

Sur l'oxydation catalytique de l'acénaphène en solution

par H. Paillard et R. Duckert.

(1. VI. 33.)

L'acénaphène est un hydrocarbure que l'ensemble de ses propriétés rapproche du naphthalène et de l'anthracène. Tous ces corps trouvent un emploi dans l'industrie des produits intermédiaires sous forme de leurs dérivés de substitution et d'oxydation.

Pour obtenir ces derniers, de nombreuses méthodes ont été proposées; parmi les plus modernes, citons les procédés d'oxydation catalytique qui ont été appliqués d'abord au naphthalène et à l'anthracène. Les succès de la catalyse dans ce nouveau domaine encore récent ont incité les chimistes à reprendre l'étude de l'acénaphène, maintenant facilement accessible, et de ses dérivés d'oxydation. Celle-ci a été réalisée par un très grand nombre de modes différents: deux cependant ne semblent pas encore avoir été essayés:

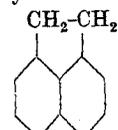
- 1) l'oxydation électrolytique,
- 2) l'oxydation catalytique en phase dissoute par l'oxygène sous pression.

Nous nous sommes proposés d'étudier systématiquement le second de ces deux procédés qui, pour d'autres hydrocarbures (anthracène, naphthalène, etc.) a fait l'objet de diverses publications et brevets.

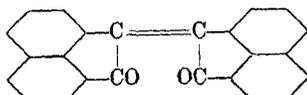
BIBLIOGRAPHIE ¹⁾:

Voici un bref résumé des travaux qui ont paru sur l'oxydation de l'acénaphène:

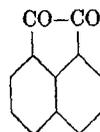
1. *Oxydation par voie chimique*: Nous ne mentionnerons que les belles recherches de Graebe²⁾ et de ses collaborateurs qui étudièrent l'action de différents agents oxydants sur l'acénaphène; ils obtinrent ainsi plusieurs dérivés dont nous ne citerons que la bi-acénaphtylidène-dione, l'acénaphène-quinone et l'acide naphtalique:



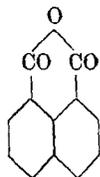
Acénaphène



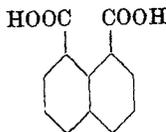
Bi-acénaphtylidène-dione
(Biacénone)



Acénaphène-quinone



Anhydride naphtalique



Acide naphtalique

¹⁾ Pour la bibliographie complète se reporter à R. Duckert, thèse Genève n° 932 (1933).

²⁾ B. 20, 657 (1887); 25, 653 (1892); A. 276, 1 (1893); 290, 217 (1896).

2. *Oxydation catalytique en phase gazeuse*: Ce procédé a d'abord été appliqué au naphthalène et à l'anthracène; il a fait l'objet de nombreux travaux. En principe les vapeurs de l'hydrocarbure à oxyder sont mêlées à l'air et circulent sur un catalyseur maintenu à une température convenable.

L'oxydation de l'acénaphthène par cette méthode n'a été étudiée que depuis 1921 et les recherches ont d'emblée revêtu un caractère industriel. Dans l'espace de dix années il a été pris une quinzaine de brevets; nous n'en mentionnerons que quelques-uns:

En 1924, G. Bailey et A. Craver¹⁾ préconisent des catalyseurs tels que les oxydes de fer, de nickel et de cobalt. Plus tard, O. Jaeger et ses collaborateurs²⁾ étudient sur l'acénaphthène l'action catalytique de la plupart des métaux pris sous forme de leurs oxydes, de leurs sels ou de complexes tels que les zéolithes. Les plus actifs sont ceux des 5ème et 6ème groupes du système périodique des éléments.

La température exerce une grande influence sur la nature des produits résultant de la réaction et sur les rendements; elle serait comprise entre 200 et 550°. Suivant les conditions, l'acénaphthène soumis à l'oxydation catalytique par ces procédés donne de l'acénaphthène-quinone ou de l'anhydride naphthalique; il est possible d'arriver aux anhydrides phtaliques et maléiques.

3. *Oxydation catalytique en phase dissoute par l'oxygène sous pression*: Ce procédé n'a pas encore été appliqué à l'acénaphthène; en revanche, dans le cas de l'anthracène, l'oxydation en phase dissoute a fait l'objet de plusieurs recherches dont nous donnons un aperçu, les procédés mis en œuvre nous ayant paru susceptibles d'être utilisés, par analogie, pour l'acénaphthène.

En 1915, la firme Meister, Lucius et Brüning³⁾ préconise l'oxygène sous pression comme agent d'oxydation, en présence de catalyseurs métalliques (oxydes de Cu, Fe, Ni, Co et Pb). Les dissolvants indiqués sont: l'ammoniaque, la pyridine ou des dissolvants neutres; température: 170°. L'emploi de dissolvants alcalins est encore mentionné par H. Schrader⁴⁾.

Mais c'est la «Worms, A. G.»⁵⁾ qui s'est le plus occupée de ces oxydations, voici le résumé de ses brevets:

L'anthracène est dissous soit dans l'acide ou l'anhydride acétique, soit dans l'acide ou l'anhydride propionique, soit encore dans le nitrobenzène ou le chlorobenzène. L'oxydation se fait au moyen de l'oxygène sous pression en présence d'oxydes d'azote comme catalyseurs. Ces oxydes d'azote sont fournis aux dépens de nitrite de sodium, d'acide nitrique fumant ou de nitrate de cobalt. La seule température indiquée est 80—90°.

Récemment (1930) l'I. G. Farbenindustrie⁶⁾ a pris deux brevets d'oxydation en autoclave à de hautes pressions (50—60 kg/cm²). L'oxygène est introduit avec de la vapeur d'eau; la température est de 250°. De nombreux catalyseurs (à raison de 1% de la quantité d'hydrocarbure) sont cités; en voici la liste: oxydes et hydroxydes de U, Cr, V, Cu, Ce, Co, Ni, Fe, Os, Zn, Mn.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Description des principaux produits d'oxydation:

1. Acénaphthène, C₁₂H₁₀. P. de f. 93,5°; p. d'éb. 279° (Graebe).

L'acénaphthène qui a servi à nos expériences provenait de la «Gesellschaft für Teerverwertung» à Duisburg-Meiderich. Il était très pur et fondait à 93°.

2. Acénaphthène-quinone, C₁₂H₆O₂; feuilletts jaune d'or; p. de f. 261° (Graebe).

¹⁾ A. P. 1 439 500 (1920) — C. 1924, I. 2823.

²⁾ F. P. 649 292 (1927); 680 100 (1929); A. P. 1 844 390 (1932); etc.

³⁾ D. R. P. 292 681 (1914), C. 1916, II. 208.

⁴⁾ C. 1921, I. 537.

⁵⁾ E. P. 156 538 (1921); E. P. 169 145 (1921); E. P. 156 540 (1921); etc.

⁶⁾ D. R. P. 537 434 et 539 476 (1929), C. 1932, I. 1000.

3. Acide naphthalique, $C_{12}H_8O_3$; cristaux incolores ou jaunes très clairs. P. de f. 150—160°; il y a déjà perte d'eau à 140° et anhydrisation¹⁾. L'acide naphthalique est soluble dans le carbonate de sodium et dans l'acide chlorhydrique à 15% bouillant; il précipite de cette solution par refroidissement.

4. Anhydride naphthalique, $C_{12}H_6O_3$. P. de f. 266° (*Graebe et Gfeller*²⁾).

5. Bi-acénaphtylidène-dione, aiguilles rouges fusibles à 295° (*Graebe*); elle ne s'est pas formée au cours de nos essais d'oxydation catalytique. Nous avons cependant préparé tous ces produits pour en vérifier les propriétés et mettre au point les méthodes d'analyse dont nous avons besoin. Pour ces préparations nous avons travaillé selon les données de *Graebe* et de ses collaborateurs.

Méthodes de travail.

Appareils: Nous avons fait quelques oxydations à la pression atmosphérique dans un ballon à 3 cols muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique.

Les oxydations sous pression ont été faites dans de petits autoclaves dont plusieurs ont été construits dans le laboratoire même.

Méthodes analytiques: Nous nous sommes basés sur les données de *Graebe et Gfeller*³⁾; dans notre cas, par suite de la présence de grandes quantités d'acénaphène non oxydé et de résines, nous avons procédé comme suit: le mélange des produits résultant d'un essai est traité par une solution alcaline bouillante; ensuite cette dernière est acidifiée à chaud par son volume d'acide chlorhydrique. L'acénaphène non oxydé et les résines précipitent en une masse spongieuse qui se sépare facilement par décantation tandis que la liqueur abandonne l'acide naphthalique par refroidissement. Ce traitement doit être répété de nombreuses fois pour extraire la totalité de l'acide naphthalique. L'extraction de l'acénaphène-quinone se fait ensuite à l'aide d'une lessive de bisulfite de sodium.

Calcul des rendements; action oxydante propre du catalyseur: Le rendement d'oxydation a été calculé sur la quantité d'acénaphène mise en œuvre pour chaque essai; pour simplifier, les produits d'oxydation ont été estimés en acide naphthalique qui d'ailleurs se produit en quantité prépondérante.

Pour déterminer l'action exacte de l'oxygène comme oxydant, il faut tenir compte de l'action oxydante propre exercée par un catalyseur tel que le permanganate de potassium. Un calcul simple montre qu'employé à raison de 1% du poids de l'acénaphène utilisé, il peut élever par sa propre action oxydante les rendements en acide naphthalique de 0,5%; l'erreur est donc négligeable; de même avec les autres catalyseurs tels que les nitrates et les nitrites, etc.

Résultats expérimentaux.

1. *Essais d'oxydation à la pression atmosphérique*: Nous avons constaté pour ces essais qu'en l'absence de catalyseurs, l'acénaphène reste inaltéré tant que l'on opère en solution acétique. En utilisant comme dissolvant le dichlorobenzène ortho qui permet d'atteindre la température de 175°, l'hydrocarbure est légèrement oxydé, mais le rendement est inférieur à 1%. La présence de catalyseurs (V_2O_5 , $(NH_4)_2MoO_4$, $Na_2U_2O_7$, etc.) l'élève à 2% au maximum.

¹⁾ *Behr et van Dorp*, B. 6, 60 et 753 (1873).

²⁾ *Graebe et Gfeller*, loc. cit.

³⁾ *Graebe et Gfeller*, loc. cit.

L'emploi de l'autoclave qui permet d'augmenter la concentration de l'oxygène et la température s'impose.

2. *Essais d'oxydation sous pression; essais sans catalyseur.* Nous avons procédé à une série d'expériences sans catalyseurs; en voici un résumé

Tableau I.
 OXYDATIONS SOUS PRESSION, SANS CATALYSEUR.
Influence du dissolvant.
 Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.	%
7	10	—	21	200	6	1
8	10	100 H ₂ O ¹⁾	20	200	6	1
9	5	50 CH ₃ CO ₂ H	35	250	1	3
10	10	100 C ₆ H ₅ Cl	17	200	6	3,5
11	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	12	200	6	4,5

Tableau II.
 OXYDATIONS SOUS PRESSION, SANS CATALYSEUR.
Influence de la température.
 Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.	%
12	10	50 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	1
10	10	100 C ₆ H ₅ Cl	17	200	6	3,5
11	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	12	200	6	4,5
13	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	23	250	1	5,5

L'élévation de température augmente le rendement, mais celui-ci reste toujours faible. Outre les dissolvants qui figurent dans ces tableaux, nous en avons essayé d'autres, tels que le tétrachlorure de carbone, le p-chlorophénol et l'o-nitrochlorobenzène; tous ces corps sont attaqués par l'oxygène ou se décomposent sous l'influence de la température; leur utilisation n'est donc pas possible. L'acide acétique, recommandé dans beaucoup de brevets, n'a donné lieu qu'à des mécomptes car, malgré les précautions (autoclaves doublés de verre), il attaque les joints et d'autre part les rendements restent inférieurs à ceux que donne l'o-dichlorobenzène qui s'est révélé comme un dissolvant de choix pour nos oxydations; le monochlorobenzène est également utilisable.

3. *Essais d'oxydation sous pression; action des oxydes d'azote.* Le tableau suivant en donne un aperçu:

¹⁾ L'eau n'est qu'un milieu de suspension et non un véritable dissolvant.

Tableau III.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Action catalytique des oxydes d'azote.

Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N ^o	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.		%
7	10	— ¹⁾	21	200	6	—	1
16	5	— ¹⁾	16	200	1	NaNO ₂	7
10	10	100 C ₆ H ₅ Cl	17	200	6	—	3,5
18	5	50 C ₆ H ₅ Cl	21	200	6	NaNO ₂	6,5
13	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	23	250	1	—	5,5
19	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	26	250	1	NaNO ₂	9
9	5	50 CH ₃ CO ₂ H	35	250	1	—	3
20	5	50 CH ₂ CO ₂ H	39	250	1	NaNO ₂	15
14	10	100 H ₂ O	27	250	6	—	1
21	5	50 H ₂ O	43	250	6	nitrite d'isoamyle	9
12	10	50 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	—	1
22	10	100 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	nitrite d'isoamyle	4,5

Nous sommes donc bien en droit de dire que les oxydes d'azote ont une action catalytique déterminée sur l'oxydation de l'acénaphène.

Le tableau suivant se rapporte à l'influence de la nature chimique du corps générateur d'oxydes d'azote; le cas des nitrites ou nitrates de métaux lourds sera examiné plus loin.

Tableau IV.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence de la nature chimique du générateur d'oxydes d'azote.

Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N ^o	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.		%
19	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	26	240	1	NaNO ₂	9
41	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	20	230	2	HNO ₃	7
23	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	27	250	1	nitrite d'isoamyle	8
24	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	27	300	1	C ₆ H ₅ NO ₂ + Cu	9
25	5	50 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	NaNO ₂	4
22	10	100 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	nitrite d'isoamyle	4,5
26	5	50 C ₆ H ₅ Cl	17	200	6	C ₆ H ₅ NO ₂ + Cu	4,5

Nous avons étudié les générateurs d'oxydes d'azote suivants:

NaNO₂, en présence de CH₃CO₂H ou de HNO₃

HNO₃ concentré (D = 1,52).

C₅H₁₁NO₂ nitrite d'isoamyle.

C₆H₅NO₂ et C₆H₅NO₂ + Cu.

Le nitrobenzène, sauf en présence de cuivre, n'a aucune action catalytique. D'ailleurs, jusqu'à présent, ce liquide a été employé comme dissolvant et non comme catalyseur (*Worms A. G.*).

¹⁾ Essai fait avec l'acénaphène fondu.

L'élévation de température augmente les rendements comme dans le cas des essais sans catalyseur comme on le voit ci-dessous :

Tableau V.
 OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence de la température.
 Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.		%
30	10	100 H ₂ O	13	150	6	NaNO ₂	< 1
31	10	100 H ₂ O	22	200	6	NaNO ₂	1
17	10	100 H ₂ O	38	250	6	NaNO ₂	4
32	20	200 CH ₃ CO ₂ H	8	125	6	NaNO ₂	0
33	20	200 CH ₃ CO ₂ H	12	160	6	NaNO ₂	3
20	5	50 CH ₃ CO ₂ H	39	250	1	NaNO ₂	15

De nombreux essais auxquels nous avons procédé avec divers dissolvants en utilisant les oxydes d'azote comme catalyseurs, il résulte que l'emploi du monochlorobenzène et du dichlorobenzène est celui qui est le plus recommandable; en l'absence d'un dissolvant l'acénaphtène tend à se carboniser.

Nous avons étudié l'influence de la durée d'oxydation:

C'est un facteur très important dans le cas où l'on travaille sans dissolvant, car la carbonisation est d'autant plus grande que l'opération dure plus longtemps.

Tableau VI.
 OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence de la durée d'oxydation.
 Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.		%
38	5	—	18 à 30	200	6	NaNO ₂	Com- bustion
16	5	—	16	200	1	NaNO ₂	7
39	10	100 C ₆ H ₄ Cl ₂	32	250	6	nitrite d'isoamyle	5
23	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	27	250	1	nitrite d'isoamyle	8
40	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	32	250	6	NaNO ₂	11,5
19	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	26	250	1	NaNO ₂	9

Si l'on opère dans un dissolvant, le facteur durée ne semble jouer qu'un rôle tout à fait secondaire. En effet, les variations dans le pourcentage des produits d'oxydation sont faibles (1—3%), que l'opération dure 1 ou 6 heures.

Remarquons pour terminer que la présence d'oxydes d'azote ne modifie pas la nature des produits d'oxydation; il se forme de l'acénaphthène-quinone en très faibles quantités et de l'acide naphthalique comme dans les essais sans catalyseurs.

4. *Essais d'oxydation sous pression; catalyseurs: oxydes de métaux lourds:* Nous avons fait une étude comparative de l'action catalytique de divers oxydes ou sels de métaux lourds. Notre intention était d'essayer les catalyseurs proposés pour l'oxydation de l'anthracène et de l'acénaphthène en phase gazeuse. La plupart des éléments métalliques ont été étudiés, à l'exception des alcalins et alcalino-terreux. Nous avons fait un choix, en nous basant sur les brevets de *A. O. Jaeger* et *R. Norton*, de la *Selden C^o* et de *G. Bailey* et *A. Craver*, de la *Barrett C^o*, qui relèvent le fait que ce sont les éléments des 5, 6 et 7ème groupes du système périodique qui ont la plus grande activité catalytique.

Nous avons étudié des métaux des groupes indiqués en choisissant surtout ceux qui présentent plusieurs stades d'oxydation possibles:

5ème groupe: Ti, Zr, Sn, Ce, Pb, Th.

6ème groupe: As, Sb, Bi, V.

7ème groupe: Cr, Mo, W, U.

A cette liste nous avons ajouté le Mn, le seul élément du 8ème groupe à caractère nettement métallique, et qui ne soit pas trop rare, ainsi que Fe, Ni, Co du 9ème groupe.

Nous avons employé ces métaux sous la forme de leurs oxydes, ou sous celle de sels de leurs acides, en les prenant toujours à leur stade d'oxydation maximum.

Ils étaient introduits dans l'autoclave à l'état pulvérulent dans la proportion de 1 à 2% de la quantité d'acénaphthène.

Voici un aperçu de nos chiffres: Les catalyseurs métalliques que nous avons étudiés ne donnent pas de meilleurs résultats que les oxydes d'azote; le rendement maximum est 15% dans les deux cas, et ce chiffre est plutôt une exception, la moyenne étant de 8% environ.

Tableau VII.

Action du catalyseur: oxydes de métaux lourds.

5 gr. C₁₂H₁₀. — 50 cm³ dissolvant. — Pression initiale O₂: 8 kg/cm². — Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H ₂ O				C ₆ H ₄ Cl ₂				CH ₃ CO ₂ H			
	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.
		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%
ZrO ₂ . . .	45	20	200	4	46	32	230	5	47	37	300	10				
SnO ₂ . . .	48	24	210	6	49	47	250	5	50	32	300	8				
ThO ₂ . . .	57	18	190	6	58	40	250	9	59	36	300	11				
BiO ₂ . . .	60	17	190	5	61	48	250	2	62	45	310	12				
As ₂ O ₅ . . .	63	24	210	2	64	44	250	6	65	30	300	1				
V ₂ O ₅ . . .									66	60	320	12	67	39	250	3
CrO ₃ . . .	68	21	200	4	69	45	250	6	70	39	300	10				
MoO ₃ . . .					71	48	250	6	72	38	300	12				
W ₃ O ₈ . . .	76	20	200	6	77	40	250	6,5								
Fe ₂ O ₃ . . .	78	21	200	3	79	38	230	2	80	35	300	9				
Ni ₂ O ₃ . . .	81	22	200	10	82	47	250	2	83	31	290	6				

Les oxydes de thorium, vanadium et molybdène ainsi que les vanadates, molybdates, uranates et permanganates se sont montrés les plus actifs de nos catalyseurs; ce sont précisément ces corps qui ont été le plus recommandés dans les brevets d'oxydation catalytique.

Tableau VIII.

Action du catalyseur: anions de métaux lourds.

5 gr. C₁₂H₁₀. — 50 cm³ dissolvant. — Pression initiale O₂: 8 kg/cm². — Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H ₂ O				C ₆ H ₄ Cl ₂				CH ₃ CO ₂ H			
	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.
		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%
NH ₄ VO ₃ .	87	22	200	6	88	41	240	8	89	38	300	12				
H ₂ K ₂ Sb ₂ O ₇	90	21	200	4,5	91	41	240	5,5	92	39	300	8				
K ₂ CrO ₄ . .									93	38	300	8				
(NH ₄) ₂ MoO ₄	94	18	190	6	95	41	240	6,5	112	25	270	6				
Na ₂ WO ₄ .					96	45	250	12	97	45	310	3				
Na ₂ U ₂ O ₇ .	98	23	200	8					99	37	300	15	100	39	250	3
KMnO ₄ . .	101	17	190	5	102	48	250	10	103	38	300	11				

Influence du dissolvant: Les meilleurs rendements ont été obtenus dans l'orthodichlorobenzène; dans l'eau les résultats sont, le plus souvent peu satisfaisants, et dans le cas d'opérations sans dissolvant, ils sont très faibles.

Nous avons relevé quelques exceptions: l'oxyde nickélique a donné, dans une opération sans dissolvant, un rendement de 10% tandis que son activité a été à peu de chose près nulle dans les autres expériences.

Le tungstate de sodium et le pentoxyde d'arsenic, contrairement à tous nos autres catalyseurs, ont donné de meilleurs résultats dans l'eau que dans l'orthodichlorobenzène. Nous ne pouvons donner d'explication de ce phénomène que dans le cas du pentoxyde d'arsenic; ce dernier en effet réagit avec l'o-dichlorobenzène.

En ce qui concerne l'action de la durée d'oxydation, nous avons fait les mêmes constatations que pour les essais de la série précédente. Des expériences ont été tentées en suspension alcaline; elles figurent dans le tableaux IX.

Tableau IX.

Oxydations en suspension alcaline: 50 cm³ sol. NaOH à 10%.

Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N ^o	C ₁₂ H ₁₀	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	kg/cm ²	°	h.		%
109	5	45	250	1	(NH ₄) ₂ MoO ₄	4
110	5	45	250	1	V ₂ O ₅	2
111	5	48	260	1	WO ₃	10

En terminant, disons qu'il se forme dans tous ces essais de l'acide naphtalique et de l'acénaphtène-quinone.

Lorsque les rendements d'oxydation sont élevés, il est possible de séparer une quantité de quinone égale aux 10% de la totalité des produits d'oxydation. La quinone se présente surtout dans les opérations faites en présence de catalyseurs tels que le molybdène, le tungstène ou l'uranium.

5. *Essais d'oxydation sous pression; catalyseurs « mixtes »*: Les expériences précédentes ayant montré l'action favorable des oxydes d'azote et celle de certains oxydes et composés de métaux lourds, nous avons entrepris une série d'essais dans laquelle ces deux actions se trouvent associées; pratiquement beaucoup de nitrates de métaux lourds dégagent facilement des oxydes d'azote et réalisent ainsi des catalyseurs « mixtes ». De tels corps agissent simultanément dans la solution d'acénaphène et dans la phase vapeur qui surmonte cette solution. Le tableau ci-dessous résume quelques unes de nos observations:

Tableau X.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS MIXTES.

Action du catalyseur.

$C_{12}H_{10}$: 5 gr. — Dissolvant: 50 cm³. — Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm². — Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H ₂ O				C ₆ H ₄ Cl ₂			
	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.
		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%
Th (NO ₃) ₄									113	41	300	10
V(NO ₃) ₅ ou V ₂ O ₅ + 10 HNO ₃ .									114	45	300	13
BiONO ₃									115	57	310	12
UO ₂ (NO ₃) ₂									116	35	280	7
Mn(NO ₃) ₂					117	60	270	10	118	37	300	20
Fe(NO ₃) ₃	119	23	200	2	120	48	250	7	121	31	260	13
Ni(NO ₃) ₂					122	40	300	4				
CoNa ₃ (NO ₂) ₆ . . .					123	20	200	5				

Ainsi qu'on le voit, le nitrate de manganèse se montre particulièrement actif.

Nous avons également fait quelques observations sur l'influence de la nature du dissolvant, de la durée et de la température. Ces observations confirment celles qui ont été relevées dans les autres séries d'essais; la température joue le rôle essentiel et plus elle est élevée, meilleur est le rendement.

Le tableau suivant se rapporte à l'étude d'un facteur dont nous n'avons pas parlé jusqu'à présent: la pression initiale de l'oxygène mesurée au remplissage de l'autoclave.

On voit que l'emploi de faibles pressions initiales favorise nettement le rendement; dans ce cas, avec les autoclaves utilisés la quantité d'oxygène introduite sous une pression de 3 kg/cm² ne représentait que les 50% de la quantité théorique nécessaire à l'oxydation complète de l'acénaphène en acide naphthalique. Une pression initiale élevée augmente les chances de destruction d'une partie

de l'hydrocarbure par combustion, combustion qui peut même prendre une allure explosive comme nous avons eu l'occasion de le constater au cours de nos recherches. A noter d'autre part que le rendement de 24% est le maximum que nous avons atteint.

Tableau XI.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS MIXTES.
Influence de la pression initiale d'oxygène.

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P. initiale O ₂	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	kg/cm ²	°	h.		%
113	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	8	41	300	1	Th(NO ₃) ₄	10
128	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	5	18	250	2	Th(NO ₃) ₄	15
114	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	8	45	300	1	V(NO ₃) ₅	13
129	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	5	32	300	1	V ₂ O ₅ + 10 HNO ₃ ou	15
130	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	3	44	310	3	Mn(NO ₃) ₂	24
118	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	8	37	300	1	Mn(NO ₃) ₂	20
131	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	15	18	150	3	Mn(NO ₃) ₂	8
132	1	4 C ₆ H ₄ Cl ₂	40	53	150	4	Mn(NO ₃) ₂	5

Dans cette série les produits d'oxydation sont l'acide naphthalique et l'acénaphène-quinone dont la proportion ne dépasse pas les 10% du premier de ces corps.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Dans ce travail, nous avons étudié l'oxydation de l'acénaphène en solution par l'oxygène sous pression en présence de catalyseurs.

Nous avons défini le rendement d'oxydation et mis au point une méthode permettant de le mesurer. Nous avons examiné l'influence de différents facteurs sur ce rendement.

Parmi ces différents facteurs, les plus importants sont: la nature du catalyseur, la température, la pression initiale de l'oxygène. Le meilleur catalyseur est le nitrate de manganèse; quant à la température, plus elle est élevée, plus le rendement augmente. Nous n'avons cependant pas dépassé 310° pour des raisons d'appareils, la pression croissant rapidement avec la température. La pression initiale de l'oxygène doit être faible, c.-à-d. que l'on doit introduire dans l'autoclave une quantité de ce gaz inférieure à la quantité théoriquement exigée pour l'oxydation complète de l'acénaphène en acide naphthalique.

La présence d'un dissolvant est indispensable et évite la carbonisation de l'acénaphène dans une large mesure. Le plus pratique est l'o-dichlorobenzène qui n'est pas attaqué dans les condi-

tions de nos expériences et permet le travail à des températures élevées sans qu'il y ait lieu de craindre une pression trop forte.

A température élevée l'acénaphène est légèrement autoxydable.

Le meilleur rendement que nous ayons observé est de 24%; le procédé d'oxydation par l'oxygène sous pression en présence de catalyseurs d'une mise en œuvre délicate donne des rendements inférieurs aux méthodes purement chimiques ou aux méthodes d'oxydation catalytique en phase gazeuse.

Genève, Laboratoires de chimie technique et théorique
de l'Université, avril 1933.

Contribution à l'étude des sels de la guanylurée et de la biguanide

par L. A. Deshusses et J. Deshusses.

(1. VI. 33.)

INTRODUCTION.

La dicyandiamidine ou guanylurée présente un certain intérêt industriel. La recherche et le dosage de cette base sont aussi nécessaires aujourd'hui dans les engrais dérivés de la cyanamide que dans certains produits industriels. Or, le dosage de la guanylurée par la précipitation de son complexe de nickel comporte quelques difficultés et plusieurs restrictions.

La réaction de *Grossmann* et *Schück* est connue depuis 1906 et son adaptation au dosage de la guanylurée date de 1919. Depuis lors, aucune méthode nouvelle n'a été proposée. La recherche d'un procédé nouveau de dosage est donc d'une grande utilité.

Le présent travail procède de cette constatation et complète une note précédemment publiée¹).

Nous avons cherché, sans succès d'ailleurs, à doser la guanylurée et la biguanide en les précipitant sous forme de silico-, de phospho- et d'arsénotungstates ou encore à l'état de phosphomolybdates, de styphnates ou de picrolonates.

Toutefois, malgré qu'il comporte une conclusion négative, le présent travail n'est pas vain puisqu'il nous a permis de décrire des sels nouveaux et de préciser la formule de sels déjà signalés.

Pour exprimer la composition des sels que nous avons préparés, nous avons le choix entre plusieurs procédés, soit que nous utilisions la notation dualistique, soit que nous adoptions les idées

¹) L. Deshusses, Trav. chim. alim. et hygiène 20, 235 (1929).