

118. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur  
d'oxydation. VIII. — Ozonation du propane  
et du butane

par E. Briner et J. Carceller.

(I. VI. 35.)

Il a été reconnu que dans certains cas — notamment dans l'ozonation des aldéhydes<sup>1)</sup> et des sulfites<sup>2)</sup> — l'ozone était capable, en plus de son action oxydante propre, d'exercer une action catalytique d'oxydation. Le terme d'action catalytique est employé ici dans son acception la plus large; le catalyseur (dans ce cas l'ozone) étant consommé en proportions bien inférieures à celles correspondant à des rapports stœchiométriques avec les corps produits. On a trouvé en effet, en se servant d'oxygène ozoné, des quantités d'oxygène fixées de beaucoup supérieures à celles qui se trouvent dans l'ozone disparu. Faisant suite à ces essais, il nous a paru intéressant de rechercher si, et dans quelles conditions, l'ozone pouvait exercer un effet semblable dans l'oxydation des hydrocarbures.

En raison de ses propriétés oxydantes énergiques, l'ozone a été utilisé par plusieurs auteurs comme agent d'oxydation des hydrocarbures. Mais généralement, les quantités d'ozone consommées n'ayant pas été mesurées, les expérimentateurs n'ont pu déceler une action catalytique d'oxydation, qui eût été attestée par une consommation d'ozone anormalement faible. Cependant, *Blair* et *Wheeler*<sup>3)</sup>, dont les essais comportent une évaluation de l'ozone utilisé, enregistrent, dans l'ozonation de l'hexane, opérée à la température d'ébullition de ce corps, une fixation de trois atomes d'oxygène par molécule d'ozone disparue<sup>4)</sup>. Ils ajoutent que l'oxygène contenu dans le mélange ne prend que peu ou pas du tout part à l'oxydation; mais ils n'attribuent pas la faible participation éventuelle de l'oxygène à un effet catalytique de l'ozone.

Il y a lieu néanmoins de rappeler que *Fischer*, *Düll* et *Volz* mentionnent dans leur travail sur les aldéhydes<sup>5)</sup> qu'ils ont constaté

<sup>1)</sup> *Briner*, *Démolis* et *Paillard*, C. R. Soc. Phys. Hist. nat. Genève, **48**, 77 (1931); *Helv.* **14**, 274 (1931); **15**, 1227 (1932); **16**, 213 et 119 (1932); *Fischer*, *Düll* et *Volz*, A. **486**, 81 (1931).

<sup>2)</sup> *Briner*, *Paillard* et *Nicolet*, *Helv.* **14**, 804 (1931); *Briner* et *Biedermann*, *Helv.* **15**, 1227 (1932); **16**, 548 et 119 (1933).

<sup>3)</sup> *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 303 (1922).

<sup>4)</sup> Dans l'ozonation des hydrocarbures non saturés, éthylène, propylène, butylène (*Briner* et *Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 et 181 (1929) et *Briner* et *Meier*, *ibid.* **12**, 529 (1929) les rendements d'utilisation de l'oxygène de l'ozone ont atteint 60 à 70%.

<sup>5)</sup> *loc. cit.*

aussi une participation de l'oxygène à l'oxydation lors de l'ozonation du cyclohexène. Mais il s'agit là d'un hydrocarbure non saturé dont la double liaison donne lieu nécessairement, avec l'ozone, à la formation de corps complexes de la nature des ozonides, et cette formation rend plus difficile naturellement l'établissement d'un bilan d'utilisation exact de l'ozone. Dans l'ozonation de l'huile de lin<sup>1)</sup>, corps qui renferme des composés à double liaison, le bilan d'utilisation de l'ozone fait apparaître aussi un supplément d'oxygène fixé.

En l'absence de données suffisamment précises sur le sujet, nous avons entrepris une série de recherches systématiques portant sur l'ozonation des hydrocarbures saturés. Nous rendrons compte ici des premiers résultats obtenus dans l'ozonation du propane et du butane. Des notes ultérieures seront consacrées à l'ozonation du méthane et de l'hexane.

*Le mode opératoire* est à peu de chose près semblable à celui qui a été utilisé dans l'étude de l'ozonation des aldéhydes<sup>2)</sup>. La consommation d'ozone est déterminée exactement malgré les variations, impossibles à éviter, dans la marche des effluveurs, par l'emploi d'un double circuit pour le passage des gaz ozonés<sup>3)</sup>: un circuit pour l'utilisation du mélange ozoné, et l'autre pour le dosage de l'ozone. Le rapport de l'ozone dans les deux circuits, toujours constant si les appareils sont bien réglés (emploi d'anémomètres et manomètres) est établi par une mesure préalable. Les gaz propane et butane nous ont été aimablement fournis par la maison *Butagaz*<sup>4)</sup>. Selon les données indiquées par le fournisseur, le propane est relativement pur et le butane est formé par un mélange de  $\frac{2}{3}$  de butane normal et de  $\frac{1}{3}$  d'isobutane.

L'oxygène ozoné et l'hydrocarbure se rencontrent dans un tube laboratoire, qui est placé dans un four électrique porté à la température voulue. On pouvait craindre que l'ozone soit détruit sans produire d'effet en raison de sa rapide décomposition à chaud. Mais cette éventualité ne s'est pas produite ainsi qu'on le verra, ce que nous attribuons au fait que la décomposition de l'ozone s'est opérée au sein même du mélange.

A la sortie du tube laboratoire, les gaz sont conduits dans une série d'ampoules refroidies à des températures différentes, de manière à réaliser un premier classement des produits à l'ozonation. Dans plusieurs des essais, la première ampoule a été à 0°, la seconde à — 80° (neige carbonique dans l'alcool), la troisième à la température de l'air liquide (— 190°). Un gazomètre placé en queue recueille les gaz non condensables à l'air liquide. De plus, lorsque cela a été nécessaire, on a dosé l'ozone non consommé.

Les produits de l'oxydation sont, outre l'eau, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, des alcools, des aldéhydes (éventuellement l'acétone) et des acides. En outre, dans la première ampoule se condensent généralement des produits de nature peroxydique; ces produits se décomposent par traitement à l'eau chaude en donnant

<sup>1)</sup> *Briner, Denzler et Paillard, Helv. 16, 800 (1933).*

<sup>2)</sup> Voir *Briner, Démolis et Paillard, loc. cit.*

<sup>3)</sup> Voir, pour la description de ce perfectionnement, *Briner et Biedermann, Helv. 15, 1227 (1932).*

<sup>4)</sup> Nous remercions très sincèrement cette maison d'avoir bien voulu faciliter nos recherches en mettant gratuitement à notre disposition des bouteilles renfermant ces gaz à l'état liquéfié.

divers corps liquides, aldéhydes, acides et des corps gazeux, notamment de l'hydrogène.

Toutes ces substances se forment déjà dans les oxydations lentes des hydrocarbures, dont l'étude a fait l'objet de très nombreux travaux<sup>1)</sup>; mais nous n'aurons à tenir compte des produits de l'oxydation lente en l'absence d'ozone que pour établir, par comparaison, la part qui revient à l'ozone lorsque ce corps est ajouté à l'oxygène.

L'analyse complète et exacte d'un système aussi complexe que celui fourni par l'oxydation lente d'hydrocarbures tels que le propane et le butane, constitue un problème expérimental particulièrement ardu. Il n'a cependant pas été nécessaire d'entreprendre une analyse de ce genre puisqu'il suffisait de rechercher l'effet produit par l'ozone. Cet effet se déduira des observations comparatives faites dans les expériences avec et sans ozone, en tenant compte de l'ozone consommé et de l'oxygène fixé dans les produits recueillis. Le rapport en % de l'oxygène fixé à l'ozone consommé est ce qui a été appelé dans les publications antérieures du nom de rendement d'oxydation (désigné ici par *R*). Pour cela, il a suffi de déterminer, par des méthodes analytiques appropriées<sup>2)</sup> les groupes aldéhydiques (dosage par le bisulfite), les groupes acides (dosage par l'acidité), l'oxyde de carbone et l'acide carbonique. Les titrages ont été faites sur les produits après traitement à chaud par l'eau, afin de décomposer les peroxydes. Pour ce qui concerne les alcools formés, nous nous sommes contentés d'un examen qualitatif, destiné à déceler leur production, qui a été établie en formant leurs éthers acétiques<sup>3)</sup>.

Les quantités d'oxygène fixées sont évaluées à raison d'un atome par aldéhydité, de deux atomes par acidité et de trois atomes par molécule d'acide carbonique compté comme  $\text{CO}_2\text{H}_2$  (ce qui tient compte aussi de la fixation de l'oxygène dans l'eau). En outre, on a défalqué les quantités d'oxygène fixées dans les opérations à blanc (sans ozone) lorsque ces quantités ne sont pas par trop faibles. Les chiffres ainsi calculés pour *R* sont des valeurs minima car on a laissé de côté l'oxygène de l'oxyde CO (formé en proportions importantes dans certaines opérations) et des alcools. Ces valeurs de *R* sont néanmoins suffisamment démonstratives pour établir l'influence exercée par l'ozone sur les réactions.

Dans quelques essais, nous avons déterminé les quantités d'acide formique (méthode au calomel de *Greefe*) et d'aldéhyde formique (par l'augmentation d'acidité formique après oxydation), cela en vue de nous rendre compte si les proportions formées de ces corps étaient considérables.

Les résultats des essais sont consignés dans les tableaux suivants, qui seront complétés par quelques indications précisant les conditions expérimentales; ils sont plus nombreux pour le butane car nos recherches ont débuté par l'étude de ce gaz.

La dernière colonne du tableau (*R*) contient les valeurs du rendement d'oxydation définies comme il a été rappelé. Une action catalytique est certaine dès que *R* dépasse 100%. En réalité, sauf dans le cas d'une ozonation d'un corps à double liaison, il faut admettre, comme on l'a établi précédemment, l'entrée en jeu d'une action catalytique à partir de  $R = 33\%$ , cette dernière valeur de *R* correspondant à la fixation de l'atome d'oxygène actif de l'ozone.

<sup>1)</sup> Citons ici les travaux récents de *Pease* (Am. Soc. 51, 1839 (1929) et *Pease et Munro* (ibid. 56. 2035 (1934)) qui se sont occupés précisément de l'oxydation lente du propane et du butane.

<sup>2)</sup> Certaines de ces méthodes sont décrites en détail dans les articles *Briner* et *Schnorf*, et *Briner et Meier*, loc. cit.

<sup>3)</sup> Une description détaillée de ces méthodes sera donnée dans une autre publication.

On a déjà fait observer dans les publications antérieures que, dès l'instant où l'ozone fonctionne comme catalyseur, le rendement d'oxydation ne représente plus l'utilisation de l'ozone lui-même. Nous avons maintenu cependant ce mode d'appréciation, qui met en évidence l'intensité de l'effet exercé par l'ozone.

Essai N°	Composition mé- lange %			Débit l/h		Durée mi- nutes	Tem- péra- ture ° C	Hydro- carb. milli- mol. gr.	Aldé- hyde milli- mol. gr.	Acide milli- mol. gr.	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> milli- mol. gr.	R en %
	Hydro- carb.	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	Hydro- carb.	O <sub>2</sub>							
Butane												
7	51,4	47,9	0,6	15	14	120	20	1338	0,151	0,20	0,28	11
9	44,5	55,5	0	8	10	60	20	357	0,000	0,000	0,04	—
59	42,6	56,8	0,56	6	8	30	150	134	2,33	0,35	0,22	66
24	50,0	50,0	0	6	6	60	150	268	0,05	0,005	0,05	—
36	37,6	61,7	0,65	5	8	60	290	254	18,74	10,65	0,98	536
43	33,2	66,4	0,28	5	10	20	310	88	13,89	14,48	0,65	2470
37	33,3	66,6	0	5	10	60	310	254	0,19	0,12	0,06	—
29	42,7	56,3	0,78	4,5	6	60	200	201	3,07	0,81	0,35	73,4
56	40,8	59,2	<i>a</i>	5,5	8	60	200	246	0,68	0,06	—	—
60	40,5	58,8	0,71	5,5	8	24	240	143	5,05	0,8	0,19	135
60(b)	40,8	59,2	<i>a</i>	5,5	8	24	240	143	0,16	0,03	0,02	—
55	40,6	58,9	0,58	5,5	8	60	280	246	37,9	27,0	—	142
54	40,8	59,2	<i>a</i>	5,5	8	60	280	246	37,6	22,8	—	—
Propane												
61	42,4	56,9	0,69	6	8	24	260	107	4,03	0,68	0,16	114
63	34,1	65,6	0,31	6,5	12,5	26	260	126	3,03	0,44	0,18	138
62	42,5	56,9	0,50	6	8	20	300	91	7,97	8,08	0,52	787
64-65	38,0	61,7	0,31	8	13	60	330	358	27,50	25,05	3,05	1253
66	38,2	61,8	<i>a</i>	9	14,5	60	330	402	20,1	3,96	2,1	—
73	43,5	56,5	0	10	13	60	330	446	0,49	0,16	0,16	—

Ainsi qu'il ressort du tableau consacré au butane, l'action de l'ozone se fait déjà sentir en-dessous de 150° et même à la température ordinaire, alors que, dans ces zones de température, l'oxydation par l'oxygène seul est pour ainsi dire nulle. Au-dessus, le rendement d'oxydation augmente constamment et finit par être supérieur à 100%, ce qui prouve que l'oxygène a été entraîné dans l'oxydation par l'ozone présent. Cet entraînement se produit déjà en-dessous, en plus faibles proportions. Mais, pour qu'une intervention catalytique de l'ozone soit certaine, il est nécessaire que cette valeur de  $R = 100$  soit dépassée. A des températures encore plus hautes, les valeurs de  $R$  deviennent très élevées.

Mais pour apprécier la véritable signification de ces valeurs élevées, il faut encore tenir compte de particularités que nous allons

signaler et qui attestent bien l'effet énergétique dû à l'ozone en relation avec la production de réactions en chaînes. Dans les conditions de nos opérations sur le butane, aux températures de l'ordre de 240°, l'action de l'ozone devient si intense que des produits liquides se condensent abondamment à la sortie du tube laboratoire et coulent dans la première ampoule. Mais si, à ces températures, on arrête l'addition d'ozone, la réaction se ralentit fortement et la condensation cesse de se produire. Aux températures plus élevées (zones de 280 à 310° environ)<sup>1)</sup>, la réaction, après avoir été amorcée par l'ozone, conserve son intensité même après la suppression de l'ozone. Les réactions dégagent alors assez d'énergie pour entretenir l'activation nécessaire à la production des chaînes de réactions. Mais l'apport d'énergie dû à l'ozone est cependant indispensable pour amorcer la réaction, car, sans ozone, celle-ci ne s'accomplit qu'avec une intensité très faible, et sans apparition de produits condensés. Enfin, aux températures supérieures à 310°, les réactions d'oxydation du butane se produisent avec intensité sans avoir à ajouter de l'ozone, les conditions énergétiques étant telles que le système peut produire lui-même abondamment les corps qui entretiennent les chaînes de réaction.

Cela étant, pour apprécier l'effet permanent produit par l'ozone indépendamment de son action d'amorçage, il faut considérer les chiffres se rapportant à des zones de températures inférieures à celles pour lesquelles la réaction se poursuit d'elle-même après amorçage. Les essais 60 et 60*b*, opérés à la température de 240°, sont particulièrement caractéristiques, car le rendement d'oxydation de l'essai 60 s'élève à 135%, ce qui met bien en évidence l'action catalytique d'oxydation due à l'ozone.

Pour le propane, des phénomènes semblables se produisent mais à des températures plus élevées<sup>2)</sup>. On comparera par exemple l'essai 61 relatif au propane à l'essai 60 relatif au butane. Malgré que la température soit de 20° plus élevée, le rendement d'oxydation pour le propane n'est que de 114 contre 135 pour le butane. En outre, pour le propane, il a fallu maintenir l'addition d'ozone, même jusqu'à 330°, pour conserver à la réaction son intensité, l'arrêt de l'ozone déterminant immédiatement une diminution très marquée dans la condensation des produits liquides<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Dans les tableaux, les essais dans lesquels on n'a introduit l'ozone que pour l'amorçage sont désignés par la lettre *a*), figurant dans la colonne consacrée aux teneurs en ozone.

<sup>2)</sup> Des expériences faites dans des conditions semblables avec le méthane (recherches en collaboration avec *J. Adler*) ont montré que, pour le méthane, une action marquée de l'ozone exigeait des températures encore plus élevées.

<sup>3)</sup> On notera encore à ce propos les résultats de l'essai 73 effectué sans amorçage par l'ozone; les très faibles quantités d'aldéhyde et d'acide formées mettent en évidence l'effet exercé par l'ozone lorsque ce corps est présent, même seulement au début de l'expérience. Pour le propane, dans les conditions de nos opérations, les températures auxquelles se produit une oxydation marquée, s'entretenant elle-même sans addition d'ozone, sont supérieures à 360°.

*Production d'aldéhyde et d'acide formiques.* Ces deux corps ont été déterminés dans les opérations faites sur le propane (notamment les essais 64—65). On a relevé dans ces essais, pour l'aldéhyde formique, une production de 20 millimol.-gr., ce qui représente plus de  $\frac{2}{3}$  de l'aldéhydité totale. Dans cette même opération, l'acide formique formé produit est de 11 millimol.-gr., soit un peu moins de la moitié de l'acidité totale. Ces chiffres montrent que l'aldéhyde et l'acide formiques sont engendrés en fortes proportions dans ces réactions.

*Production de corps gazeux.* Ceux-ci se forment en fortes proportions. C'est ainsi que, dans l'essai N° 65, qui a duré une heure, on a enregistré le dégagement de 1970 cm<sup>3</sup> d'hydrocarbures non-saturés, de 400 cm<sup>3</sup> d'hydrogène et de 1300 cm<sup>3</sup> d'oxyde de carbone.

*Production de peroxydes<sup>1)</sup>.* Le dégagement d'hydrogène est probablement lié à cette production qui est assez abondante lorsqu'on élève la température<sup>2)</sup>. En effet, les peroxydes traités par l'eau chaude se décomposent en dégageant des gaz renfermant toujours des proportions notables d'hydrogène.

Nous terminons le compte-rendu de cette partie expérimentale en citant les résultats de deux essais comparatifs faits, l'un sur le mélange butane-oxygène-ozone, l'autre sur le même mélange mais dans lequel une forte proportion d'oxygène a été remplacée par l'azote. Ces essais ont été entrepris en vue de mettre en évidence l'action propre de l'ozone en le diluant non plus dans l'oxygène mais dans l'azote<sup>3)</sup>. Avec l'ozone dilué dans l'oxygène pur, le rendement d'oxydation a été de 2470, tandis que, avec l'ozone dilué dans un mélange d'azote et d'oxygène, le rendement d'oxydation est tombé à 790. La comparaison de ces deux chiffres met en lumière l'entraînement de l'oxygène dans l'oxydation causée par la présence de l'ozone.

#### REMARQUES GÉNÉRALES.

Dans ces considérations, qui font suite à celles exposées dans les mémoires précédents sur le sujet, nous voudrions apporter une nouvelle contribution à l'interprétation du rôle joué par l'ozone dans les phénomènes d'oxydation, spécialement dans l'oxydation des hydrocarbures saturés.

---

<sup>1)</sup> La formation de peroxydes dans les oxydations lentes a été signalée par de nombreux auteurs qui se sont occupés de ce problème, notamment par Brunner (Helv. 11, 881 (1928)), Mondain-Monval (Ann. chim. [10] 15, 308 (1931)), G. Chavannes (Bull. Soc. Chim. Belg. 41, 209 (1932)) et par Pease et Munro (loc. cit.), ces derniers auteurs l'ont enregistrée dans leurs essais sur la combustion lente du propane.

<sup>2)</sup> On reviendra, dans une publication ultérieure, sur la production de ces peroxydes à différentes températures, en relation avec la présence de l'ozone.

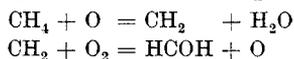
<sup>3)</sup> Comme cela a été fait dans l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et du sulfite (Briner et Biedermann, loc. cit.).

L'intervention d'ozone comme agent catalytique d'oxydation paraît limitée aux processus s'effectuant selon le mécanisme des chaînes. En effet, dans la peroxydation de l'oxyde d'azote<sup>1)</sup>, le supplément d'oxygène fixé dû à la présence de l'ozone se réduit à un oxygène par molécule d'ozone disparue; autrement dit, l'ozone se comporte ici comme dans tous les processus dans lesquels il agit comme oxydant direct.

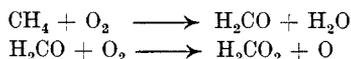
D'une façon générale, dans les réactions d'oxydation par chaînes, l'ozone favorise la formation des chaînes par le supplément d'énergie procuré par sa réactivité oxydante plus énergique que celle de l'oxygène. Le caractère énergétique de l'action de l'ozone peut se relever encore en remarquant que l'autoxydation des aldéhydes et des sulfites est favorisée<sup>2)</sup> par les radiations ultra-violettes, lesquelles apportent aussi un supplément d'énergie.

Si l'on veut relier d'une manière plus formelle cette action de l'ozone au mécanisme proposé pour l'interprétation des autoxydations des aldéhydes et des sulfites, il suffira d'exprimer que le supplément d'énergie d'oxydation se manifeste par l'entrée en jeu d'un oxygène actif; car un oxygène actif est susceptible d'amorcer les chaînes de réaction en produisant par déshydrogénation les radicaux considérés comme propagateurs des chaînes, ainsi, dans l'oxydation des sulfites, le radical  $\text{HSO}_3^{\cdot}$ <sup>3)</sup> et, dans l'oxydation des aldéhydes, le radical  $\text{RCO}^{\cdot}$ <sup>4)</sup>.

Revenant au mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures, on peut avoir recours à une explication semblable si l'on adopte les vues intéressantes proposées très récemment par *Norrish*<sup>5)</sup>. Cet auteur admet l'intervention d'une chaîne produite par la déshydrogénation de l'hydrocarbure par un atome d'oxygène, lequel est régénéré par une seconde réaction selon le processus suivant se rapportant au méthane pris comme exemple:



Selon *Norrish*, l'atome d'oxygène, promoteur de la chaîne, résulterait du processus:



<sup>1)</sup> *Briner, Rokakis et Susz*, *Helv.* **18**, 230 (1935).

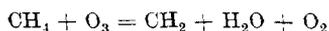
<sup>2)</sup> *Bäckström*, *Am. Soc.* **49**, 1460 (1927).

<sup>3)</sup> Pris en considération par *Haber et Franck* (*Naturwiss.* **19**, 550 (1931)). Il a été précisément trouvé (*Briner et Biedermann*, *Helv.* **16**, 558 (1933)), que c'étaient les molécules non dissociées  $\text{H}_2\text{SO}_3$  qui étaient sensibles à l'action de l'ozone.

<sup>4)</sup> Considéré par *Haber et Willstätter*, *B.* **64**, 2844 (1931), et par *Bäckström*, *Z. physikal. Ch. (B)* **25**, 99 (1934).

<sup>5)</sup> *Norrish*, *A Theory of the combustion of Hydrocarbons*, *Proc. Roy. Soc.* **150**, 36 (1935).

Or l'ozone, par son oxygène actif, est naturellement capable de fonctionner comme amorceur<sup>1)</sup> des chaînes envisagées par *Norrish*, selon :



Les oxydations lentes ont besoin, pour se développer avec intensité, d'une certaine élévation de température, qui est nécessaire pour les libérations des corps amorceurs de chaînes.

On s'explique bien dès lors l'effet constaté pour l'ozone, qui est d'abaisser considérablement les températures auxquelles se manifestent avec intensité les phénomènes d'oxydation des hydrocarbures. La même constatation a été faite déjà pour l'autooxydation des aldéhydes; celle-ci, qui se manifeste déjà à  $-50^{\circ 2)}$  en présence de l'ozone, est complètement inappréciable à cette température en l'absence de ce corps.

En ce qui concerne la production des peroxydes qui n'est pas considérée par plusieurs auteurs comme participant aux chaînes de réaction<sup>3)</sup>, nous avons noté leur formation en quantités abondantes à des températures relativement basses lorsque l'ozone est présent. C'est à ces peroxydes que l'on attribue généralement les phénomènes de combustion détonante (cognement du moteur) si préjudiciable à la marche des moteurs à explosion. On comprend dès lors la raison pour laquelle des phénomènes de cognement marqués se manifestent dans un cylindre de moteur à explosion alimenté par un mélange carburant-air additionné d'ozone<sup>4)</sup>.

#### RÉSUMÉ.

On a étudié l'oxydation du butane et du propane à différentes températures en vue de rechercher si l'ozone ajouté aux mélanges oxygène-hydrocarbures était capable d'exercer une action catalytique d'oxydation.

Aux températures inférieures à  $150^{\circ}$ , l'oxydation du butane et du propane par l'oxygène seul est négligeable; mais à ces températures l'ozone provoque déjà une oxydation appréciable (formation d'aldéhydes et d'acides).

Aux températures plus élevées, le supplément d'oxygène fixé dû à la présence de l'ozone augmente constamment et, comme il dépasse la quantité de l'ozone disparu, on a pu conclure à un effet catalytique d'oxydation exercé par l'ozone.

<sup>1)</sup> Son action s'apparenterait alors à celle de  $\text{NO}_2$ , corps capable aussi de céder facilement 1 atome d'oxygène pour l'oxydation des hydrocarbures.

<sup>2)</sup> *Briner* et *Biedermann*, *Helv.* **16**, 213 (1933).

<sup>3)</sup> Notamment par *Norrish*, loc. cit., et par *Pease* et *Munro*, loc. cit.

<sup>4)</sup> *Briner*, *Paillard* et *Zürcher*, *C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat. de Genève*, suppl. aux *Arch. Gen.* **48**, 141 (1931); une constatation semblable a été faite ultérieurement par *Brooks* (*J. Inst. Petroleum Techn.*, **19**, N<sup>o</sup> 120, 835 (1933)).

A partir d'une certaine température, cet effet se manifeste par la production abondante de corps liquides à la température ordinaire (mélange d'aldéhydes, d'acides et de peroxydes).

Comme dans le cas de l'autoxydation des aldéhydes et des sulfites, l'ozone fonctionne comme amorceur de chaînes de réactions, mais son action catalytique ne devient manifeste qu'aux températures auxquelles les hydrocarbures commencent à subir une oxydation lente.

Ces recherches ont bénéficié d'une bourse accordée à *M. J. Carceller* par l'Université de Saragosse, à laquelle nous adressons nos remerciements les plus vifs.

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

Mai 1935.

---

## 119. Titration organischer Säuren mit Ferrichlorid

von *W. D. Treadwell* und *E. Wettstein*.

(I. VI. 35.)

Die Komplexbildung des Ferri-ions mit organischen Carbonsäuren erfolgt in neutraler bis schwach saurer Lösung so genau nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen, dass sich damit zahlreiche organische Säuren massanalytisch bestimmen lassen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn mit dem Ferri-ion lösliche Komplexe gebildet werden.

An Hand der Änderung, welche das Ferro-Ferripotential beim Zusatz der organischen Säure erfährt, kann die Komplexbildung messend verfolgt werden. Der Endpunkt der Titration wird durch die maximale Änderung des Potentials, welche mit einer blanken Platinelektrode gemessen wird, meistens gut, in einigen Fällen sogar sehr genau angezeigt.

Gegenüber oxydimetrischen Bestimmungen der Carbonsäure besitzt die Ferrichloridmethode den Vorteil, dass sie durch die Gegenwart von Alkohol und Zucker keine Störung erleidet, weil die aliphatischen Hydroxylgruppen erst dann merklich zur Komplexbildung mit Ferri-ion befähigt werden, wenn sie sich in der Nachbarschaft von leicht ionisierbaren Wasserstoffatomen befinden.

Da die Hydrolyse der Ferrikomplexe wie auch des Ferrichlorids durch Alkohol und Zucker stark gehemmt wird, bewirken diese letzteren oft eine beträchtliche Vergrößerung des Potentialsprunges bei der Titration.