du théorème de *Nernst* — on peut écrire d'après ce théorème :

$$\log K = - \frac{-Q}{4,57 T} + \Sigma C$$

où K est la constante d'équilibre, Q la chaleur de réaction (12000 cal.), T la température et ΣC la somme des constantes chimiques conventionnelles. Adoptant, pour la constante chimique de l'eau, la valeur 3,6 donnée dans les tables, pour celle du phénol la valeur 3,3 tirée de la chaleur latente observée de vaporisation, 10880 cal., et pour la constante chimique de l'oxyde le chiffre 3, valable pour une molécule d'un gaz normal, on obtient pour ΣC une valeur nulle. Une erreur de quelques dixièmes ne changerait d'ailleurs pas sensiblement la valeur de la constante K . Pour celle-ci, le calcul conduit, pour la température $t = 450^\circ$, $T = 723^\circ$, au chiffre :

$$\log K = -3,7 \quad K = 0,0002.$$

Représentant par x le coefficient de dissociation du phénol en oxyde de phényle et en eau, on a :

$$K = 4 \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

ce qui donne pour x la valeur 1 correspondant à une transformation complète. Pour réaliser, selon la formule, un équilibre comportant une proportion appréciable de phénol, il faudrait donner à T des valeurs supérieures à 1500°.

Ainsi, dans le cas de la déshydratation du phénol, en présence de la thorine, le catalyseur n'a pas, comme le ferait un catalyseur idéal, accéléré l'établissement d'un équilibre qui aurait été atteint, sans lui, après un temps beaucoup plus long; mais il y a provoqué l'établissement d'un autre état d'équilibre. On sait combien la conception du rôle d'un catalyseur a fait l'objet de controverses. La base thermodynamique du rôle du catalyseur idéal est bien connue; c'est un corps qui, sans subir d'altération, agit sur la vitesse de réaction sans influencer l'équilibre. Mais souvent les phénomènes ne sont pas si simples; car précisément la question de la modification ou

¹) Il ne peut s'agir ici d'un de ces équilibres auxquels *E. Baur* a consacré plusieurs études (voir son article d'ensemble sur ce sujet dans « *Activité et Structure des Molécules* », Réunion internationale de Chimie physique, Paris 1928, p. 173), qui ne peuvent être atteints que dans un seul sens. Tout récemment, *A. Berthoud* (Actes Soc. Helv. Sci. Nat. 1931, p. 302) a montré, pour un de ces équilibres, que la présence d'une petite quantité d'impureté était responsable de l'anomalie.

de la non-modification de l'état du catalyseur peut prêter à discussion. Dans le système que nous avons étudié, notamment, il est certain que le catalyseur a subi un changement; preuve en sont les absorptions d'eau et les variations d'activité avec la durée d'usage.

D'un point de vue plus général, il a été maintes fois observé que les corps de contact, par les actions de surface qu'ils déterminent, intervention de tensions superficielles, adsorption, peuvent entraîner des modifications dans les états d'équilibre. Comme ces phénomènes mettent en jeu de l'énergie, l'incompatibilité avec les principes de la thermodynamique est levée.

En prenant en considération ces phénomènes de surface, on a déduit, d'après *Gibbs*, la règle générale d'après laquelle l'équilibre à la surface de contact serait déplacé en faveur du corps le plus fortement adsorbé. Nous croyons devoir citer ici à ce sujet le travail de *H. Freundlich* et *F. Juliusburger*¹⁾ sur la transformation de la bromométhylamine en bromhydrate de diméthylène-imine. En présence de charbon, la transformation s'arrête à environ 63%, tandis que, en solution homogène neutre, elle se poursuit jusqu'à 90%. Inversément, la formation de la bromométhylamine va, en présence de charbon, jusqu'à 36%, tandis qu'elle s'arrête à 10% en solution homogène. C'est donc bien un cas de déplacement d'équilibre dû à la présence du charbon. L'équilibre a été déplacé en faveur de la bromométhylamine qui, effectivement, est plus fortement adsorbable que les autres constituants réactionnels.

Dans le système que nous avons étudié, le déplacement de l'équilibre en faveur du phénol par la thiorine, s'expliquerait par une plus forte adsorption du phénol.

Pour interpréter le rôle de la thiorine, *Sabatier*²⁾ fait intervenir la formation d'un corps intermédiaire instable, un thiorinate, soit dans le cas étudié ici, le corps $\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, qui se décompose en oxyde de phényle en régénérant la thiorine.

La théorie du composé intermédiaire rejoindrait ici la théorie de l'adsorption³⁾ en remplaçant la force d'adsorption de la thiorine pour le phénol par une affinité chimique.

Nous pensons que l'on peut encore envisager la formation d'un catalyseur de déshydratation d'une manière un peu différente, en remarquant que ce catalyseur, par sa teneur en eau, crée un milieu hydraté. Suivant les conditions, ce milieu hydraté agira comme déshydratant ou comme hydratant. Mise en présence de phénol, la thiorine pro-

¹⁾ Z. physikal. Ch. 47, 321 (1930).

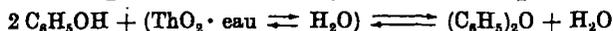
²⁾ loc. cit., p. 309.

³⁾ Sur la fusion de ces deux conceptions, voir l'ouvrage d'*Hilditch* « Les procédés catalytiques en Chimie appliquée », Dunod, 1931, p. 19. La manière de voir d'*Hilditch* a été rappelée à l'occasion d'une étude sur l'obtention des méthylamines par déshydratation catalytique (*E. Briner* et *J. Gandillon*, Helv. 14, 1288 (1931)).

voque une déshydratation. Par contre, mise en présence d'oxyde de phényle sans addition d'eau, cette même thorine, cōmme l'a montré une des expériences de la 3ème série d'essais statiques, est capable de céder une partie de l'eau qu'elle renferme pour hydrater l'oxyde de phényle en phénol¹⁾.

Du point de vue de l'équilibre chimique, le milieu hydratant agit comme si, dans le système gazeux, on avait ajouté de l'eau. Effectivement, l'addition d'eau en proportions suffisantes doit déterminer un déplacement de l'équilibre en faveur du phénol²⁾.

Pour tenir compte de ce mode d'intervention de l'eau, nous proposons de représenter, dans le cas du phénol, la réaction de déshydratation en présence du catalyseur selon l'équation ci-dessous :



Dans cette conception, c'est l'affinité relative de l'eau³⁾ pour le catalyseur ou pour les constituants réactionnels qui réglerait la réaction⁴⁾. De ce fait, la composition du système à l'équilibre serait modifiée si l'on change le catalyseur ou le phénol. En effet, les essais effectués sur le phénol en présence d'alumine ont donné des proportions différentes de phénol transformé.

Du point de vue énergétique, la différence d'énergie relative aux deux équilibres réalisés, l'un en présence de catalyseur, l'autre en son absence, doit correspondre au travail accompli par les actions superficielles ou d'adsorption ou par les affinités chimiques⁵⁾. Il est bien probable d'ailleurs que ces différentes actions superposent leurs effets, de là la complexité des phénomènes de catalyse de contact.

¹⁾ Dans son ouvrage « Aluminiumoxyd als Katalysator (Leipzig 1929), *Ipatiew* mentionne (p. 19) que l'alumine utilisée pour la déshydratation de l'alcool en éther est aussi susceptible, sans addition d'eau, d'hydrater cet éther en alcool.

²⁾ Un calcul simple montre qu'il suffit d'ajouter au système gazeux résultant de la déshydratation totale du phénol, ce qui correspond à l'équilibre véritable, un supplément de 40% de vapeur d'eau pour reproduire la composition du système équilibré réalisé en présence de thorine, soit environ 60% de phénol transformé.

³⁾ En nous servant du mot « affinité », nous ne préjugeons en rien de l'état sous lequel l'eau est adsorbée, car, sur point, les opinions des auteurs sont assez différentes. Voir sur le sujet, *Briner et Gandillon*, loc. cit., p. 1305, où l'on mentionne quelques articles relatifs à l'état de l'eau contenue dans l'alumine.

⁴⁾ Dans cette manière de voir, une réaction de déshydrogénation catalytique conduite avec le nickel comme catalyseur pourrait s'écrire :



On pourrait dire, à ce sujet, que chaque catalyseur de contact favorise l'espèce de reversibilité pour laquelle il est organisé.

⁵⁾ En raisonnant sur les systèmes gazeux en équilibre, l'énergie libre qui mesure l'affinité est donnée par l'expression : $-RT \ln K$. A la température de 450°, la transformation du phénol étant intégrale, l'affinité est donnée par la chaleur de réaction, soit 12000 cal. Si l'on suppose un changement d'équilibre correspondant aux proportions de phénol transformées en présence de thorine, soit 64%, la constante sera 0,8, l'énergie libre 7000, et la variation d'énergie en passant d'un équilibre à l'autre 5000 cal.

Comme conséquence pratique des résultats obtenus en présence ou en l'absence de thorine, on relèvera qu'en opérant sans catalyseur on réalisera une transformation plus complète du phénol: près de 100% contre 64% en présence de thorine. Mais le temps nécessaire à la réalisation de cette transformation limite est incomparablement plus faible lorsqu'on emploie le catalyseur. Pour atteindre la transformation intégrale, il faut, à la pression atmosphérique et à 450°, une durée d'un mois environ, alors que, dans les essais dynamiques, il suffit à la vapeur de phénol de séjourner 7 à 8 minutes seulement sur la thorine pour être déshydratée jusqu'à la proportion limite de 64%. L'emploi du catalyseur se justifiera d'autant plus, pratiquement, que le phénol non transformé pourra être remis en œuvre.

Les faits enregistrés pour le phénol présentent un caractère de généralité, puisqu'il a été trouvé que le β -naphтол se comportait d'une façon analogue, soit transformation intégrale en l'absence de catalyseur et transformation réversible et limitée à 60% environ en présence de thorine. Des recherches du même genre portant sur d'autres systèmes sont actuellement en cours au laboratoire de Chimie technique et théorique.

RÉSUMÉ.

La déshydratation du phénol en oxyde de phényle et en eau a été étudiée expérimentalement par de nombreux essais opérés par circulation (essais dynamiques) ou dans des ampoules scellées (essais statiques) en présence ou en l'absence de thorine.

En opérant à la température de 450° et après une durée de contact suffisante entre le phénol et le catalyseur, on a atteint un rendement maximum de 64% de phénol transformé. Aux températures supérieures, les proportions de phénol transformé diminuent.

Les essais statiques ont confirmé que la réaction, qui s'accomplit dans le catalyseur ou à sa surface, est bien réversible et limitée à 60—64% de phénol transformé à 450°.

En l'absence de catalyseur, c'est-à-dire en système homogène gazeux, des essais statiques suffisamment prolongés ont conduit à la constatation que l'équilibre véritable, à 450°, correspondait à une transformation intégrale du phénol. Ce résultat est d'accord avec les prévisions théoriques tirées du théorème de *Nernst* en se servant, pour la chaleur de la réaction de déshydratation, de la valeur 12000 cal. établie par des mesures thermochimiques.

Des effets semblables ont été observés en remplaçant la thorine par l'alumine, ou le phénol par le β -naphтол.

Le catalyseur a donc produit un déplacement de l'équilibre. Ces résultats, rapprochés d'autres, de portée semblable, sont discutés et interprétés en se fondant sur l'intervention de phénomènes d'adsorption ou d'affinité chimique provoqués par le catalyseur.

Du point de vue pratique, la présence du catalyseur a donc contribué à accélérer fortement l'établissement d'un équilibre qui, cependant, est moins favorable que celui réalisé en son absence.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève. Mars 1932.

Polyterpene und Polyterpenoide LXVIII¹⁾

Zur Kenntnis des Betulins

von L. Ruzicka, H. Brüngger und E. L. Gustus.

(25. III. 32)

Nachdem man durch die Dehydrierung einen gewissen Einblick in den Bau verschiedener Triterpene gewonnen hat²⁾, erhebt sich nun die Aufgabe, zu prüfen, ob sich die Dehydrierungsergebnisse mit den Produkten eines systematischen Abbaus in Einklang bringen lassen. Zu den am leichtesten zugänglichen Triterpenen gehört das Betulin, das weisse Pigment der Birkenrinde, zu dessen Abbau wir hier einige Beiträge mitteilen möchten.

Die richtige Bruttoformel des Betulins wurde zuerst von K. A. Vesterberg³⁾ und O. Dischendorfer⁴⁾ erkannt. Die Analysen des Dibrom-allobetulons⁵⁾ sowie die genaue Bestimmung der Verseifungszahl des Betulin-diacetats³⁾ waren ausschlaggebend für die Aufstellung der Formel $C_{30}H_{50}O_2 (\pm 2 H)$. Die Zahl von 30 C-Atomen kann als sicherstehend betrachtet werden⁶⁾, während besonders Dischendorfer wiederholt auf die Unsicherheit der Zahl der H-Atome aufmerksam machte. Zur Entscheidung hat Herr Dr. M. Furter eine Reihe von aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisierten Betulinpräparaten sorgfältig analysiert. Wir haben absichtlich verzichtet, ein durch Substitution gewonnenes Bromderivat für diesen Zweck zu gebrauchen, da man bei solchen Bromderivaten in verschiedenen Fällen

¹⁾ LXVII. Mitt. siehe Helv. 15, 482 (1932). Es seien hier noch einige Druckfehler aus dem letzten Fasciculus der Helv. korrigiert: S. 433, Zeile 18 v. o. ist die Zahl „15“ zu streichen. S. 436, Zeile 4 v. u. ist das Wort „Sapotalin“ durch „Sapogenin“ zu ersetzen. S. 476, Zeile 3 v. o. ist nach „fanden“ zuzufügen „die für die Formel $C_{30}H_{48}O_3$ spricht“. S. 489, Zeile 7 v. u. soll es statt „10“ heissen „1,0“.

²⁾ Helv. 15, 431 (1932)

³⁾ A. 428, 246 (1922) und B. 56, 845 (1923).

⁴⁾ B. 55, 3692 (1922).

⁵⁾ Dischendorfer und Grillmayer, M. 47, 241 (1926).

⁶⁾ Trotzdem nehmen Zelinsky und Koslow, B. 64, 2130 (1931) immer noch die falsche, von Traubenberg, Ж. 44, 133, 1202 (1912); 49, 381 (1917), vorgeschlagene Formel $C_{24}H_{40}O_2$ an.