

Étude de l'oxydation catalytique de l'acénaphène en solution

Autor(en): **Duckert, Roger**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **15 (1933)**

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740588>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÉTUDE
DE
L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ACÉNAPHTÈNE
EN SOLUTION

PAR
Roger DUCKERT

INTRODUCTION

L'acénaphène est un hydrocarbure isocyclique 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 et depuis fort longtemps; plusieurs d'entre elles ont été mises au point pour les besoins de la technique. Parmi les plus modernes, citons les procédés d'oxydation catalytique qui ont été appliqués d'abord au naphthalène et à l'anthracène, substances plus faciles à isoler du goudron de houille que l'acénaphène et par conséquent déjà bien connues dans la pratique. Les succès de la catalyse dans ce nouveau domaine ont incité les chimistes à reprendre l'étude de ce dernier carbure et de la fabrication de ses dérivés d'oxydation. En effet, grâce aux méthodes utilisées par la Gesellschaft für Teerverwertung à Duisburg-Meiderich, spécialisée dans le travail du goudron, l'acénaphène est maintenant une substance que l'on peut se procurer à l'état pur et à des prix accessibles ¹.

¹ Acénaphène pur: 18 RM. le kg.
Acénaphène technique (90%): 3 RM. le kg.

Son oxydation a été réalisée par un très grand nombre de modes différents: deux cependant ne semblent pas avoir encore été essayés:

1. L'oxydation catalytique en phase dissoute par l'oxygène sous pression.
2. L'oxydation électrolytique.

Nous nous proposons d'étudier systématiquement le premier des deux procédés ci-dessus, qui, pour d'autres hydrocarbures (anthracène et naphthalène en particulier) a fait l'objet de diverses publications et brevets:

- Brevets: 1. Badische Anilin und Soda Fabrik (Ludwigshafen). (22)¹.
2. Griesheim Elektron (Francfort s/M.). (23).
 3. Meister, Lucius und Brüning (Höchst). (24).
 4. Worms AG. (Francfort s/M.). (26).
 5. I.G. Farbenindustrie (Francfort s/M.).(27).

Article: Hans Schrader. (25).

BIBLIOGRAPHIE

M. Berthelot (1), en 1867, a découvert l'acénaphène dans les « huiles à anthracène » de la distillation du goudron de houille. Il détermina la composition élémentaire de ce carbure et en réalisa la première synthèse par condensation pyrogénée de l'éthylène et du naphthalène.

C. Graebe (2), en 1872, a donné la formule actuelle $C_{12}H_{10}$. Il étudia ultérieurement un très grand nombre de dérivés de l'acénaphène, sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Quinze années plus tard, F. Quincke (3) confirmait les déterminations de Graebe.

Il faut attendre encore 27 ans pour que la Gesellschaft für Teerverwertung (4) mette au point une méthode indus-

¹ Pour les renvois bibliographiques, cf. l'Index bibliographique à la fin de cet article.

trielle d'extraction de l'acénaphène du goudron. Le procédé breveté consiste à fractionner les « huiles à anthracène » passant entre 260° et 290° à la distillation, et à purifier le produit brut obtenu dans l'alcool ou le benzène.

De leur côté, les Américains préconisent la purification par traitement à l'acide sulfurique et à la soude caustique, laquelle fait l'objet de brevets de la Barrett C^o (5).

Berthelot (1) n'a pas abordé l'oxydation de l'acénaphène, qui a été étudiée en premier par A. Behr et W. A. van Dorp (6). Ces deux chimistes préparent alors l'acide naphthalique¹ par oxydation au moyen du bichromate de potassium.

Quelques années après, en 1887, E. Bamberger et M. Philip (7) publient un travail sur la constitution de l'acénaphène et de l'acide naphthalique.

1. *Oxydation chromique.*

C. Graebe (8), ayant obtenu l'acénaphènequinone, se livra avec E. Gfeller (9) à des essais méthodiques sur l'oxydation de l'acénaphène en solution acétique, par le bichromate de potassium ou de sodium. Des deux agents oxydants, c'est le bichromate de sodium qui donne les meilleurs résultats (oxydation quasi quantitative).

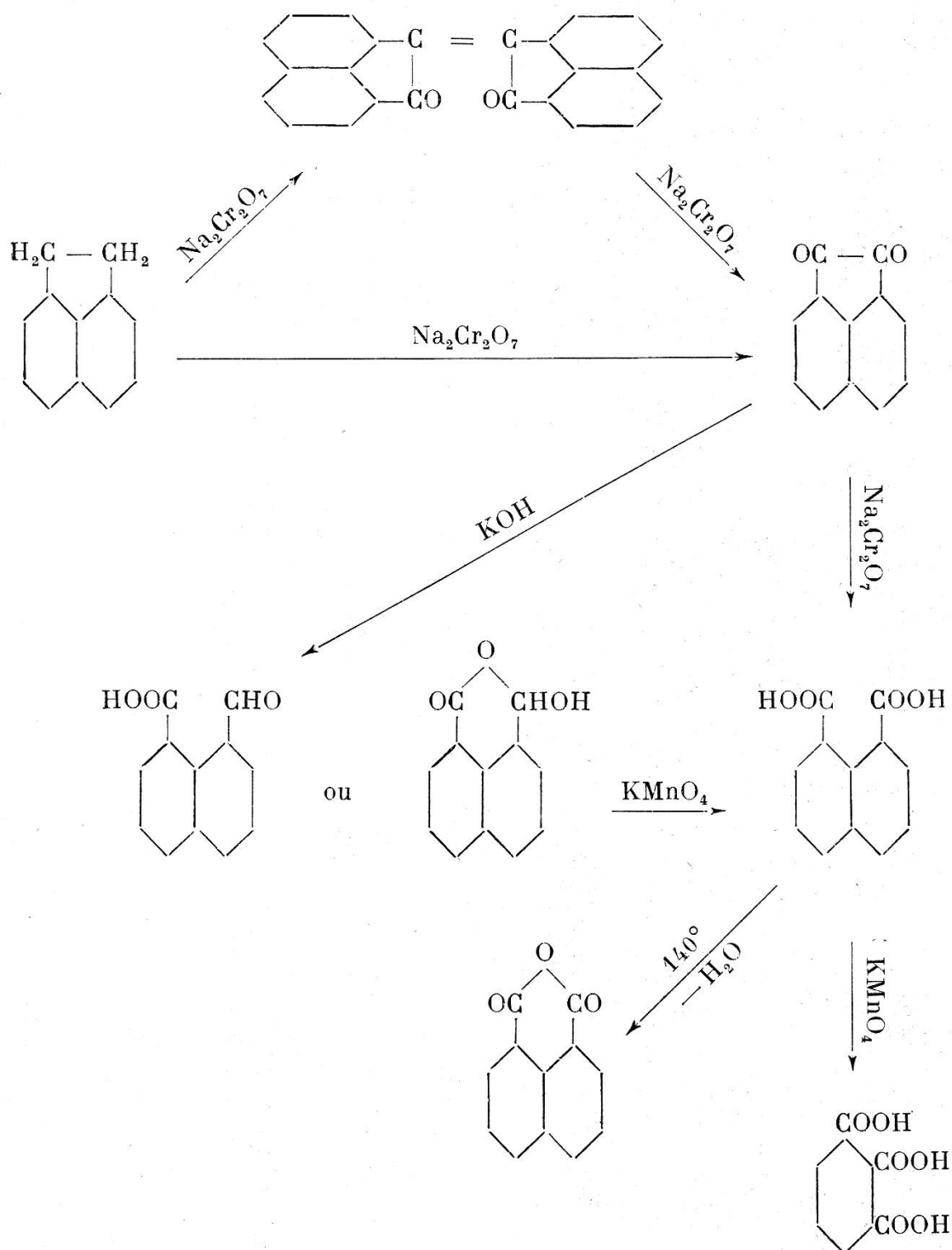
Ils établissent un procédé de séparation des divers produits de réaction, dont ils déterminent la constitution. Ce splendide travail est une mise au point complète de l'oxydation chromique de l'acénaphène.

2. *Oxydation permanganique.*

Graebe, avec M. Leonhardt (10), complète son étude précédente par des recherches sur l'acide hémimellique préparé par oxydation permanganique de l'acide naphthalique.

Nous avons résumé les résultats obtenus par Graebe, Gfeller et Leonhardt dans le schéma suivant:

¹ Pour les formules, cf. le tableau p. 247.



Le sujet étant en quelque sorte épuisé, aucune recherche n'a été faite depuis dans cette direction.

Quelques travaux analogues ont été exécutés sur certains dérivés oxydés de l'acénaphène.

Nous ne les citerons ici qu'à titre documentaire, car ils ne présentent pas d'intérêt direct pour nos recherches.

M. Blumenthal (11) a fait en 1874 une étude sur l'acénaphylène, en même temps que Behr et van Dorp (12). R. Marquis (13), dans un travail beaucoup plus récent (1926), s'est occupé de l'acénaphénol.

3. *Oxydation en phase gazeuse.*

C'est en 1904, et à Genève, que fut fait le premier travail sur l'oxydation, en phase gazeuse, d'hydrocarbures tels que l'anthracène. L'auteur de ces recherches, J. Walter (14), n'emploie pas de catalyseur, de même que M. Dennstedt et F. Hassler (15).

L'introduction d'une masse de contact, réalisée ultérieurement, constitue un très grand progrès au point de vue amélioration des rendements; de nombreux brevets ont été déposés à ce sujet.

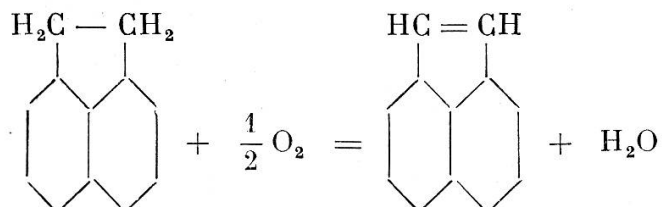
Les vapeurs d'hydrocarbures, entraînées par un courant d'oxygène (ou de gaz contenant de l'oxygène, l'air, par exemple) passent sur un catalyseur maintenu à une température qui, suivant la nature de ce dernier, et celle des produits d'oxydation à obtenir, varie entre 200° et 550°.

Les catalyseurs les plus variés ont été indiqués: la plupart des métaux lourds, sous forme de leurs oxydes ou de leurs sels, ont été préconisés, ainsi que l'acide nitrique et les oxydes d'azote (nitrite de sodium).

Au total, nous avons relevé une cinquantaine de brevets qui ont été pris par les firmes telles que: Grünau, Landshoff et Meyer AG.; Meister, Lucius et Brüning; A. Wohl; Badische Anilin und Soda Fabrik; Barrett C^o et Selden C^o.

Dans le cas de l'acénaphène, les recherches ont débuté plus tard (1920) que pour l'anthracène (1904). Toutefois signalons que Blumenthal (11), Behr et van Dorp (12), en 1874, ont réalisé

l'oxydation de l'acénaphtène en vapeur, par l'oxyde de plomb (PbO); les auteurs obtenaient l'acénaphtylène:



L'oxydation catalytique de l'acénaphtène en phase gazeuse 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, qui sont, dans le fond, la répétition des brevets se rapportant à l'oxydation des hydrocarbures en général, et plus spécialement à celle de l'anthracène et du naphthalène.

J. Weiss et C. Down (16), de la Barrett Co, prennent un premier brevet en 1922 sur l'emploi du pentoxyde de vanadium comme catalyseur d'oxydation: dans ces conditions, l'acénaphtène est transformé en acide ou anhydride maléique.

En 1924, G. Bailey et A. Craver (17), de la Barrett Co aussi, préconisent des catalyseurs tels que les oxydes de Fe, Ni et Co: ils obtiennent tous les dérivés acénaphténiques préparés jadis par oxydation chromique et permanganique, et en plus les acides et anhydrides phtaliques et maléiques.

En 1926-1927, l'I.G. Farbenindustrie (18) s'occupe de supports de catalyseur (V) et des conditions optima pour l'obtention de l'anhydride naphthalique.

Peu après, H. Lewis, de la National Aniline and Chemical Co (19), prend un brevet où il indique le bioxyde de manganèse comme permettant une oxydation modérée (acénaphtylène et acide naphthalique).

Enfin, A. O. Jaeger et ses collaborateurs (20-21), de la Selden Co, appliquent à l'acénaphtène les nombreux procédés déjà brevetés pour les oxydations de l'anhydride sulfureux et des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Ils ont étudié l'action catalytique de la plupart des métaux, pris sous forme de leurs oxydes, de leurs sels ou de complexes. Les métaux

les plus actifs sont ceux des 5^{me} et 6^{me} groupes du système périodique des éléments. Ces catalyseurs, préparés sur des supports inertes ou sous forme de zéolithes, permettent d'obtenir tous les stades de l'oxydation de l'acénaphène.

La température exerce une grande influence sur les produits soumis à la catalyse et sur les rendements. Les indications que l'on peut tirer de la bibliographie sont très vagues; la température de réaction est comprise entre 200° et 550°.

4. *Oxydation électrolytique.*

L'oxydation électrolytique de l'anthracène, en présence de catalyseur, fait l'objet de quelques brevets. Mais il ne semble pas que cette méthode ait eu beaucoup de succès, à en juger par le nombre très restreint des publications qui s'y rapportent (brevets de la firme Meister, Lucius und Brüning et de C. Thatcher).

L'oxydation électrolytique de l'acénaphène est encore à étudier systématiquement, rien n'ayant été publié à notre connaissance.

5. *Oxydation catalytique en phase dissoute par l'oxygène sous pression.*

Ce procédé d'oxydation n'a pas encore été appliqué à l'acénaphène, et c'est précisément son étude que nous avons entreprise.

Dans le cas de l'anthracène, l'oxydation en phase dissoute par l'oxygène sous pression a fait l'objet de plusieurs publications de caractère industriel.

Nous avons pris les données relatives à l'anthracène comme base, aussi bien théorique que pratique, de nos expériences. Il nous est donc indispensable de faire une bibliographie détaillée de ce procédé.

Le premier travail a été exécuté par la Badische Anilin und Soda Fabrik (22) en 1909, et le brevet qui en est résulté a paru en 1914. Le procédé consiste à mettre l'anthracène en solution ou en suspension et à l'oxyder au moyen des oxydes d'azote.

Pour une molécule d'anthracène il faut trois atomes d'oxygène, ce qui équivaut à environ trois volumes d'oxydes d'azote.

En 1915, la Griesheim Elektron (23), dans une série de quatre brevets, introduit l'acide nitrique comme oxydant, en présence de mercure pour éviter la formation de nitro-dérivés; on peut aussi employer directement le nitrate de mercure. Le nitrobenzène et le chlorobenzène sont indiqués comme dissolvants.

En réalité, il ne s'agit pas là d'oxydation par l'oxygène, car l'oxydant est dans ce cas l'acide nitrique; l'intérêt de ce procédé réside, pour nous, dans l'emploi de dissolvants chlorés et dans le fait que l'acide nitrique ne nitre pas l'anthracène, mais l'oxyde et cela grâce à la présence du mercure.

A un an de distance, la firme Meister, Lucius und Brüning (24) 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. Schrader (25) dans un article publié en 1921 dans les *Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle*. L'anthracène en suspension dans une solution alcaline est soumis, à une température de 250°, à l'action de l'air comprimé sous forte pression.

Mais c'est la Worms A.G. (26) qui s'est le plus préoccupée de ces oxydations; elle a pris quatre brevets en Allemagne et dix-huit brevets correspondants dans de nombreux pays.

En voici le résumé: l'anthracène est dissous soit dans l'acide ou anhydride acétique, soit dans l'acide ou 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 catalyseur. Ces oxydes d'azote sont fournis aux dépens de nitrite de sodium, d'acide nitrique fumant ou de nitrate de cobalt.

Dans le cas de l'acide nitrique, il faut ajouter de l'acétate de sodium pour fixer le groupe — NO₂, qui autrement nitrerait le produit. La seule température indiquée est 80-90°.

Il est recommandé d'introduire dans le mélange réactionnel des substances capables de fixer l'eau, l'anhydride acétique ou propionique, par exemple.

Très récemment (1930) l'I. G. Farbenindustrie (27) a pris deux brevets d'oxydation en autoclave à 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) ont été essayés; en voici la liste: oxydes et hydroxydes de U, Cr, Cu, V, Ce, Co, Ni, Fe, Os, Zn et Mn.

Le tableau suivant permettra de faire des comparaisons entre les différents procédés d'oxydation, soit pour l'anthracène, soit pour l'acénaphène.

Procédé d'oxydation	Anthracène	Acénaphène
	Rendements en %	
	Anthraquinone	Acide naphthalique
1. Oxydation chromique	90 (Fierz)	95-100 (8)
2. Oxydation permanganique	Pas pratiquée	Pas d'indication
3. Oxydation en phase vapeur.	81 (28)	Pas d'indication
4. Oxydation électrolytique	80 (29)	Pas étudié
5. Oxydation en phase dissoute par l'oxygène sous pression .	91 (23 et 26)	24 ¹

PARTIE EXPÉRIMENTALE

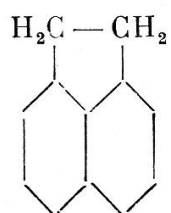
ÉTUDE DES PRODUITS D'OXYDATION.

I. Préparation des produits d'oxydation.

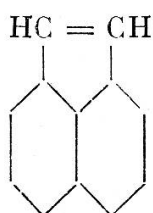
Avant d'entreprendre nos recherches, il était indispensable de préparer, pour les connaître et les étudier, les dérivés de l'acénaphène susceptibles de se former au cours de nos expériences.

¹ Pour ce résultat de nos recherches, cf. tableau XVIII, n° 130.

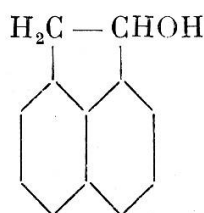
PRINCIPAUX PRODUITS D'OXYDATION DE L'ACÉNAPHTÈNE.



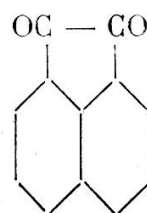
Acénaphène



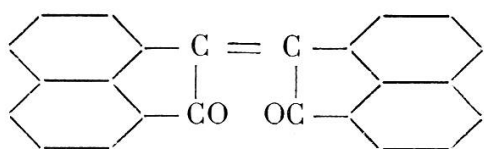
Acénaphylène



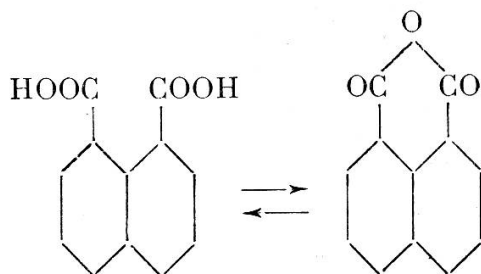
Acénaphtéol



Acénaphténequinone

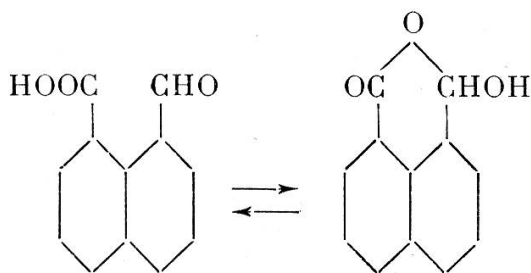


Biacénaphtylidènedione
(Biacénone)



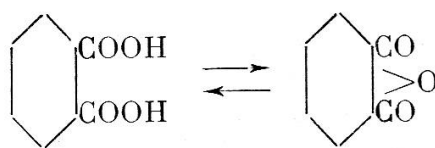
Acide
naphtalique

Anhydride
naphtalique



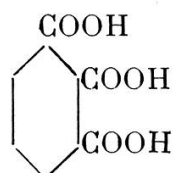
Acide-aldéhyde
naphtalique

Oxynaphtalide

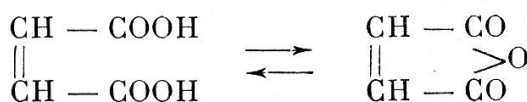


Acide
phtalique

Anhydride
phtalique



Acide
hémimellique



Acide
maléique

Anhydride
maléique

Dans ce but nous avons fait une série d'oxydations chromiques de l'acénaphène en solution acétique, en suivant la méthode de Graebe (8); voici le procédé:

25 gr d'acénaphène,
300 cm³ d'acide acétique glacial;

chauffer à 80°, puis ajouter, en agitant constamment, 170-175 gr de bichromate de sodium. Porter ensuite à l'ébullition pendant une heure. On obtient la biacénaphtylidènedione (biacénone), l'acénaphènequinone, l'acide et l'anhydride naphthalique, que l'on sépare de la façon suivante:

La solution acétique qui, après l'oxydation, contient l'ion Cr⁺⁺⁺ et les dérivés acénaphéniques, est additionnée d'une grande quantité d'eau (un litre environ). Tous les sels inorganiques restent en solution, tandis que les corps organiques précipitent. Après filtration de la partie organique on procède aux extractions:

a) Extraction de l'acide naphthalique par une solution de carbonate de sodium à 10%, et à ébullition. L'acide insoluble dans l'eau, est précipité de son sel sodique par l'acide chlorhydrique;

b) Extraction de l'acénaphènequinone par une solution à 40% de bisulfite de sodium, à ébullition aussi. Le composé bisulfitique est ensuite décomposé par l'acide sulfurique;

c) Il reste, après ces deux extractions, la biacénone et l'acénaphène non oxydé. L'acénaphène est éliminé par sublimation à une température dépassant de peu 100°.

Nous avons eu l'occasion d'exécuter de nombreuses fois toutes ces opérations, ce qui nous a permis de faire quelques constatations, soit sur la méthode d'oxydation, soit sur la séparation des trois dérivés obtenus.

II. *Remarques relatives à la méthode d'oxydation.*

L'acénaphène est, à peu de chose près, consommé en totalité; l'hydrocarbure non attaqué subsiste en de très faibles propor-

tions ne dépassant guère 1%. On ne constate que fort peu de résinification, même dans les cas d'oxydation énergique.

Les quantités respectives des trois dérivés oxygénés varient considérablement avec la façon dont est conduite l'opération. Si l'on fait l'oxydation en solution acétique concentrée (20% d'acénaphène) ce qui est à peu près la saturation à 110°, il se forme de la biacénone en proportions prépondérantes et cela pour la raison suivante: la biacénone est le premier stade de l'oxydation chromique, qui est trop énergique pour que l'acénaphénylène puisse se former. Cette biacénone n'a qu'une solubilité assez faible dans l'acide acétique, même bouillant, et précipitera au bout de peu de temps si la solution est concentrée, lors même de l'introduction de l'agent oxydant. Elle se trouve donc être soustraite aux réactions ultérieures, et ne peut pas être oxydée plus profondément, ce qui explique que l'on en trouve de fortes proportions à la fin de l'opération.

Si l'on opère exactement dans les mêmes conditions que celles indiquées par Graebe, la concentration de l'acénaphène étant plus faible, la biacénone restera en très grande partie en solution, continuera à prendre part à la réaction et s'oxydera en quinone ou en acide naphthalique si la quantité d'oxydant est suffisante.

Nous pouvons donc dire, à la suite de Graebe que, en faisant varier les concentrations de l'acénaphène, on peut faire varier, dans de larges limites, les proportions des trois dérivés oxygénés formés.

III. *Remarques relatives à la séparation des produits d'oxydation.*

La séparation des produits d'oxydation par voie physique, si elle était possible, serait la plus simple. Mais il faut renoncer à ce mode de faire: en effet, les solubilités des trois corps en question sont toujours du même ordre de grandeur, quel que soit le dissolvant employé. La distillation, même sous pression réduite, n'est guère praticable non plus, les points d'ébullition étant très élevés.

La méthode physique réalisable est la sublimation fractionnée dans le vide poussé; mais ce procédé exige un temps beaucoup

trop considérable dans le cas d'analyses (techniques surtout) très nombreuses à exécuter.

La méthode chimique de Graebe est certainement la plus pratique, bien que dans le cas où les produits d'oxydation sont mélangés à de fortes proportions d'acénaphène (80-90%) elle présente de sérieuses difficultés, d'ordre expérimental uniquement, il est vrai.

Il est nécessaire de répéter plusieurs fois les extractions soit au carbonate de sodium, soit au bisulfite de sodium pour arriver à une séparation quantitative des produits.

L'acide naphthalique ne peut s'obtenir pur qu'à condition d'être dissous et reprécipité plusieurs fois de suite. De brun, il passe au blanc, et le point de fusion de l'anhydride s'élève à sa valeur correcte (266°).

Quant à la quinone, il est impossible de l'extraire totalement de la biacénone par le bisulfite de sodium. Nous avons obtenu une séparation quantitative de ces deux corps par sublimation dans le vide, 1/50^{me} de mm de Hg, à 250°. La quinone donne alors des feuillets jaune d'or brillants (PF. 261°) et la biacénone des aiguilles rouge-orangé (PF. 295°).

Disons d'emblée que lors de nos oxydations catalytiques, il ne se formait pas de biacénone et que le problème analytique était simplifié.

IV. Description des principaux produits d'oxydation.

1. Acénaphène. $C_{12}H_{10}$.

Aiguilles incolores. PF. 93°,5 (Graebe). PE. 279° (Graebe).

On observe une forte sublimation dès 120° environ.

L'acénaphène qui a servi à nos expériences provenait de la Gesellschaft für Teerverwertung, à Duisburg-Meiderich. Il était d'une très grande pureté (PF. 93°).

2. Biacénaphthylidènedione (biacénone). $C_{24}H_{12}O_2$.

Poudre amorphe rouge brique, ou cristaux en aiguilles rouge-orangé, obtenus par sublimation.

PF. 295° (Graebe). Forte sublimation dès 200°.

Par oxydation chromique, en solution acétique, elle se transforme intégralement en acénaphènequinone.

3. Acénaphtènequinone. $C_{12}H_6O_2$.

Poudre amorphe jaunâtre, cristaux en feuillets jaune d'or.
PF. 261° (Graebe).

4. Acide naphthalique. $C_{12}H_8O_4$.

Cristaux soyeux incolores ou jaunes très clairs.
PF. 150-160°, mais il y a déjà perte d'eau à 140° et anhydrisation (Behr et van Dorp).

5. Anhydride naphthalique. $C_{12}H_6O_3$.

PF. 266° (Graebe et Gfeller).

L'acide naphthalique est soluble dans l'acide chlorhydrique à 15%, bouillant.

MÉTHODE DE TRAVAIL.

I. *Appareillage.*

a) Oxydations à la pression atmosphérique.

Ballon en verre pyrex à trois tubulures avec réfrigérant à reflux.
Agitateur mécanique.
Bain d'huile chauffé au gaz.
Barbottage d'oxygène.

b) Oxydations sous pression.

Ces opérations ont été faites dans trois autoclaves différents:

1. Autoclave rotatif de Fierz. A_1 , de 650 cm³ de contenance, chauffé au gaz.

Nous avons rapidement abandonné cet appareil pour deux raisons: sa trop grande contenance et son chauffage au gaz, très irrégulier, amenant des surchauffes locales.

2. Autoclave pour basses pressions (1-60 kg/cm²). A₂.

Matière: Acier doux et gaine de verre pyrex à l'intérieur.

Joint de fermeture: Plomb.

Agitation: Autoclave monté sur secoueuse mécanique.

Chauffage: Electrique.

Manomètre: 200 kg/cm².

Mesure de la température: Thermomètre entre l'enroulement de chauffage et l'autoclave.

Ecart de température entre l'extérieur et l'intérieur: 50°.

Pression tolérée: 100 kg/cm².

Contenance: 250 cm³.

3. Autoclave pour pressions élevées. A₃.

Matière: Acier doux et gaine de verre pyrex à l'intérieur.

Joint de fermeture: Cuivre.

Agitation: Autoclave monté sur secoueuse mécanique.

Chauffage: Electrique.

Manomètre: 200 kg/cm².

Mesure de la température: Thermomètre entre l'enroulement de chauffage et l'autoclave.

Ecart de température entre l'extérieur et l'intérieur: 50°.

Pression tolérée: 300 kg/cm² à 300°¹.

Contenance: 18 cm³.

Cet autoclave a été construit selon nos indications dans les laboratoires de chimie technique de l'Université de Genève, dans le but de faire une série d'expériences à hautes températures et hautes pressions.

Comme nous nous proposons de dépasser 300° nous avons remplacé les joints en plomb inutilisables par des joints en cuivre.

Pour ces hautes pressions il fallait un appareil très résistant, car nous prévoyions de fortes et brusques élévations de pression, voire même des explosions. Par raison d'économie, nous avons utilisé un manomètre de détendeur (200 kg/cm²) qui pouvait être, le cas échéant, sacrifié sans trop de frais.

II. Conditions d'expériences.

Certaines conditions d'expériences sont restées les mêmes au cours de nos recherches; c'est le cas de la quantité d'acénaphène

¹ Pression atteinte au cours d'une expérience.

ou de dissolvant, de la pression et de la quantité d'oxygène et encore de la durée de l'opération.

Par contre des conditions telles que la température, la pression, la nature du catalyseur et du dissolvant étaient essentiellement variables.

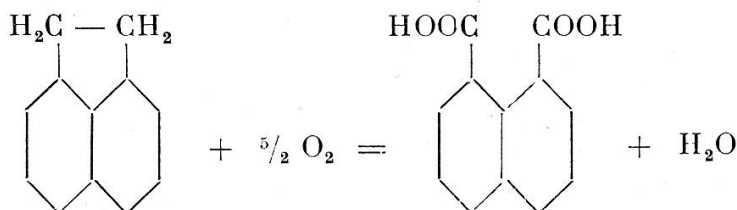
Nous indiquerons brièvement les conditions restées constantes au cours d'une série d'oxydations.

1. Autoclave rotatif de Fierz. A₁.

Quantité d'acénaphthène.	20 gr
Quantité de dissolvant	—
Quantité d'oxygène.	5,2 l
Pression initiale d'oxygène	8 kg/cm ²
Durée de l'expérience.	6 h.

Nous entendons par durée de l'expérience, non la durée totale de l'opération, mais le temps pendant lequel ont été maintenues la température et la pression étudiées.

La quantité d'oxygène introduite dans l'autoclave est de 30% inférieure à celle qu'exigent les 20 gr d'acénaphthène pour s'oxyder intégralement en acide naphtalique. Nous avons en effet la réaction:



Donc, pour 1 molgr d'acénaphthène la réaction d'oxydation nécessite 5/2 molgr d'oxygène, soit 56 l. Comme nous travaillons avec 1/8 molgr (P.M. = 154) nous devrions fournir 7 l d'oxygène pour réaliser la réaction considérée; or, nous ne disposons que de 5,2 l, ce qui représente bien le 70% de la quantité théorique d'oxygène.

2. Autoclave pour basses pressions. A₂.

Quantité d'acénaphthène.	10 gr
Quantité de dissolvant	100 cm ³
Quantité d'oxygène.	1200 cm ³

ou

Quantité d'acénaphène.	5	gr
Quantité de dissolvant	50	cm ³
Quantité d'oxygène.	1600	cm ³

et

Pression initiale d'oxygène	8	kg/cm ²
Durée de l'expérience.	1	ou 6 h.

Dans le cas de nos expériences faites sur 10 gr d'hydrocarbure et 100 cm³ de dissolvant, la quantité d'oxygène n'est que le $\frac{1}{3}$ de la quantité nécessaire pour transformer tout l'acénaphène en acide naphthalique.

Nous avons, dans la suite, diminué de moitié la quantité d'acénaphène et de dissolvant pour augmenter la concentration de l'oxygène par rapport à l'hydrocarbure; nous sommes arrivé alors à introduire dans l'autoclave 1600 cm³ d'oxygène au lieu de 1870 cm³, quantité exigée par le calcul.

3. Autoclave pour pressions élevées. A₃.

Nous avons fait dans cet appareil quelques expériences dans des conditions essentiellement variables que nous indiquerons au cours de l'exposé de nos résultats. Nous ne donnerons ici que les quantités suivantes:

Acénaphène.	1	gr
Dissolvant.	4	cm ³
Oxygène	150	cm ³
Pression initiale d'oxygène	15	kg/cm ²

III. Méthodes analytiques.

Au début de nos recherches, nous avons suivi la méthode d'analyse de Graebe et Gfeller (9). Mais nous avons rencontré de grandes difficultés d'ordre pratique lors de son application à nos analyses. L'origine de ces difficultés se trouve dans la grande quantité d'acénaphène mélangé aux produits d'oxydation. Nous avons été amené à procéder d'une façon spéciale que nous exposons ici:

Après les opérations d'oxydation nous avons toujours retrouvé, dans le cas d'oxydations sans dissolvant, une masse

goudronneuse, et même parfois carbonisée, soufflée et très peu dense. Dans le cas d'opérations avec dissolvant, le résidu après élimination du dissolvant est toujours de couleur très foncée ou noire, sauf si la température d'oxydation a été inférieure à 150°; dans ces conditions la résinification ne se produit que peu et l'acénaphène reste incolore.

Avant de procéder aux extractions, il faut éliminer les dissolvants organiques.

La solution acétique est étendue de dix fois son volume d'eau; les corps organiques insolubles dans l'eau précipitent et sont filtrés.

Les dissolvants tels que le chlorobenzène et l'orthodichlorobenzène, etc. sont distillés au vide ou à la pression atmosphérique.

L'acénaphène non attaqué et les résines subsistent dans des proportions variant de 75 à 95%, et les produits d'oxydation sont en très faibles quantités (5 à 25%).

L'extraction de la quinone au bisulfite de sodium se fait sans difficultés. Il n'en est pas de même de l'extraction de l'acide. En effet l'acénaphène mélangé aux résines donne avec le carbonate de sodium ou la soude caustique des solutions colloïdales, qu'il est impossible de filtrer, si bien que l'on ne parvient pas à séparer l'hydrocarbure de l'acide, en solution alcaline.

Nous avons alors procédé de la façon suivante:

Le mélange des produits d'oxydation est traité par une solution de carbonate de sodium ou de soude caustique, à ébullition, en vue d'extraire l'acide naphthalique des résines. La solution alcaline bouillante est ensuite nettement acidifiée par son volume d'acide chlorhydrique concentré. L'acénaphène colloïdal précipite en une masse spongieuse, tandis qu'après quelques minutes d'ébullition la liqueur devient parfaitement claire du fait de la dissolution de l'acide naphthalique dans l'acide chlorhydrique à 15%, à ébullition. On filtre rapidement à la trompe la solution bouillante et l'acide naphthalique précipite par refroidissement du filtrat.

Il est nécessaire de répéter de nombreuses fois (10-12) ce traitement au carbonate de sodium et à l'acide chlorhydrique

pour extraire tout l'acide naphthalique de la masse résineuse de l'acénaphène, et pour le faire passer en solution dans l'acide bouillant.

L'extraction de la quinone se fait ensuite selon la méthode de Graebe et Gfeller.

IV. *Calcul des rendements.*

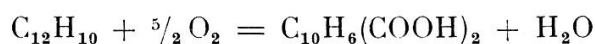
Ce qui nous importait, c'était de savoir quels dérivés d'oxydation se formaient: nous avons déterminé la quinone et l'acide naphthalique.

Nous avons encore étudié la variation des rendements d'oxydation. Ces rendements ont été calculés sur la quantité d'acénaphène introduite dans la réaction. Les produits d'oxydation ont été estimés, pour simplifier, en acide naphthalique, qui d'ailleurs se produit en quantités prépondérantes.

Pour déterminer l'action exacte de l'oxygène comme oxydant, il faut tenir compte de l'action particulière du catalyseur. En effet un certain nombre des catalyseurs que nous avons employés ont des propriétés oxydantes et nous devons donc voir quel rôle elles jouent dans nos expériences.

Nous allons montrer, dans quelques exemples, que nos catalyseurs, employés dans la proportion de 1% de la quantité d'acénaphène, ne peuvent pas, par leur action oxydante, avoir une influence sensible sur les rendements.

L'acénaphène s'oxyde en acide naphthalique selon l'équation:



Il faudra donc, pour 154 gr d'acénaphène, 56 l d'oxygène.

Prenons le cas de nos expériences faites sur $\frac{1}{15}$ molgr, soit 10 gr.

Il faudra 3,7 l O_2 pour la transformation intégrale en acide naphthalique, et 37 cm^3 O_2 correspondront à 1% d'oxydation.

Examinons quelques catalyseurs:

a) KMnO_4 . (P.M. 158).

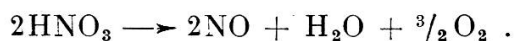
Nous admettons la réduction maximum.

2 molgr fournissent $\frac{5}{2}$ O_2 , soit 56 l. Comme nous employons

1% de catalyseur, soit 0,1 gr, nous introduisons 56000/3160 cm³ O₂, soit 17 cm³. Ces 17 cm³ pourraient amener la formation de 0,5% d'acide naphthalique.

b) HNO₃. (P.M. 63).

L'équation de décomposition thermique de cet acide est:



Nous avons donc à disposition, pour 2 molgr, 35,5 l O₂. Ce catalyseur fournira 35500/1260 cm³, soit 27 cm³ O₂ qui correspondront à une oxydation de 0,75%.

c) V₂O₅. (P.M. 182).

L'équation V₂O₅ ⇌ V₂O₃ nous montre que ce corps donne en se réduisant 1 molgr O₂, soit 22,4 l. Le catalyseur amènera donc 22400/1820 cm³ O₂, soit 12,5 cm³ qui ne pourraient augmenter le rendement d'oxydation que de 0,33%.

Des catalyseurs tels que TiO₂, ZrO₂, ThO₂ ou H₂K₂Sb₂O₇ ne peuvent pas, dans les conditions de nos expériences, avoir d'action oxydante.

(à suivre)