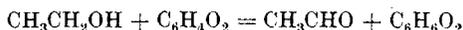


## 72. Oxydation photochimique des alcools éthylique et isopropylique par la quinone

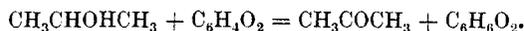
par A. Berthoud et Daniel Porret.

(18. IV. 34.)

D'après les observations de *Ciamician* et *Silber*<sup>1)</sup>, la quinone, sous l'action de la lumière, oxyde les alcools éthylique et isopropylique d'après les équations:



et



Nous avons déterminé l'influence de la température, de l'intensité lumineuse et des concentrations sur la vitesse de ces deux réactions, ainsi que le rendement quantique. La seconde n'a jamais été étudiée quantitativement et nous verrons dans la suite les raisons qui nous ont amenés à soumettre à un contrôle les résultats de *Leighton* et *Forbes*<sup>2)</sup> relatifs à la première.

Les expériences ont été faites avec une lampe à mercure alimentée par un courant de 4 ampères et placée à 15 cm. de la cuve à réaction. Celle-ci avait un centimètre d'épaisseur et était plongée dans un thermostat. Comme nous le verrons, la vitesse de la réaction est indépendante de la température, mais celle-ci ne doit pas s'élever trop, car la quinone pourrait se vaporiser. Les réactions étudiées étant relativement lentes, nous avons employé la lumière entière de la lampe, sans filtre, dans toutes les mesures, sauf dans celles qui se rapportent à l'influence de la quinone et au rendement quantique.

La marche des réactions était suivie par dosages de la quinone par la méthode de *Valeur*<sup>3)</sup> qui consiste à ajouter à la quinone à doser de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium et à titrer, par le thiosulfate, l'iode libéré. La réaction entre la quinone et l'acide iodhydrique est réversible. Elle est d'autant plus complète et plus rapide que la concentration de cet acide est plus forte. La quantité d'iodure de potassium ajoutée était toujours cinq fois supérieure à la quantité théorique et la concentration de l'acide chlorhydrique était à peu près 15%. Dans ces conditions la méthode donne des résultats tout à fait précis.

### 1. OXYDATION DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

La quinone employée provenait de la maison *Kahlbaum*. L'alcool isopropylique a été chauffé pendant 10 heures sur de la chaux vive,

<sup>1)</sup> B. **19**, 2899 (1886) et **34**, 1530 (1901).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **51**, 3549 (1929).

<sup>3)</sup> C. r. **129**, 552 (1899).

puis distillé en abandonnant la première et la dernière fraction. Distillé une seconde fois, il passait à une température rigoureusement constante de 81,5°, sous une pression de 725 mm.

Comme on le voit dans le tableau 1, la réaction ne s'effectue pas dans l'obscurité.

Tableau 1.

Quinone 0,05-n.; alcool isopropylique n.; obscurité; temp. 25°.

Temps (min.) . . . . .	0	72	130	1030
cm <sup>3</sup> de thiosulfate 0,1-n. . . . .	10,00	10,00	10,00	9,99

*Influence des concentrations de l'alcool et de la quinone.* Comme on le voit dans le tableau 2, la vitesse de la réaction diminue à mesure

Tableau 2.

Quinone 0,025-n.; pas de filtre; temp. 25°.

Alcool isopropylique	Temps (min.)	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	Temps	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne
5-n.	0	0,02475	73,1	0	0,02499	73,3	73,2
	32	0,02241	71,6	30	0,02279	67,4	
	70	0,01969		65	0,02043		
n.	0	0,02500	68,7	0	0,02484	68,0	68,4
	30	0,02294	61,1	30	0,02280	62,6	
	66	0,02074		65	0,02061		
0,1-n.	0	0,02486	55,1	0	0,02486	57,8	56,5
	31	0,02315	38,4	32	0,02301	40,3	
	69	0,02169		68	0,02156		
0,02-n.	0	0,02501	37,8	0	0,02499	39	38,4
	40	0,02350	21,6	40	0,02343		
	85	0,02253		—			

qu'elle s'effectue, surtout quand la concentration de l'alcool est faible. Pour les fortes concentrations d'alcool, le ralentissement s'explique par la diminution de la concentration de la quinone et la formation d'un peu de quinhydrone qui agit comme filtre interne. Le fort ralentissement qui se produit avec les faibles concentrations

d'alcool a sans doute une autre cause. Sous l'action de la lumière, la quinone réagit avec l'eau en donnant un corps brun foncé qui, d'après *Hartley* et *Leonard*<sup>1)</sup>, serait un dimère de la quinone. Ce corps brun se forme aussi dans l'action de la lumière sur une solution aqueuse de quinone ne contenant que peu d'alcool isopropylique et, comme il absorbe fortement la lumière, on conçoit qu'il ralentisse considérablement la réaction en agissant comme filtre interne.

Si on ne considère que le début de la réaction, on voit que sa vitesse décroît un peu avec la concentration de l'alcool. Quand celle-ci varie de 5-n. à 0,02-n., soit dans le rapport de 250 à 1, la réaction devient environ deux fois plus lente. Le ralentissement est très faible tant que la concentration de l'alcool est relativement élevée, mais il devient plus rapide quand cette concentration diminue. Il est à remarquer qu'il est alors dû, pour une part au moins, à la formation du corps brun dont il vient d'être question et dont l'effet se fait sentir déjà au début de la réaction.

En raison des influences retardatrices dont il vient d'être question, les mesures n'ont porté que sur le début de la réaction et elles ont été faites avec des solutions contenant assez d'alcool pour que le corps brun ne se forme qu'en quantité négligeable.

L'influence de la concentration de la quinone sur la vitesse de la réaction est en rapport étroit avec son influence sur la quantité de lumière absorbée. Par des mesures spectrophotométriques, nous avons constaté que le coefficient d'extinction moléculaire de la quinone en solution aqueuse a sensiblement la même valeur, 20, pour les trois raies 405, 408 et 436  $m\mu$  de la lampe à mercure. Ces résultats concordent avec ceux qui sont donnés dans les Tables critiques internationales<sup>2)</sup>. D'autre part, d'après celles-ci, le coefficient d'extinction des raies du mercure de longueur d'onde supérieure à 436 est suffisamment faible pour qu'on puisse faire abstraction de ces raies dans nos expériences et cela d'autant plus que la première d'entre elles (496), est peu intense. En conséquence, nous avons employé simplement comme filtre, une solution saturée de sulfate de quinine, sous une épaisseur de 1,5 cm. Cette solution absorbe tout l'ultraviolet, depuis 370  $m\mu$ , mais pas le visible. Il est ainsi facile de calculer la fraction de la lumière incidente et chimiquement active qui était absorbée par nos solutions de quinone. On voit dans la colonne 10 du tableau 3 que le rapport de la vitesse de la réaction à la quantité de lumière absorbée est pratiquement constant.

*Influence de la température.* D'après les résultats consignés dans les tableaux 4 et 2 (deuxième série), la vitesse de la réaction est pratiquement la même à 15° et à 25°.

<sup>1)</sup> Soc. 95, 34 (1909).

<sup>2)</sup> Tome V, 379.

**Tableau 3.**

Alcool isopropylique n.; filtre: sulfate de quinine; temp. 25°.

Quinone	Ab-sorption %	Temps (min.)	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	Temps	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne	Vitesse lum. abs.
0,0500-n.	89	0	0,04963	92,3	0	0,04995	94,2	93,3	1,06
		26	0,04723		26	0,04750			
0,0250-n.	66	0	0,02463	70,4	0	0,02481	74,2	72,3	1,09
		29	0,02266		31	0,02250			
0,0125-n.	42	0	0,01231	48,0	0	0,01237	47,3	47,8	1,14
		29	0,01092		26	0,01114			

**Tableau 4.**

Quinone 0,025-n.; alcool isopropylique n.; pas de filtre; temp. 15°.

Temps (min.)	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	Temps	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne
0	0,02473	69,7	0	0,02473	70,6	70,2
32	0,02250		34	0,02233		

*Influence de l'intensité lumineuse.* Pour diminuer de moitié l'intensité de la lumière incidente, une grille formée de lames métalliques de 4 mm. de large et distantes de 4 mm. a été placée entre la lampe et la cuve contenant la solution. Les résultats obtenus (tableau 5), comparés à ceux qui se trouvent dans le tableau 2 (deuxième série), montrent que la vitesse est proportionnelle à l'intensité lumineuse.

**Tableau 5.**

Intensité lumineuse  $\frac{1}{2}$ .

Quinone 0,025-n.; alcool isopropylique n.; pas de filtre; temp. 25°.

Temps (min.)	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	Temps	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne
0	0,02475	35,0	0	0,02478	36,0	35,5
64	0,02253		62	0,02255		

*Rendement quantique.* Pour déterminer le rendement quantique, des mesures ont été faites avec la lumière filtrée par les deux solutions suivantes qui ne laissent passer que les raies 405, 408 et 436 m $\mu$  de la lampe à mercure:

- 1<sup>o</sup> Sulfate de cuivre 2,5%, ammoniacque (épaisseur 1 cm.).  
 2<sup>o</sup> Sulfate de quinine, solution saturée (épaisseur 1,5 cm.).

Tableau 6.

Filtre: solutions de sulfate de cuivre ammoniacal et de sulfate de quinine.  
 Quinone 0,025-n.; alcool isopropylique 5-n.; temp. 15°.

Temps (min.)	Conc. quinone		$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne
	I	II	
0	0,02521	0,02513	74,1
32	0,02285	0,02275	

Dans chacune des deux expériences faites avec ces filtres (tableau 6), la concentration moyenne de la quinone (moyenne entre les concentrations initiale et finale), était voisine de 0,00240-n. Pour cette concentration la solution absorbe les 66% de la lumière incidente. La quantité de lumière reçue par la solution a été mesurée au moyen d'une pile thermoélectrique en prenant la lampe *Hefner* comme base de comparaison. Cette mesure a été répétée plusieurs fois et, des résultats obtenus qui étaient concordants, on déduit que la quantité de lumière absorbée par un centimètre cube de la solution et par minute, était égale à  $5,3 \times 10^{-4}$  cal. gr. En admettant 420  $m\mu$  comme longueur d'onde moyenne, on trouve que si chaque quantum de lumière absorbé provoquait l'entrée en réaction d'une molécule de quinone, la quantité de ce corps qui disparaîtrait en une minute et dans un centimètre cube serait de  $7,8 \times 10^{-4}$  mol.-gr. En fait, d'après les données consignées dans le tableau 6, il disparaît  $7,34 \times 10^{-8}$  mol.-gr. Le rendement quantique est donc égal à  $7,34 : 7,8$  soit à 0,94. La différence avec l'unité ne nous paraît pas dépasser les erreurs expérimentales.

D'après les résultats obtenus concernant l'influence de la température, de l'intensité lumineuse et de la concentration de la quinone, le rendement reste voisin de l'unité quand on fait varier ces trois grandeurs. Il est aussi presque indépendant de la concentration de l'alcool isopropylique tant que cette concentration est assez élevée, mais il diminue sensiblement quand elle devient faible. Cette décroissance est sans doute attribuable surtout au fait que, dans ce dernier cas, il y a formation du corps brun et qu'ainsi la quinone subit sous l'action de la lumière une autre transformation que celle qui a été étudiée ici.

## 2. OXYDATION DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

D'après les mesures de *Leighton* et *Forbes* auxquelles il a déjà été fait allusion, le rendement quantique serait égal, dans cette réac-

tion, à 0,5, ce qui serait très surprenant puisqu'il est égal à l'unité pour l'oxydation de l'alcool isopropylique. Il nous a, par conséquent, paru utile de faire de nouvelles mesures avec l'alcool éthylique.

Presque toutes les expériences ont été faites avec de l'alcool qui avait été simplement chauffé sur de la chaux, puis distillé. Il a été constaté que l'alcool ainsi traité donne tout à fait les mêmes résultats que lorsqu'il a été purifié de la manière beaucoup plus compliquée employée par *Leighton* et *Forbes*. Il a été observé aussi qu'une resublimation de la quinone est sans influence sur la vitesse de la réaction.

Les mesures ont été faites exactement de la même manière qu'avec l'alcool isopropylique.

Comme le montrent les chiffres donnés dans le tableau 7, la réaction ne se fait pas dans l'obscurité, à 15°, contrairement à ce que *Leighton* et *Forbes* ont indiqué.

**Tableau 7.**

Quinone 0,025-n.; alcool éthylique 5-n.; obscurité; temp. 15°.

Temps (min.) . . . . .	0	50	150	1000	2500
cm <sup>3</sup> de thiosulfate 0,025-n. . .	19,85	19,90	19,89	19,90	19,91

Les résultats obtenus concernant la réaction photochimique sont tout à fait analogues à ceux qui ont été trouvés pour l'alcool isopropylique. Ici de nouveau la vitesse de la réaction décroît faiblement avec la concentration de l'alcool (tableau 8), elle est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée par la quinone (tableaux 9 et 10), et indépendante de la température (tableau 11). Enfin les expériences relatives au rendement quantique (tableau 12), dans lesquelles l'intensité lumineuse et l'absorption étaient les mêmes que dans les mesures faites pour l'alcool isopropylique, ont donné aussi un nombre très voisin de l'unité, 0,995.

**Tableau 8.**

Quinone 0,025-n.; pas de filtre; temp. 15°.

Alcool éthylique	Temps (min.)	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	Temps	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne
5-n.	0	0,02456	77,0	0	75,0	76,0
	30	0,02225		30		
n.	0	0,02496	68,7	0	71,0	69,9
	30	0,02288		30		
0,05-n.	0	0,02463	50,0	0	51,3	50,7
	30	0,02313		30		

Tableau 9.

Alcool éthylique 5-n.; filtre: solution saturée de sulfate de quinine; temp. 15°.

Quinone	Ab-sorp-tion %	Temps (min.)	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	Temps	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne	Vitesse lum. abs.
0,0500-n.	89	0	0,05038	107	0	0,05069	109	108	1,21
		33	0,04685		32	0,04719			
0,0250-n.	66	0	0,02515	80,9	0	0,02523	80,2	80,6	1,22
		42	0,02175		41	0,02194			
0,0125-n.	42	0	0,01250	48,3	0	0,01260	48,0	48,2	1,15
		49	0,01013		51	0,01015			

Tableau 10.

Quinone 0,025-n.; alcool éthylique 5-n.; pas de filtre; temp. 15°.

Intensité	Temps (min.)	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	Temps	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne
1	0	0,02469	87,1	0	0,02464	87,5	87,3
	33	0,02181		32	0,02185		
½	0	0,02478	43,2	0	0,02475	45,3	44,2
	50	0,02262		62	0,02235		

Tableau 11.

Quinone 0,025-n.; alcool éthylique 5-n.; pas de filtre.

Température	Temps (min.)	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	Temps	Conc. quinone	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne
15°	0	0,02456	68,7	0	0,02519	71,0	69,9
	30	0,02225		30	0,02306		
25°	0	0,02550	68,7	0	0,02463	69,0	68,9
	30	0,02344		30	0,02256		

*Essais relatifs à une action sensibilisatrice de la quinone.* On sait que certaines cétones et, en particulier, la benzophénone, sous l'action de la lumière, oxydent les alcools et sont elles-mêmes réduites en l'absence d'oxygène, tandis qu'en présence d'oxygène, elles agissent simplement comme sensibilisateurs. On pouvait se demander si la quinone se comporterait de la même manière. Cette supposition

Tableau 12.

Filtre: Solution sulfate de cuivre ammoniacal et sulfate de quinine.  
Quinone 0,025-n.; alcool éthylique 5-n.; temp. 15°.

Temps (min.)	Conc. quinone		$\frac{\Delta c}{\Delta t} \times 10^6$ moyenne
	I	II	
0	0,02519	0,02481	73,3
32	0,02280	0,02250	

ne s'est pas confirmée. Dans un appareil semblable à celui qui a été utilisé par l'un de nous<sup>1)</sup> dans des expériences relatives à la benzophénone, une solution de quinone 0,025-n. et d'alcool éthylique 25 % dans laquelle passait constamment de l'oxygène en fines bulles, a été soumise à l'action de la lumière de la lampe à mercure pendant deux heures sans qu'on observe aucune diminution du volume de l'oxygène.

RÉSUMÉ.

Dans l'obscurité, la quinone ne réagit ni avec l'alcool éthylique ni avec l'alcool isopropylique. Dans l'action des rayons 405, 408 et 436 m $\mu$  de la lampe à mercure, le rendement photochimique est très voisin de l'unité, tant que la concentration de l'alcool est suffisante. Il est indépendant de la concentration de la quinone, de l'intensité lumineuse et de la température. Il décroît très lentement avec la concentration de l'alcool surtout quand celle-ci est faible. Nous ne voyons pas la cause de la discordance de nos résultats et de ceux de *Leighton* et *Forbes* qui, opérant avec de fortes concentrations d'alcool éthylique, ont trouvé un rendement quantique voisin de 0,5.

Neuchâtel, Institut de Chimie de l'Université.

73. De la sensibilité à la lumière des composés nitrés aromatiques III.  
Dérivés péri du nitro-1-naphtalène

par Robert-E. Steiger.

(18. IV. 34.)

Nous avons pu trouver récemment le fascicule du périodique russe qui contient le mémoire « Sur les dérivés nitrés photosensibles I » de MM. N. N. *Woroshtzow* et K. A. *Gribow*<sup>2)</sup>. Nous sommes entièrement de l'avis de M. N. N. *Woroshtzow*<sup>3)</sup> que la lecture

<sup>1)</sup> A. *Berthoud*, *Helv.* **16**, 592 (1933).

<sup>2)</sup> *J. Chim. Génér. (russe)*, **2**, 929 (1932). Extrait dans: *Chemical Abstracts*, **27**, 2440 (1933); *British Chemical Abstracts*, **1933**, 386; *Bl. [4]* **54**, 1653 (1933); *C.* **1934**, I, 215.

<sup>3)</sup> Voir: *Helv.* **17**, 286 (1934).