

SÉRIE A.
N° D'ORDRE :
50

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Louis MARTINEAU

Ancien Elève de l'Ecole Normale Supérieure

Agrégé de l'Université

Professeur au Lycée Faidherbe (Lille)

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CATALYSE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14/15 Février 1936 devant la Commission d'examen

Président : M. PARISELLE,

Examineurs } MM. LAMBREY,
PREVOST,

Imprimerie G. SAUTAI
46, Rue Gauthier-de-Châtillon, 46
LILLE

—
1936

SÉRIE A.
N° D'ORDRE :
50

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Louis MARTINEAU

Ancien Elève de l'École Normale Supérieure
Agrégé de l'Université

Professeur au Lycée Faidherbe (Lille)

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CATALYSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9/ Février 1936 devant la Commission d'examen

Président : M. PARISELLE,

Examineurs } MM. LAMBREY.
PREVOST,

Imprimerie G. SAUTAI
46, Rue Gauthier-de-Châtillon, 46
LILLE

—
1936

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. MAIGE, Botanique générale et appliquée

Assesseur : M. MALAQUIN, Zoologie générale et appliquée

Professeurs honoraires : MM. HALLEZ, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE,
PASCAL, PAUTHENIER, PAILLOT, BÉGHIN, CHAZY, PARISSELLE

Maitre de Conférences honoraire : M. QUINET

Professeurs :

MM. SWYNGHEDAUX, Physique et Electricité industrielles.
GAMBIER, Calcul différentiel et intégral.
BERTRAND, Paléobotanique.
LERICHE, Géologie générale et Géographie physique.
DEHORNE, Histologie comparée et Biologie maritime.
PRUVOST, Géologie et Minéralogie.
JOUNIAUX, Chimie analytique et agricole.
CHAUDRON, Chimie appliquée à l'industrie et à l'Agriculture.
FLEUBY, Physique générale.
KAMPÉ DE FÉRIET, Mécanique des Huiles.
CHAPELON, Mécanique Rationnelle et Calcul des Probabilités.
GALLISSOT, Mathématiques appliquées et astronomie.
CAU, Physique expérimentale.
LAMBREY, Radiotélégraphie.

Professeurs sans chaire :

DOLLÉ, Hydrogéologie.
DUPARQUE, Pétrographie des Roches Combustibles.

Maitres de conférences et chargés de cours :

MAZET, Mécanique.
ROUELLE, Mécanique, Physique et Electricité industrielles.
PRÉVOST, Chimie générale.
LEFEBVRE, Chimie de la Houille.
DECARRIÈRE, Chimie générale.
FRANÇOIS, Chimie générale.
HOCQUETTE, Botanique agricole.
DUTERTRE, Géologie générale et Géographie physique.
MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des fluides.

Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences : M. DONNART

Secrétaire honoraire : M. LEBRUN

A la mémoire de MON PERE,

A MA MERE

En témoignage de reconnaissance.

A MA FEMME

Dont l'affection a rendu mon travail si agréable.

A la mémoire de mes deux beaux-frères :

LUCIEN ALPHONSE BLONDEL

Astronome

disparu le 9 Septembre 1919 à La Fère-Champenoise

GEORGES CHAIGNOT

Ingénieur

mort des suites de paludisme
contracté dans les camps de représailles

Hommage très respectueux à mes Maîtres.

MONSIEUR GEORGES URBAIN, membre de l'Institut

MONSIEUR ROBERT LESPIEAU, membre de l'Institut

Je suis heureux d'exprimer ma respectueuse reconnaissance à

Monsieur le Professeur PARISELLE

pour toute la bienveillance avec laquelle il a suivi mes travaux et pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner au cours de mes recherches

Et je prie

Monsieur le Professeur CHAUDRON

de bien vouloir trouver ici l'expression déférente de ma sincère gratitude pour toute l'amabilité et l'obligeance avec lesquelles il a bien voulu m'aider chaque fois que j'ai eu recours à lui.

TABLE DES MATIÈRES

*Rappel des idées actuelles sur la catalyse
et sur l'action promotrice catalyse par les mélanges*

PREMIÈRE PARTIE

Oxydation catalytique de l'alcool éthylique en aldéhyde

| | |
|--|----|
| <i>Chapitre I.</i> — Bibliographie, Généralités, Détails expérimentaux | 9 |
| <i>Chapitre II.</i> — Catalyse par le couple Char- bon-Cuivre | 19 |
| <i>Chapitre III.</i> — Catalyse par les couples conte- nant un oxyde irréductible | 23 |
| <i>Chapitre IV.</i> — Catalyse par les systèmes ter- naires (Charbon-Thorine-Cuivre) | 29 |
| <i>Chapitre V.</i> — Etude quantitative du couple (Al ² O ³ , Cu). Application de la Formule de Freundlich | 35 |
| Conclusion | 44 |

DEUXIÈME PARTIE

Oxydation catalytique du toluène en benzaldéhyde

| | |
|---|----|
| <i>Chapitre I.</i> — Bibliographie. Généralités. Détails expérimentaux | 45 |
| <i>Chapitre II.</i> — Catalyse par l'oxyde ferrique. | 51 |
| <i>Chapitre III.</i> — Catalyse par les sels ferriques | 57 |
| <i>Chapitre IV.</i> — Catalyse par les oxydes divers | 67 |
| <i>Chapitre V.</i> — Catalyse par les métaux | 71 |

TROISIÈME PARTIE

Applications diverses vérifiant les résultats obtenus

| | |
|--|----|
| Action promotrice de la Thorine dans les catalyses où un des corps agissant contient un oxhydrile | 75 |
| Oxydation de l'o-crésol en acide salicylique . . | 76 |
| Action promotrice des radicaux acides dans les catalyses où un des corps agissant contient un noyau benzénique | 76 |
| Synthèse de l'anisol | 77 |

| | |
|---|-----|
| <i>Note I.</i> — Titrage des solutions aqueuses très étendues d'aldéhyde éthylique. Conservation de ces solutions | 81 |
| <i>Note II.</i> — Etude de la destruction catalytique par l'alumine, de la vapeur d'alcool éthylique en éthylène et eau | 89 |
| <i>Note III.</i> — Destruction pyrogénée du toluène en présence des acides et des sels | 105 |
| Résumé et Conclusion | 119 |



INTRODUCTION

Les recherches que nous exposons ont été dirigées pour trouver une systématique des actions promotrices et, plus généralement, des catalyses par les mélanges. Cette systématique se généralise, comme on le verra, pour les cas où les catalyseurs sont formés de molécules relativement compliquées.

Le présent travail comporte 3 parties :

Dans la *première partie*, nous étudions l'oxydation de l'alcool éthylique en aldéhyde, grâce à l'oxygène de l'air, en présence des catalyseurs formés par du cuivre libéré sur divers supports.

Cette étude nous conduira à une théorie simple de la catalyse par les mélanges. Un dernier chapitre donnera une vérification quantitative de cette théorie.

La *seconde partie* est l'étude de l'oxydation catalytique du toluène, par l'oxygène de l'air, en aldéhyde benzoïque.

Cette étude nous conduit à étendre la théorie précédente au cas des molécules des sels et à envisager, au

point de vue de la catalyse, les actions séparées des diverses parties de ces molécules.

Dans la *troisième partie*, nous indiquons quelques conséquences de cette théorie qui nous conduit à de nouvelles catalyses.

Comme nos recherches exigeaient l'étude de diverses questions qui n'avaient pas encore été traitées, nous nous sommes vu obligé de rejeter ces études à la fin, sous forme de notes afin de ne pas obscurcir notre travail en y ouvrant de larges parenthèses.

Ce sont :

— Titrage des solutions aqueuses d'aldéhyde éthylique très étendues et étude de leur conservation.

— Etude de la destruction catalytique, par l'alumine, de la vapeur d'alcool éthylique en éthylène et eau.

— Etude de la destruction pyrogénée du toluène par les acides et les sels.

Rappel des idées actuelles
sur
la catalyse et sur l'action promotrice.
Catalyse par les mélanges.

Dans l'étude de la catalyse, on a été conduit à séparer les actions en milieu homogène et celles en milieu hétérogène.

S'il est difficile de donner une définition rigoureuse du catalyseur, cela tient surtout à la complexité des phénomènes lorsqu'on opère en milieu liquide homogène, les solvants jouant un rôle inexplicé (1).

Comme nous ne nous occuperons que de la catalyse hétérogène, nous définirons, avec Sabatier (2), le catalyseur comme étant une substance qui, sans éprouver de transformation visible, change la vitesse des réactions.

ACTION PROMOTRICE. — Lorsqu'une catalyse ne se fait que d'une façon irrégulière ou insuffisante, on constate parfois qu'il suffit d'ajouter au catalyseur des quantités variables d'un autre corps pour favoriser son

action. Si les quantités ajoutées sont faibles, cette catalyse de second ordre constitue ce qu'on appelle l'action promotrice.

Pease et Taylor (3), qui ont réuni des exemples nombreux considèrent que cette action est très fréquente. Actuellement, d'ailleurs le nombre des exemples fournis tant par les laboratoires que par l'industrie augmente tous les jours.

On a longtemps classé les catalyses hétérogènes en deux catégories :

1° Catalyse physique où la réaction serait réalisée au contact du catalyseur grâce aux hautes pressions dues à l'adsorption (Van't Hoff).

2° La catalyse chimique, développée par Sabatier, et qui suppose une combinaison intermédiaire du catalyseur avec l'un des corps réagissant. (Ici, d'ailleurs, comme pour le cas précédent, la qualité du catalyseur est évidemment améliorée lorsqu'on augmente sa surface).

Cette distinction se fait d'après la nature de l'adsorbant et non des corps adsorbés et les explications physiques ont été réservées pour les catalyseurs ayant peu d'affinités chimiques.

Pour ce qui est de la seconde espèce de catalyse, s'il est bien certain qu'un nombre considérable de réactions sont interprétées de façon satisfaisante, il n'en existe pas moins de grosses difficultés, notamment à propos des catalyses sélectives, où la nature du

catalyseur influe sur les résultats de la réaction (Sabatier (4), Vavon (5), Paal (6)).

Langmuir (7) imagine alors que l'un des corps réagissant, adsorbé en couche monomoléculaire par le catalyseur, est maintenu à la surface de ce dernier par des forces *qui ne peuvent être différentes de l'affinité chimique*. En outre, l'adsorption se ferait, suivant les catalyseurs, en des points différents de la molécule adsorbée, « l'ensemble formant comme une grosse molécule en évolution » (*).

Ceci conduit à imaginer que les molécules adsorbées sont orientées. Leur partie activée pourra alors être soit le radical lié au support au moment où la molécule va quitter ce dernier, soit au contraire l'extrémité libre (comme le pensent Kruyt et von Duin) (8). Le catalyseur prolongeant le contact des molécules dont l'une est à peu près immobilisée permettrait la réaction.

En outre, on pourrait faire intervenir l'influence des déformations de la molécule (Reginsky) (9).

Si les forces agissantes sont de nature chimique, elles ne conduisent donc pas, néanmoins, à des composés définis et stables.

(*) Ces liaisons entre molécules ont été également envisagées pour les catalyses en milieu homogène, par Duclaux, dans la théorie des « composés d'addition ». (V. Duclaux, 2^{me} Congrès Solvay 1926, p. 630 à 645).

Pour expliquer différents phénomènes comme la variation d'activité par le recuit et la grande sensibilité aux « poisons », Taylor (10), suppose que la catalyse n'a lieu qu'en des points privilégiés du catalyseur, sur des protubérances d'atomes (dans le cas de corps simples) qui n'auraient pas toutes leurs valences satisfaites (ce qui n'empêcherait pas, d'ailleurs, la structure cristalline de la masse).

Cette théorie n'exclut pas les autres, elle n'en est qu'un correctif et d'ailleurs difficile à appliquer lorsque le catalyseur n'est pas un corps simple — elle a été critiquée et retouchée (Armstrong et Hilditch (11)) et ici encore on peut faire intervenir des déformations des molécules ou des atomes. Signalons d'ailleurs que ces déformations de molécules, ions et atomes, étudiées surtout depuis une dizaine d'années semblent jouer un rôle considérable dans la chimie des réactions.

A partir de ces théories, on a essayé d'interpréter l'action promotrice, la catalyse par les mélanges et l'empoisonnement des catalyseurs.

Dans le premier cas, on fait jouer au catalyseur et au promoteur des rôles dissymétriques :

On imagine par exemple que le promoteur supprime les molécules qui encrassent le catalyseur.

On a également imaginé que le promoteur pouvait agir sur le catalyseur soit pour en augmenter le nombre de points actifs (Kunsmann) soit pour enlever les molécules inactives (Carothers et Adams) (12).

Signalons enfin l'opinion de Hilditch (13) : « Il semble très probable que le promoteur ait pour fonction d'amener une variation de l'état général de l'adsorption à la surface du catalyseur ».

Dans le cas de la catalyse par les mélanges, nous devons indiquer les vues de Bancroft (14) où la catalyse se ferait à la surface de séparation des constituants, chacun d'eux agissant sur l'un des termes de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Mentschukine. *Zeit. Phys. Chem.*, *1*, 611 (1887).
— *Zeit. Phys. Chem.*, *6*, 41 (1890).
- (2) Sabatier. — La catalyse en chimie organique, p. 1.
- (3) Pease et Taylor. — *J. Phys. Chem.*, *24*, 241 (1920).
- (4) Sabatier. — La catalyse en chimie organique, p. 48.
- (5) Vavon. — *C. R.*, *153*, 68 (1911).
- (6) Paal. — *Ber.*, *45*, 2221 (1912).
- (7) Langmuir. — *J. Am. Chem. Soc.*, *37*, 1139 (1915).
— " " *38*, 1145-2221 (1916)
— " " *39*, 1848 (1917).
- (8) Kruyt et von Duin. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (*4*),
2, 249 (1921).
- (9) Reginsky. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, *1*, 651-
684 (1934).
- (10) Taylor. — *J. Am. Chem. Soc.*, *43*, 1273 (1921).
— " " *45*, 887-900-920 (1923).
— " " *46*, 23 (1924).
— *Transl. Faraday Soc.*, *17*, 670 (1922).
- (11) Armstrong et Hilditch. — La catalyse sur les surfa-
ces solides. 2^{me} Congrès Solvay 1926, p. 506.
- (12) Carothers et Adams. — *J. Am. Chem. Soc.*, *47*, 1047
(1925).
- (13) Hilditch. — Les procédés catalytiques en chimie ap-
pliquée, 31.
- (14) Bancroft. — *Traité de chimie colloïdale de Bogüe*,
T. I., p. 127.
-

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur l'oxydation catalytique de l'alcool éthylique en présence de divers catalyseurs

L'oxydation envisagée se fait en présence de nombreux catalyseurs.

Avec le platine, l'expérience de la « Lampe sans flamme » a été étudiée par Trillat (1) qui indique 225° comme température minima nécessaire pour qu'il y ait oxydation.

Avec le cuivre, l'action est semblable à celle du platine (Orloff) (2). L'argent (seul ou posé sur un oxyde de Samarium) donne également, entre 300° et 400°, de l'aldéhyde par oxydation catalytique (Patterson et Day) (3).

Des oxydes métalliques peuvent aussi être utilisés.

Le rôle de nombreux oxydes utilisés comme catalyseurs d'oxydation a d'ailleurs été mis en évidence par les travaux de Sabatier et Mailhe. Dans la catalyse qui nous occupe, le pentoxyde de Vanadium a été utilisé par Naumann, Moeser et Lindenbaum (4).

Lowdermilk et Day (5) ont même étudié l'action de mélanges d'oxydes (oxyde cuivrique additionné d'oxydes de Lanthane, d'Yttrium ou de Samarium) en opérant entre 420 et 680°.

De façon générale, les oxydes ne semblent agir que pour des températures élevées, de l'ordre de 300° au moins (Il faut évidemment écarter les oxydes de métaux peu électro-positifs qui sont réduits par les vapeurs d'alcool, en absence d'air).

Dans les recherches qui suivent, nous nous sommes attaché à opérer dans des conditions aussi bien définies que possible, les mêmes pour toute une série d'expériences afin de pouvoir comparer quantitativement l'oxydation de l'alcool par la catalyse de divers mélanges. Il va de soi que tous les produits utilisés (alcool éthylique, carbonate de cuivre, charbon actif, oxydes...) ont été purifiés avec le plus grand soin et cela en quantités suffisantes pour qu'un produit toujours identique à lui-même serve dans toutes les expériences.

Notre but a été :

1° De vérifier qu'avec les divers mélanges utilisés, les résultats obtenus sont réguliers et peuvent conduire à des courbes ou à des surfaces (mélanges de 3 constituants) ;

2° De montrer que certains mélanges donnent des rendements de beaucoup supérieurs à ceux fournis par chacun des constituants utilisés séparément.

3° De déduire des résultats un certain nombre de conclusions conduisant à une théorie de la catalyse par les mélanges, conforme aux idées de Baneroft (voir plus haut) et qui se généralisera plus tard.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — L'alcool utilisé ne doit pas contenir d'aldéhyde. Dans ce but, de l'alcool absolu est distillé sur de la chaux vive puis une seconde fois sur de la baryte caustique. La plus grosse partie de l'aldéhyde est éliminée dans le premier quart distillé sur la chaux. Pendant la seconde distillation, nous avons fait des essais au réactif de Schiff et nous n'avons gardé que la partie ayant passé après qu'un essai n'avait pas donné de coloration pendant 10 minutes.

La vapeur d'alcool est entraînée par un courant d'air (débarrassé de la vapeur d'eau et du gaz carbonique) passant (4 l. 75 à l'heure) dans un saturateur maintenu à température constante (généralement 45°) le mélange vient alors dans le tube à catalyse.

Celui-ci constitue le tube central d'un réfrigérant descendant en pente très légère, le manchon extérieur étant relié d'une part à un grand récipient où la pression peut varier (trompe à vide, manomètre à mercure) et d'autre part à un ballon plein d'eau, chauffé pour obtenir l'ébullition sous la pression réduite choisie.

Pour les températures allant de 100 à 120°, nous avons remplacé l'eau par l'alcool amylique.

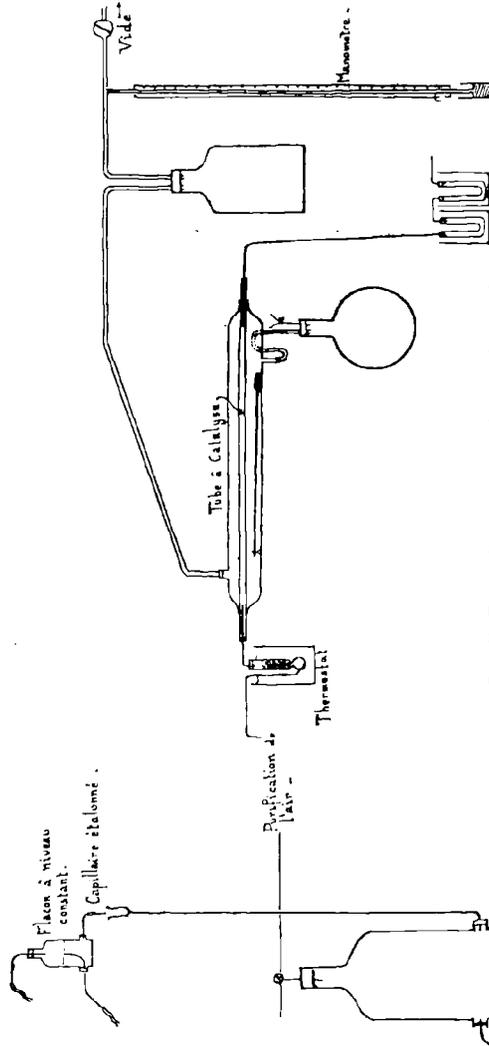
Lorsque l'ébullition se produit, le liquide chaud envahit le manchon et, entourant le tube à réaction, maintient bien constante la température qui est donnée par un thermomètre couché dans l'enveloppe. Un petit entonnoir permet de laisser pénétrer du liquide dans le ballon lorsque la quantité qui s'y trouve devient insuffisante (voir figure).

Dans les expériences qui suivront, le volume occupé par le catalyseur sera toujours le même : la hauteur de ce catalyseur étant de 30 cm lorsque le tube est tenu vertical.

Marche d'une expérience. — L'eau du ballon entrant en ébullition, la température de l'eau qui a pénétré dans le manchon se maintient constante par suite de l'arrivée continue de la vapeur.

Le saturateur, taré avant l'usage, est mis dans son bain-marie maintenu à température bien constante (marmite à grand volume d'eau, entourée de plusieurs épaisseurs d'amiante pour ralentir son refroidissement).

Le courant d'air à débit constant (flacon de Mariotte) est lancé dans l'appareil. Après un quart d'heure ou davantage, suivant les expériences, l'état de régime étant installé, l'air qui sort de l'appareil, entraînant l'alcool non oxydé et l'aldéhyde, est envoyé barboter dans des tubes en U contenant des billes de verre et de l'eau maintenue froide par de la glace



extérieure. L'aldéhyde est retenu totalement (tout au moins jusqu'à une certaine concentration) au point que le second tube, souvent, n'en contient pas, le premier tube ayant suffi pour tout absorber.

La surpression dûe à l'eau de ces tubes crée un petit arrêt dans le débit du gaz, au moment où l'on commence à recueillir l'aldéhyde, il est facile de le connaître et d'en tenir compte.

L'eau des tubes, à la fin de l'expérience, est versée dans une éprouvette graduée et on lui ajoute des eaux de lavage des tubes en U jusqu'à faire un volume convenable permettant le dosage.

Celui-ci se fait comme il est indiqué dans la note n° 1, que nous avons placée à la fin de notre travail et où nous indiquons toutes nos recherches relatives à ce sujet.

D'après la durée de passage de l'air dans l'alcool et le temps pendant lequel l'aldéhyde a été recueilli, il est facile de ramener les masses qui interviennent à une heure de marche et de calculer le rendement en alcool oxydé.

Afin de ne pas trop appauvrir, en oxygène, le mélange d'alcool et d'air qui passe sur le catalyseur, il faudra opérer dans des conditions où le rendement n'est pas trop grand. Nous avons donc abaissé les températures des expériences lorsque les catalyseurs devenaient trop actifs.

Nous avons d'abord étudié l'action catalysante des

divers produits que nous avons à utiliser, séparément : charbon actif, cuivre réduit, oxydes divers.

a) Avec le charbon actif, aucune action n'apparaît jusqu'aux températures les plus élevées utilisées, soit 120° . La sensibilité des mesures correspondant à un rendement en alcool oxydé égal à 10^{-4} .

Ici, d'ailleurs, malgré la température élevée, on aurait pu objecter que l'aldéhyde était retenu par le charbon.

Nous avons alors agité le charbon, sorti du tube, avec de l'eau, et, après filtration, l'eau n'agissait pas au réactif.

Or, dans ces conditions, l'aldéhyde quitte complètement le charbon comme nous l'avons vérifié.

b) Avec le cuivre réduit, le procédé utilisé pour sa préparation risquait d'intervenir pour modifier les résultats.

Nous avons alors fait des essais avec du cuivre réduit provenant de la réduction à 250° , par l'hydrogène, de l'oxyde cuivrique, de l'oxyde cuivreux, du carbonate, du carbonate ayant été mis en bouillie dans l'ammoniaque (Tous ces composés du cuivre ayant été, naturellement, purifiés). Enfin, nous avons libéré ce métal à froid par action du zinc pur sur une solution du sulfate.

Quelle que soit l'origine du cuivre réduit, il est impossible d'obtenir de l'aldéhyde au-dessous de 115° .

Entre 115 et 120°, des traces semblent être apparues, le réactif de Schiff indiquant environ 10^{-4} comme rendement en alcool oxydé.

c) Enfin, les oxydes utilisés n'agissent pas, conformément à tous les résultats indiqués par la littérature relative à la question qui ne signale d'action qu'aux températures élevées.

Nous avons alors cherché à réaliser la réaction à des températures très inférieures à 100° par des mélanges convenables.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Trillat. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 27, 797 (1902).
— » » 29, 35 (1903).
- (2) Orloff. — *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 39, 855-1023 (1907).
- (3) Patterson et Day. — *Ind. Engl. Chem.*, 26, 1276-1279 (1934).
- (4) Naumann, Moeser et Lindenbaum. — *Journ. prakt. Chem.*, 75, 145 (1907).
- (5) Lowdermilk et Day. — *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 3535-3545 (1930).
-

CHAPITRE II

Catalyse par les couples charbon actif-cuivre

Du charbon actif desséché ayant été soigneusement mélangé et broyé avec du cuivre réduit, le mélange n'agit pas mieux que le cuivre seul et il a fallu arriver à 120° pour obtenir un rendement de 2 à $4 \cdot 10^{-4}$ en alcool oxydé.

Au contraire, en libérant le cuivre chimiquement sur le charbon afin d'avoir contact parfait des deux corps, on obtient d'excellents résultats.

Préparation des catalyseurs. — Un mélange bien broyé est fait avec les poids convenables de charbon actif et du carbonate de cuivre pur et sec. Ce mélange, additionné d'ammoniaque donne une bouillie qui est séchée à l'étuve après 24 heures de digestion.

En calcinant légèrement la poudre obtenue, en creuset *couvert*, le charbon libère le cuivre. (Très souvent, au contact de l'air, la poudre devient incandescente alors qu'elle n'était plus que tiède lorsqu'on l'a

sortie du creuset). On obtient alors des catalyseurs extrêmement actifs (*).

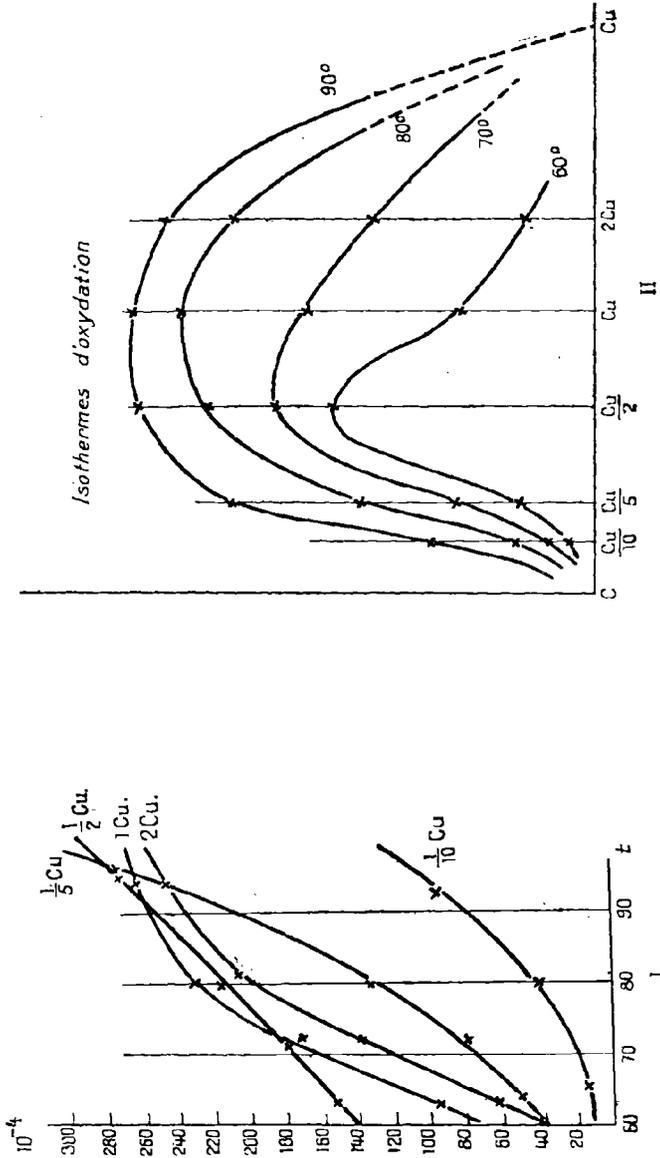
Nous avons fait varier la composition de ces mélanges ainsi que la température d'expérience et nous avons obtenu les rendements suivants donnés en 10^{-4} (fraction de l'alcool oxydé).

| | | | | | | | | | |
|-----------|---|-----|------|-----------|------------|---|-----|-----|-----------|
| 1 C, — Cu | } | 60° | 2,4 | 10^{-4} | 1 C, — Cu) | } | 65° | 16 | 10^{-4} |
| 400 | } | 81° | 10,5 | » | 10 | } | 80° | 44 | » |
| | } | 95° | 19,3 | » | | } | 95° | 96 | » |
| | | | | | | | | | |
| 1 C, — Cu | } | 64° | 54 | 10^{-4} | 1 C, — Cu | } | 63° | 154 | 10^{-4} |
| 1 | } | 72° | 82,5 | » | 1 | } | 71° | 180 | » |
| 5 | } | 80° | 134 | » | 2 | } | 80° | 215 | » |
| | } | 94° | 276 | » | | } | 94° | 250 | » |
| | | | | | | | | | |
| 1 C, 1 Cu | } | 63° | 96 | 10^{-4} | 1 C, 2 Cu | } | 63° | 63 | 10^{-4} |
| | } | 72° | 175 | » | | } | 72° | 140 | » |
| | } | 80° | 231 | » | | } | 81° | 207 | » |
| | } | 94° | 264 | » | | } | 94° | 242 | » |

Il est d'ailleurs impossible de dépasser la richesse en cuivre du dernier mélange utilisé (1 C, 2 Cu) car la réduction se fait alors brutalement, avec incandescence, les résultats devenant irréguliers.

Si nous prenons le rendement en fonction de la température pour une composition donnée, nous avons les courbes I. Celles-ci donnent les isothermes d'oxydation II où le rendement est pris en fonction de la composition du catalyseur, pour des températures comprises dans les limites utilisées et indiquées ci-dessus.

(*) Dans les pesées du charbon et du carbonate, il a été tenu compte de la quantité de charbon que la réduction doit utiliser.



CONCLUSION. — Nous venons de trouver des rendements de 250.10^{-4} à 93° alors que le simple mélange du cuivre et du charbon donnait environ 2.10^{-4} à 115° . On peut dire que, lorsque le cuivre est libéré sur le charbon, le rendement devient plus de 100 fois supérieur. Il est difficile d'admettre que l'action du charbon se limite à augmenter la surface du cuivre.

Nous sommes conduits à supposer suivant des hypothèses déjà indiquées au début de ce travail que l'adsorption par le charbon déforme et rend plus instables les molécules d'alcool. Comme l'oxydation n'a pas lieu sans la présence du cuivre, la molécule, pour être oxydée, serait donc adsorbée par le charbon ; les réactions auraient lieu à la surface de séparation charbon-cuivre.

CHAPITRE III

Action des couples contenant un oxyde irréductible

1° CUIVRE ET OXYDES.

Préparation des catalyseurs. — L'oxyde utilisé étant purifié par des lavages à l'eau et avec des eaux ammoniacales (destruction des sels basiques) est séché, broyé avec du carbonate de cuivre et le mélange est mis en bouillie assez claire avec de l'ammoniaque. Après 24 heures, cette bouillie est séchée à l'étuve et la poudre obtenue est réduite à 300° par de l'hydrogène pur (lavé au permanganate, à l'acide chromique, à la potasse).

Nous avons associé (par poids égaux), le cuivre aux oxydes indiqués par Sabatier (*) comme étant capables de détruire l'alcool vers 250°-300°. L'air a toujours le même débit que plus haut (4 l. 75 à l'heure) et le saturateur à alcool est encore à 45°.

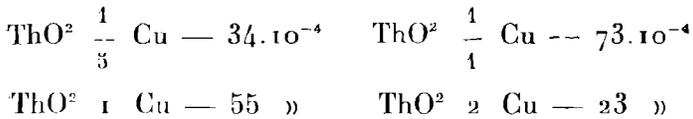
Avec une hauteur de 16 cm de catalyseur dans le

(*) Sabatier. — La catalyse en chimie organique, 274, 275.

tube tenu vertical et à 80°, nous avons obtenu les résultats suivants, pour rendements, en alcool oxydé (en 10⁻⁴) :

| | | | | |
|----------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|
| MgO/Cu | SiO ₂ /Cu | Cr ² O ₃ /Cu | Al ² O ₃ /Cu | ZnO/Cu |
| 120.10 ⁻⁴ | 100 | 50 | 65 | 50 |
| TiO ₂ /Cu | ThO ₂ /Cu | Ce ² O ₃ /Cu | ZrO ₂ /Cu | |
| 34 | 40 | 66 | 62 | |

Comme nous le verrons au chapitre suivant, nous aurons besoin des rendements à 63° de divers mélanges thorine-cuivre, en opérant comme dans le chapitre précédent. Dans ces conditions, nous avons alors trouvé les résultats suivants :

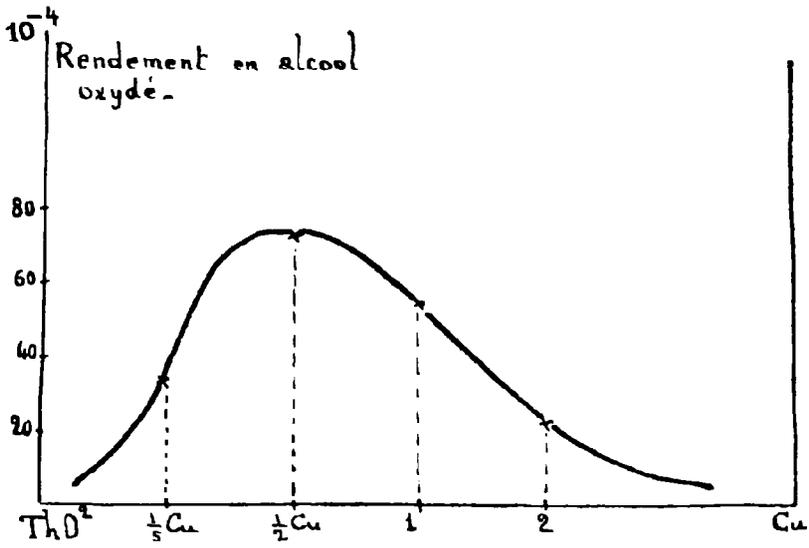


qui nous donnent la courbe ci-contre :

2° CHARBON ACTIF ET OXYDES.

Préparation du catalyseur. — Le charbon est mis en bouillie assez épaisse avec une solution de nitrate correspondant à l'oxyde (poids calculé pour obtenir une composition déterminée du catalyseur).

Cette bouillie est versée dans une eau contenant un



grand excès d'ammoniaque. Le précipité, gélatineux, est lavé, séché à l'étuve puis, après plusieurs ébullitions (les premières étant un peu ammoniacales), lavé sur filtre plusieurs fois.

L'oxydation catalytique se produit encore, mais nettement moins active que pour les couples charbon-cuivre, les conditions étant les mêmes.

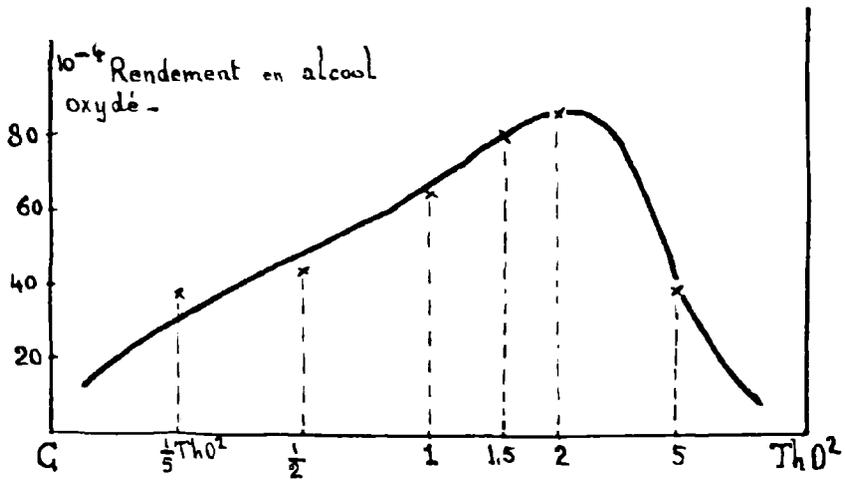
A 63°, nous avons obtenu :

avec la zircone : 1 C, 1,5 ZrO² — 42.10⁻⁴

avec la thorine, nous avons fait plusieurs mélanges :

| | | | |
|-----|--|-----|--|
| 1 C | $\frac{1}{5}$ ThO ² — 36.10 ⁻⁴ | 1 C | 1,5 ThO ² — 80.10 ⁻⁴ |
| 1 C | $\frac{1}{2}$ ThO ² — 43 » | 1 C | 2 ThO ² — 86 » |
| 1 C | 1 ThO ² — 64 » | 1 C | 5 ThO ² — 38 » |

Ce qui donne la courbe ci-contre.



CONCLUSION. — Pour les couples *cuivre-oxyde*, il est naturel d'admettre que le cuivre, jouant toujours le rôle du catalyseur d'oxydation, est aidé dans son action par un oxyde capable de scinder la molécule d'alcool aux températures supérieures à celles utilisées ici.

Ces oxydes seraient donc capables, avant de détruire la molécule, de la rendre plus fragile et par conséquent plus oxydable.

Pour les couples *charbon-oxyde*, il est difficile de faire jouer un rôle plus particulièrement oxydant à l'un qu'à l'autre des constituants.

CHAPITRE IV

Action des catalyseurs à 3 constituants

Ce qui précède laisse prévoir que l'action du couple cuivre-oxyde sera encore renforcée si on crée ce couple sur du charbon actif.

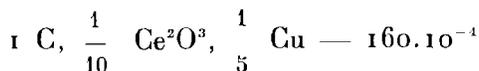
Nous avons dû opérer à une température relativement basse pour éviter de trop forts rendements — à 63°.

Les essais ont porté sur les systèmes formés de charbon, de cuivre et d'un oxyde irréductible (cérine, zircon, thorie).

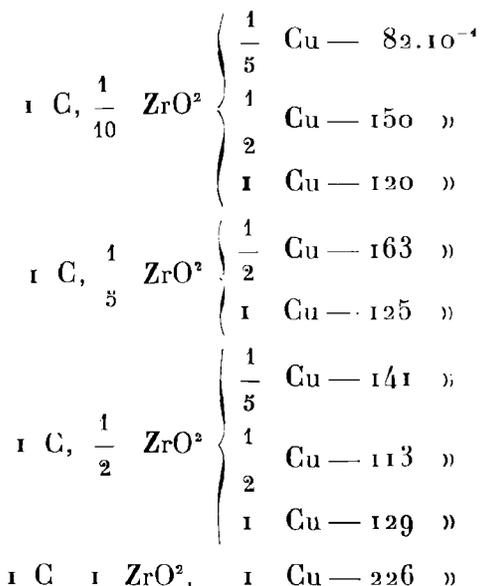
Préparation des catalyseurs. — Le charbon est d'abord imprégné de l'oxyde, comme il a été dit au chapitre précédent. Le mélange est alors traité comme au chapitre II pour l'imprégner du cuivre. Ici encore, le poids du charbon a été calculé en tenant compte de la quantité nécessaire par la réduction de l'oxyde de cuivre.

Résultats obtenus :

Avec la cérine :



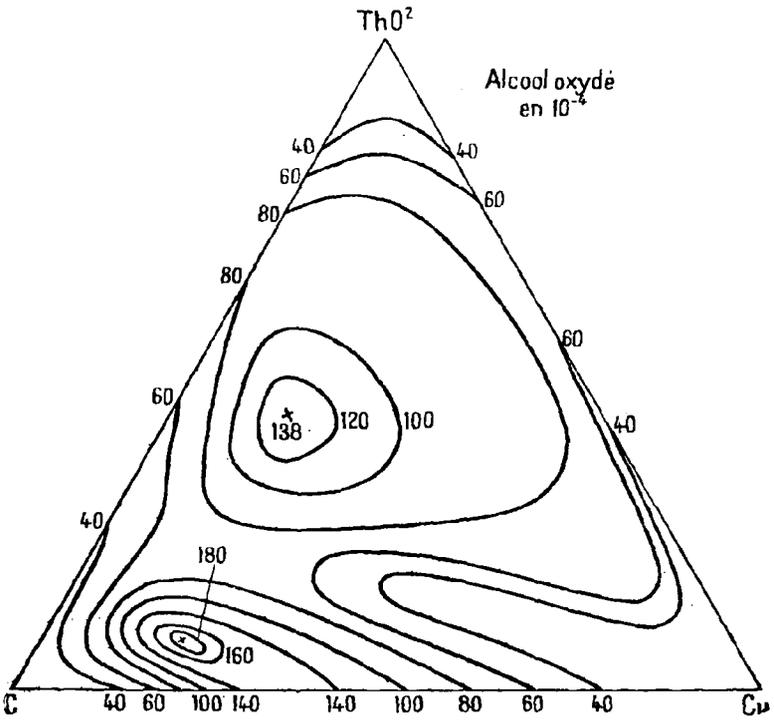
Avec la zircone :



Enfin, avec la thorine, nous avons fait de nombreuses expériences, complétées par celles que nous avons signalées avec les couples (Cu, ThO²) et (C, ThO²) au chapitre III.

Tous ces résultats, portés en coordonnées trilineaires, ont donné une représentation assez régulière, conduisant à une composition optima pour réaliser la catalyse. Cette composition n'a évidemment rien d'absolu et n'a de valeur que pour le procédé utilisé dans sa préparation.

| | | | |
|--------------------------------------|---|-------------------|---------------------|
| 1 C, $\frac{1}{20}$ ThO ² | } | $\frac{1}{10}$ Cu | 96.10 ⁻⁴ |
| | | $\frac{1}{5}$ Cu | 105 » |
| | | $\frac{1}{3}$ Cu | 100 » |
| 1 C, $\frac{1}{10}$ ThO ² | } | $\frac{1}{10}$ Cu | 84.10 ⁻⁴ |
| | | $\frac{1}{5}$ Cu | 192 » |
| | | $\frac{1}{3}$ Cu | 106 » |
| | | $\frac{1}{2}$ Cu | 96 » |
| 1 C, $\frac{1}{5}$ ThO ² | } | $\frac{1}{10}$ Cu | 71 » |
| | | $\frac{1}{5}$ Cu | 90 » |
| | | $\frac{1}{2}$ Cu | 80 » |
| 1 C, $\frac{1}{2}$ ThO ² | } | $\frac{1}{5}$ Cu | 84 » |
| | | $\frac{1}{2}$ Cu | 72 » |
| 1 C, 1 ThO ² | } | $\frac{1}{5}$ Cu | 105 » |
| | | $\frac{1}{2}$ Cu | 132 » |
| | | 1 Cu | 60 » |



La composition la plus active correspond donc sensiblement à (1 C, $\frac{1}{10}$ Tho², $\frac{1}{5}$ Cu).

Opérant alors à froid avec ce mélange, nous avons mis en évidence son activité en mettant dans un grand ballon (2 litres) un peu de ce catalyseur et 0 gr. 64 d'alcool. Après 6 semaines pendant lesquelles la température avait oscillé entre 15 et 20° environ, le dosage a indiqué l'oxydation : $210 \cdot 10^{-4}$.

CHAPITRE V

Les expériences indiquées dans les 3 chapitres précédents semblent bien montrer que, conformément aux idées de Bancroft, la catalyse par les mélanges se ferait à la surface de séparation des constituants.

Dans les exemples signalés, le cuivre rendrait l'oxygène actif alors que l'oxyde ajouté, capable de disloquer la molécule d'alcool vers 250-300° agirait déjà sur elle dès 50-60°, la rendant plus vulnérable pour l'oxydation.

Toutefois, la valeur des résultats obtenus n'est que qualitative et la comparaison des rendements donnés par divers catalyseurs ne peut donner de renseignements quantitatifs, les surfaces variant évidemment de l'un à l'autre.

Nous avons essayé d'obtenir une confirmation quantitative de cette théorie par une voie détournée, en cherchant la loi suivant laquelle un oxyde adsorbe la vapeur d'alcool *pour la détruire en éthylène*. Si l'oxydation de l'alcool par le couple cuivre-oxyde se fait à

la surface de séparation de ces constituants, grâce à l'adsorption de la vapeur d'alcool par l'oxyde, nous pourrions retrouver la même loi que précédemment quoique les températures soient différentes.

Les expériences ont été faites avec l'alumine.

Vous avons rejeté sous forme de note (note n° 2), à la fin de cet ouvrage, les expériences faites pour étudier la destruction de l'alcool en éthylène sous l'influence de l'alumine. Celle-ci, purifiée avec beaucoup de soin et extrêmement active est mise en service, parfaitement immobilisée dans le tube à expériences (une douzaine de petits grains d'alumine pesant, en tout de 0 gr. 2 à 0 gr. 3, sans poussière.

La vapeur d'alcool est entraînée par un courant très régulier et connu (débitomètre) de gaz carbonique ; la température doit être absolument fixée et un *seul* facteur doit varier : la pression partielle de la vapeur d'alcool.

La comparaison des rendements de 2 expériences successives où ce seul facteur a varié, supprimant le rôle de la surface de l'alumine conduit au résultat suivant :

Aux environs de 300°, l'adsorption de la vapeur par l'alumine (adsorption « chimique » conduisant à la destruction en éthylène) obéit très sensiblement à la loi de Freundlich, *dans les limites de nos expériences* ; l'exposant de la concentration de la vapeur d'alcool étant 0,40.

La même alumine que celle ayant servi à ces recherches étant alors imprégnée de cuivre, nous l'avons uti-

lisée pour catalyser l'oxydation de la vapeur d'alcool comme dans le chapitre III, en ne faisant varier encore que le seul facteur la pression de vapeur d'alcool pour un catalyseur immobilisé.

En écrivant que l'oxydation se fait grâce à l'adsorption de la vapeur par l'alumine (au contact du cuivre) on pourra poser à nouveau la formule de Freundlich pour représenter cette adsorption et calculer l'exposant à l'aide des quantités d'aldéhyde formées.

Or, non seulement les expériences ont donné pour cet exposant un nombre sensiblement constant dans les divers cas où variaient la quantité, la grosseur des grains et la température du catalyseur, mais encore la moyenne des valeurs trouvées, 0,41, obtenue vers 95° est très voisine de la valeur indiquée plus haut (obtenue à 300°) (*).

Ainsi l'aide apportée par l'alumine semble bien relever de son aptitude à détruire les molécules d'alcool aux températures élevées.

CALCUL. — Afin d'éliminer les rôles du cuivre et de l'oxygène, nous supposerons que la pression de la vapeur d'alcool est assez faible pour qu'on puisse considérer comme constante celle de l'oxygène qui l'entraîne (en tout, la pression atmosphérique environ).

(*) Il convient, toutefois, de remarquer qu'une telle concordance de ces valeurs moyennes dépasse la précision des déterminations des exposants qui ne peuvent être obtenus qu'avec une erreur absolue possible de l'ordre de 0.04, soit 10 % en erreur relative.

Pour rendre cette approximation meilleure et avoir néanmoins des rendements mesurables, nous avons vaporisé l'alcool non plus dans de l'air comme précédemment mais dans de l'oxygène (débit 3 l. 58 à l'heure, même purification que pour l'air). De plus, nous avons opéré au voisinage de 100°.

Admettons que la réaction se fasse grâce à l'adsorption chimique de l'alcool par l'alumine, appelons b la masse d'alcool entraînée, à l'heure, par l'oxygène. La concentration γ de cet alcool sera (en molécules par litre)

$$\frac{b}{46} \cdot \frac{T}{273} = \frac{1}{3,58 + \frac{b}{46} 22,4}$$

Supposons la quantité d'alcool oxydé en aldéhyde proportionnelle à la quantité adsorbée par l'alumine que nous écrivons de la forme : $K\gamma^n$ (Freundlich).

Il faut tirer n des résultats obtenus pour deux expériences successives où seul γ a varié.

Soit z la quantité d'aldéhyde formée à l'heure (toujours faible, le rendement en alcool oxydé restant toujours inférieur à 1 %) nous devons avoir pour ces deux expériences :

$$\frac{z_1}{z_2} = \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)^n = \left(\frac{b_1}{b_2} \right)^n \left(\frac{3,58 + \frac{22,4}{46} b_2}{3,58 + \frac{22,4}{46} b_1} \right)^n$$

d'où la valeur de n :

$$n = \frac{\log z_1 - \log z_2}{\log b_1 - \log b_2 + \log \left(3,58 + \frac{22,4}{46} b_2 \right) - \log \left(3,58 + \frac{22,4}{46} b_1 \right)}$$

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — Le débit d'oxygène est toujours assuré par un flacon de Mariotte, le gaz passant de même dans un laveur à acide sulfurique, un tube à pastilles de potasse puis 3 tubes à ponce sulfurique enfin dans le saturateur à vapeur d'alcool. Un petit tube à ponce sulfurique sert de témoin pour vérifier que le gaz n'est plus humide avant de barboter dans l'alcool (anhydre, exempt d'aldéhyde).

Le débit est rendu régulier, sans à-coups, comme pour l'air, en remplaçant les pinces par des capillaires. Les expériences et les dosages sont conduits comme il a été déjà décrit au premier chapitre.

Ici, comme pour l'étude de la formation d'éthylène (voir note II) il faut laisser fonctionner le catalyseur un certain temps avant de faire les mesures. Lorsque ce catalyseur n'a pas encore servi, il faudra au moins 2 ou 3 heures de fonctionnement, mais lorsqu'on fera des expériences les jours suivants, avec le même produit, resté en place, un quart d'heure suffira pour atteindre le régime.

La principale cause d'erreur est évidemment le dosage de l'aldéhyde. La solution obtenue en condensant cet aldéhyde dans l'eau glacée, additionnée des eaux de lavage des tubes est mise dans une éprouvette graduée, le volume total étant de l'ordre de 60 à 70 cm³, suffisant pour les divers essais colorimétriques. Ceux-ci sont faits avec beaucoup de soin mais il faut bien compter sur une erreur possible de 1,5 % en moyenne.

Si la lecture des volumes se fait à $\frac{1}{200}$ près, on obtient une erreur possible de ± 2 % sur les termes z_1 et z_2 .

En négligeant les erreurs possibles sur les autres quantités qui interviennent, le numérateur de la valeur de n pourra prendre les valeurs extrêmes.

$$\log z_1 - \log z_2 - 2 \log 1,02$$
$$\text{et } \log z_1 - \log z_2 + 2 \log 1,02$$

Ces valeurs extrêmes trouvées ainsi pour n ont été indiquées dans une colonne à côté des valeurs calculées.

Il est facile de voir que les écarts deviennent considérables pour de très faibles erreurs expérimentales. Signalons par exemple que, dans les expériences 2 et 5, nous avons calculé que des erreurs de 4 % et 8 % dans les dosages d'aldéhyde suffiraient pour donner $n = 0$.

Ceci explique que, malgré les différences des valeurs trouvées, nous pouvons considérer les nombres obtenus comme suffisamment voisins.

D'ailleurs, l'erreur ainsi calculée est d'autant plus faible que $\log z_1 - \log z_2$ est plus grand, donc que diffèrent davantage les quantités b_1 et b_2 . Toutefois, on ne peut avoir de gros écarts car les pressions de l'alcool doivent rester petites et il faut malgré tout ne pas trop diminuer la quantité d'aldéhyde formée.

| Nature du Catalyseur | Température | Alcool/heure | Aldéhyde/heure en 10 ⁻⁴ gr. | Rendement en alcool oxydé en 10 ⁻⁴ | n | Limites de 100Xn |
|--------------------------------|-------------|----------------|---|---|------|---------------------|
| 1 Catalyseur en gros grains | 91° | 2,401 1,383 | 53,3 45,7 | 22,2 33,0 | 0,35 | 30-39 |
| 2 Grains moyens | 96° | 2,344 1,266 | 84,5 68,3 | 39,5 53,8 | 0,43 | 39-46 |
| 3 Le même (lissé en place) | 94° | 2,199 1,068 | 58,5 45,5 | 26,6 42,5 | 0,42 | 39-45 |
| 4 Le même | 94° | 2,173 1,803 | 44,5 41,0 | 20,5 22,8 | 0,52 | 42-70 |
| 5 Grains fins | 94° | 2,503 1,197 | 85,8 68,9 | 34,3 57,6 | 0,37 | 30-44 |
| 6 Le même | 94° | 2,329 1,400 | 64,1 54,9 | 27,5 39,2 | 0,36 | 31-40 |

Moyenne des valeurs trouvées pour n 0,41

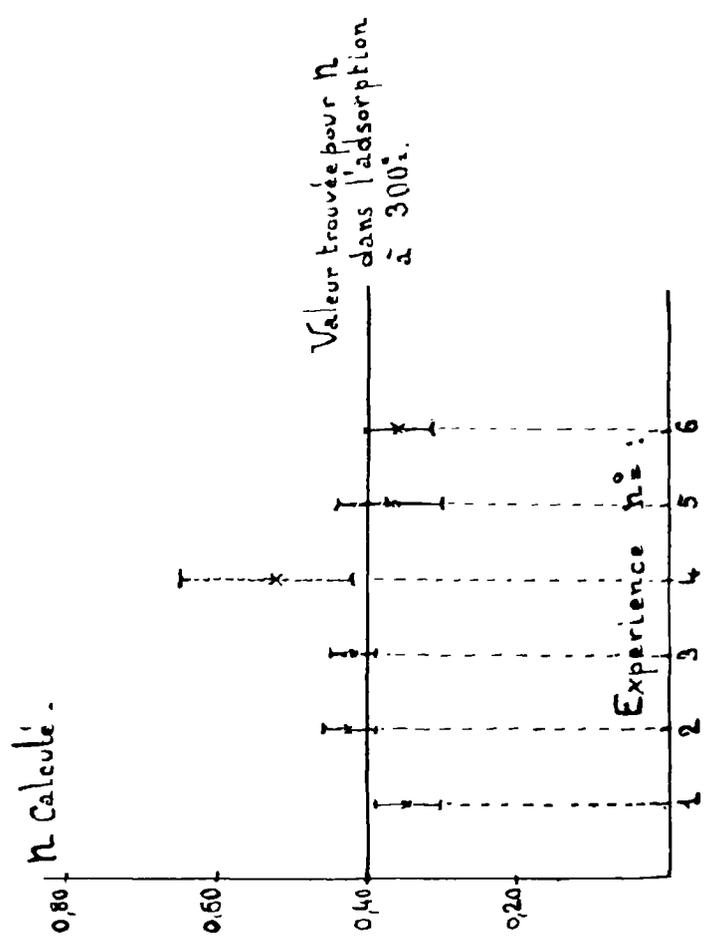
Moyenne pour les expériences 1, 2, 3, 5, 6 0,38

La précision de l'expérience 4 est inférieure à celle des autres expériences, cela tient à l'écart insuffisant entre les quantités d'alcool utilisées et par conséquent entre celles d'aldéhydes trouvées.

Nous voyons que ces nombres sont sensiblement approchés de la valeur 0,40 trouvée dans la préparation de l'éthylène.

Ce rapprochement des valeurs des exposants, n , est d'autant plus remarquable que les températures auxquelles elles correspondent sont très différentes.

Nous avons représenté les résultats obtenus en prenant, pour chaque expérience dont le numéro est porté en abscisse, la valeur trouvée pour n , en ordonnée. Cette valeur est encadrée par les limites données dans la dernière colonne du tableau. Nous avons indiqué la valeur trouvée lorsque l'alumine détruit l'alcool en éthylène, à 300°, soit 0,40, pour comparer avec les résultats précédents.



Toutes les expériences faites dans cette première partie semblent bien vérifier que, pour la catalyse étudiée, l'action a lieu au contact cuivre-oxyde, le cuivre exerçant son action sur l'oxygène et l'oxyde sur la molécule d'alcool.

L'aide apportée au cuivre par le carbone (charbon actif), semble bien rapprocher l'adsorption dite « physique » de ce carbone de l'action de nature chimique exercée par les oxydes comme l'alumine. Ce rapprochement est d'ailleurs conforme aux idées de Langmuir, signalées plus haut.

DEUXIEME PARTIE

Oxydation catalytique du toluène en aldéhyde benzoïque par l'oxygène de l'air

CHAPITRE PREMIER

Walter (1) en 1892, découvre l'oxydation catalytique du toluène en benzaldéhyde en présence de l'oxyde de vanadium.

Cette oxydation a été étudiée par Sabatier et Mailhe (2) puis par Woog (3), les catalyseurs indiqués étant l'oxyde ferrique, l'oxyde de cuivre en paillettes, l'oxyde de nickel, le platine.

Depuis, un certain nombre d'auteurs ont fait des recherches pour mettre au point et rendre industrielle cette oxydation. Citons Loewenthal (4) (avec l'oxyde de chrome) Orloff (5), Gibbs (6) et Appelbaum (7), (bioxyde de manganèse additionné de sulfates). La question a été reprise également par Charlot (8).

Le but des travaux qui suivent n'a pas été d'améliorer les rendements déjà obtenus précédemment mais d'étudier la façon dont se faisait l'oxydation du toluène et de comparer les résultats avec les conclusions de la première partie de ce travail.

APPAREIL. — Le catalyseur, placé dans un tube à expériences est maintenu en place par de la laine de verre. Le thermomètre est dans le tube (le réservoir placé dans le catalyseur).

Le toluène est introduit suivant la méthode Sabatier par une aiguille d'acier, creuse, traversant le bouchon (en liège) et collée au tube d'amenée du liquide par de l'acétocellulose. Le débit sera facilement réglé en enfonçant plus ou moins dans l'aiguille (aiguille de seringue) un fil métallique.

L'air qui entraîne la vapeur de toluène sur le catalyseur est soigneusement purifié (gaz carbonique, vapeur d'eau).

Le tube à toluène, gradué, permet de contrôler le débit et pour toutes les expériences, la composition 1 litre d'air pour 2 cm³ de toluène a été respectée. Le débit était de 4 litres d'air à l'heure (il passait donc 8 cm³ de toluène pendant ce temps). La quantité de toluène oxydé étant généralement de quelques millièmes, l'oxygène utilisé est environ le $\frac{1}{100}$ de l'oxygène ayant passé.

A la sortie du tube à réaction, la vapeur de toluène est à peu près intégralement condensée (4 à 5 % en

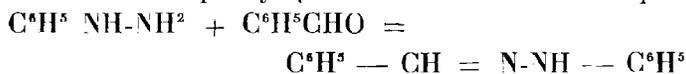
moins) par le passage de l'air dans un serpentín refroidi.

Ce tube à catalyse est chauffé dans un four à résistance. La quantité de catalyseur est telle que lorsque le tube est tenu verticalement, sa hauteur est 12 cm.

Le toluène, livré comme chimiquement pur, est purifié par agitation avec de l'acide sulfurique, puis, après lavage basique, distillé deux fois sur de la chaux vive. Les produits de tête et de queue sont rejetés, le liquide utilisé est le toluène distillant à 110°3, au milieu de l'opération.

Nous avons essayé une purification basée sur l'action du chlorure d'aluminium pour enlever les composés soufrés mais il se forme des quantités importantes de xylène.

Dosage de l'aldéhyde benzoïque. — Weyll (9) et Denner (10) indiquent des méthodes, voisines, de dosage de l'aldéhyde en le transformant en hydrazone par l'action de la phénylhydrazine en solution acétique.



l'hydrazone étant pratiquement insoluble dans l'eau.

Comme ici, le benzaldéhyde est dissous dans le toluène, nous avons dû mettre au point une méthode copiée sur les précédentes et dont nous avons contrôlé l'exactitude par comparaison.

Prendre 10 cm³ de toluène contenant l'aldéhyde, y ajouter 5 ou 6 cm³ de la solution de phénylhydrazine à 15 % dans de l'acide acétique pur, ajouter 30 cm³

d'alcool absolu, laisser 15 ou 20 minutes au bain-marie (en évitant l'ébullition) placer au repos, à l'obscurité pendant 2 jours.

Ensuite, faire le vide sur le produit, le flacon étant maintenu dans l'eau tiède, jusqu'à n'avoir plus que le résidu solide. (On a ainsi éliminé le toluène après avoir fixé l'aldéhyde). Mettre quelques centimètres cubes d'acide acétique pur pour tout redissoudre *rapidement* (tiédir un peu, au besoin) et ajouter de suite de l'eau et quelques gouttes de phénylhydrazine.

La phénylhydrazone se précipite en flocon très légers ; on filtre sur filtre taré, on lave plusieurs fois avec de l'eau contenant 8 % d'acide acétique, on sèche le filtre à l'exsiccateur, on pèse en flacon bouché.

Nous avons comparé cette méthode à celle de Weyll en dosant de l'aldéhyde impur du commerce, les résultats sont concordants.

Quant à la sensibilité, il suffit de calculer qu'une oxydation de $\frac{1}{1000}$ du toluène, pour 10 cm³ ayant servi dans la réaction donne environ 18 mgr. d'hydrazone. On pourra donc facilement réduire les volumes utilisés dans le dosage indiqué.

Cette méthode est rapide et avec un certain nombre de petits flacons, on pourra faire des séries d'analyses pour le toluène recueilli à diverses températures.

D'ailleurs, dans nos expériences, des séries de mesures auraient été inutiles, il suffisait — en choisissant

le flacon contenant le plus d'hydrazone, à simple apparence — de calculer le rendement à une température connue.

Quoiqu'en principe nous ayions limité l'étude de l'oxydation à la formation du benzaldéhyde nous avons, dans quelques cas, cherché à mettre en évidence une oxydation plus profonde, en acide benzoïque et en acide salicylique.

Si on veut retirer ces acides du toluène condensé (il ne s'en forme des quantités notables qu'exceptionnellement comme nous le verrons) on agitera avec une solution de carbonate de potassium puis on libérera par l'acide sulfurique et rassemblera à l'éther. Généralement, ces acides restent fixés en grande partie sur les catalyseurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Walter. — *J. pr. Chem.*, 51, 107 (1895).
 - (2) Sabatier et Mailhe. — *C. R.*, 142, 1394 (1906).
 - (3) Woog. — *C. R.* 145, 124 (1907).
 - (4) Loewenthal. — Brevet Allemand 233.651 (1909).
 - (5) Orloff. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 39, 855-1023 (1907).
 - Orloff. — *J. Russ Phys. Chem. Soc.*, 40, 652-659-796-799-1588 (1908).
 - (6) Gibbs. — Brevet Anglais (1917).
 - (7) Appelbaum. — Brevet Anglais (1919).
 - (8) Charlot. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 51, 1007 (1932).
 - (9) Weyll. — Les méthodes de la chimie organique (t. III, p. 267).
 - (10) Denner. — *Zeit für analyt. chem. (Fresenius)*, 29, 228 (1890).
-

CHAPITRE II

Catalyse de la réaction par l'oxyde de fer

Nous nous sommes procuré divers échantillons de colcothar d'origines aussi variées que possible. Les résultats obtenus avec ces oxydes pris pour catalyseurs sont très irréguliers : certains donnent déjà de l'aldéhyde vers 200-220°, d'autres vers 250°, mais lorsqu'on les purifie, on constate qu'ils contiennent tous du sulfate qui disparaît peu à peu par des ébullitions ammoniacales.

Lorsque les eaux de lavage ne donnent absolument plus rien au chlorure de baryum, l'oxyde ferrique est devenu absolument inactif (expériences poursuivies jusqu'à 340°).

Il semble qu'on se trouve ici en présence d'une action promotrice très nette, due au radical sulfurique resté fixé sur l'oxyde. Suivant les oxydes utilisés, les rendements en toluène oxydé étaient au maximum de 3 à 4 %, dans les conditions expérimentales définies au chapitre précédent.

Comme l'oxyde ferrique existe sous diverses formes, on pourrait supposer que la forme (ou la préparation) agisse sur l'activité. Nous avons donc préparé cet oxyde

par calcination du sulfate ferreux.

» » » » ferrique.

Par précipitation du nitrate ferrique (*) soit par l'ammoniaque, soit par la soude ou la potasse.

Enfin nous avons lavé uniquement à froid pendant longtemps un hydrate précipité par la soude.

Quel que soit le procédé utilisé, il n'y a plus aucune action lorsque le produit est bien purifié.

Ces expériences prouvent en outre que — jusqu'à 340° — les vapeurs de toluène sont incapables de réduire l'oxyde de fer.

Nous avons alors préparé l'oxyde pur dont nous avons besoin par la suite en précipitant l'azotate ferrique par l'ammoniaque. Le précipité gélatineux, lavé sommairement est filtré et mis à égoutter sur papier filtre. Avant dessiccation complète, il est délayé dans de l'eau fortement ammoniacale amenée ensuite à l'ébullition. Après filtration et lavages, le produit est séché et broyé finement, bouilli longuement, plusieurs fois avec de l'ammoniaque puis séché.

Comme il retient toujours de l'ammoniac, l'oxyde est enfin chauffé vers 250-300° et jeté, brûlant, dans l'eau en grand volume et filtré après ébullition. Ce traitement est recommencé encore une fois après que l'eau de lavage n'a plus agi sur le réactif de Nessler.

(*) Obtenu en dissolvant du fil de clavecin dans l'acide azotique pur.

Cet oxyde pur va maintenant pouvoir reprendre son activité catalytique en lui ajoutant de très faibles quantités d'acides, et cela, *quel que soit l'acide*. Toutefois il faudra laisser l'acide agir assez longtemps pour qu'il puisse se combiner à l'oxyde.

EXPÉRIENCES AVEC L'ACIDE SULFURIQUE.— En ajoutant à l'oxyde des quantités d'acide sulfurique égales à $\frac{1}{10\ 000}$ $\frac{1}{3\ 000}$ $\frac{1}{1\ 000}$ $\frac{1}{500}$ $\frac{1}{200}$ de son poids, avec de l'eau, et si on dessèche immédiatement par une légère calcination, le produit ne catalyse pas l'oxydation mais par contre il apparaît une destruction pyrogénée du toluène (voir note n° 3).

Pour avoir l'oxydation catalytique, il faut laisser digérer l'oxyde dans l'acide dilué pendant un ou deux jours, au moins. On le lave ensuite assez rapidement (on finira par un rapide lavage froid très légèrement ammoniacal).

Par exemple, 20 gr. d'oxyde sont additionnés de $\frac{20}{500}$ gr. d'acide dilué ; le contact ayant duré deux jours, un lavage suivi d'un lavage légèrement ammoniacal donne un catalyseur qui a fourni le rendement 4,0 % en toluène oxydé, à 275°.

Il semble bien, par conséquent, que l'acide doive être combiné à l'oxyde pour exercer son action promotrice.

ACIDE PHOSPHORIQUE. — Un traitement semblable où l'oxyde de fer était additionné de $\frac{1}{100}$ de son poids

d'acide phosphorique, après deux jours de digestion, suivis de lavages puis dessiccation, a fourni, à 345°, le rendement 3,9 %.

ACIDE ARSÉNIQUE. — L'action subsiste mais la quantité, plus faible, d'aldéhyde obtenu (vers 300°) n'ayant fourni qu'un trouble insuffisant d'hydrazone n'a pas été dosée.

La conclusion de ces expériences est que l'oxyde Fe^2O^3 , seul, semble bien incapable, sous quelque forme qu'il soit, de catalyser l'oxydation.

Toutefois, son activité paraît dès qu'il est uni à de faibles quantités d'acide, évidemment sous forme de sels très basiques : Nous retrouverons d'ailleurs plus loin cette action pour de très nombreux autres sels mais qui ne seront pas obtenus par l'action d'un acide sur l'oxyde, comme ci-dessus.

Cette action promotrice du radical acide nous a conduit, par analogie avec les résultats trouvés aux chapitres précédents, à supposer que l'oxyde de fer était le véritable catalyseur d'oxydation, l'acide agissant sur le toluène pour le rendre plus vulnérable.

Nous avons donc réalisé des expériences afin d'étudier l'action destructrice des acides et des sels sur la vapeur de toluène, aux températures plus élevées.

Ces recherches ont été rejetées en note (note n° 3) à la fin de ce travail, en voici les conclusions :

La destruction pyrogénée de la vapeur de toluène (ainsi que du benzène et des xylènes) est catalysée par

les acides. Cette propriété se conserve dans leurs sels (*) d'ailleurs fort atténuée, et elle diminue d'autant plus que l'oxyde basique du sel provient d'un métal plus électro-positif.

Tout semble se passer comme si, dans la molécule du sel, le radical acide gardait partiellement son individualité pour agir encore sur le toluène.

Une telle hypothèse n'a de valeur que par les conséquences que l'on peut en tirer. En particulier, pour la catalyse qui nous occupe, si on admet que le radical acide du sel puisse agir sur le toluène, il faudra de même admettre que l'oxyde ferrique de ce sel puisse rendre l'oxygène actif dans l'oxydation.

Par conséquent :

- 1°) On pourra prendre pour catalyseurs tous les sels (basiques ou d'acides faibles) de fer (ferriques) ;
- 2°) On pourra prendre également d'autres oxydes catalyseurs d'oxydation (de manganèse) sous forme de sels comme précédemment.
- 3°) Il devra en être de même d'un métal catalyseur d'oxydation (cuivre) au contact d'un oxyde acide ou plus généralement, de tout catalyseur d'oxydation au contact de tout agent destructeur du toluène.

REMARQUE. — L'hypothèse que le radical acide agisse sur l'oxyde de fer ne peut être admise puisqu'on verra, dans les prochains chapitres qu'il aidera également tous les catalyseurs d'oxydation.

(*) Nous n'avons étudié que des acides oxygénés et des sels de tels acides.

CHAPITRE III

Catalyse par les sels ferriques

Nous venons d'être conduit à la conclusion que tous les sels ferriques doivent catalyser l'oxydation du toluène.

Toutefois, les acides forts étant capables de commencer le « craking » du toluène bien avant 300° (même lorsqu'on prend des sels au lieu de l'acide, il en est déjà ainsi) il faudra atténuer leur action :

1° En prenant des sels fortement basiques pour les acides forts (gros excès d'oxyde basique).

2° En prenant des sels d'acide faibles.

Pour les sels basiques, il ne saurait être question de donner les formules des corps utilisés. Pour les sulfates ferriques basiques, par exemple les formules indiqués sont très nombreuses, et il est certain que dans bien des cas, on ne peut isoler des corps définis.

Nous donnerons les méthodes des préparations ; il sera essentiel d'éliminer les impuretés, étant donnée la sensibilité des actions promotrices.

Enfin, remarquons que lorsqu'on a le sel d'un acide fort, la réaction pourra se trouver apparemment compliquée par la condensation sur le catalyseur, de produits venant de la destruction du toluène ou d'une oxydation excessive (acides) ; nous l'avons toujours constaté.

SULFATE FERRIQUE PUR. — Le produit utilisé, étant blanc, peut être considéré comme ne contenant pas d'oxyde ferrique libre, en excès. L'oxydation n'en a pas moins lieu, compliquée comme nous venons de l'indiquer.

A 320°, le rendement en toluène oxydé en aldéhyde est relativement grand : 7,6 ‰. Toutefois, le catalyseur s'encrasse assez rapidement puisqu'à la fin, un lavage à l'éther de pétrole a permis d'en retirer une grande quantité d'une asphalte, un peu molle vers 30° (rendement en poids : 187 ‰ du toluène sont oxydés).

SULFATES BASIQUES DE FER. — Il est impossible de laver les sulfates basiques sans risquer — par hydrolyse — de faire varier leur composition. Nous avons essayé d'obtenir des produits aussi variés que possible en modifiant la préparation :

1°) De l'oxyde pur est bouilli quelques instants avec du sulfate ferrique puis lavé, l'aldéhyde paraît au-delà de 300.

à 330°, rendement en toluène oxydé 4,7 ‰.

2°) De l'oxyde pur digère deux jours avec du sulfate ferrique (saturé d'oxyde). Après lavages

à 310°, rendement 5,0 ‰.

3°) Même préparation que ci-dessus, mais après huit jours de digestion le rendement est amélioré :

à 310° rendement : 7,9 ‰.

4°) Même préparation, mais une dessiccation à l'étuve, du mélange de l'oxyde et du sulfate, précède le lavage :

à 310° rendement : 8,1 ‰.

5°) Une partie de ce dernier produit a été lavée avec de l'eau un peu ammoniacale (ammoniaque étendue au $\frac{1}{20}$) pendant 3 ou 4 minutes :

à 310° rendement : 3,9 ‰.

6°) Du sulfate ferrique, en solution, est précipité par une quantité restreinte de soude : le liquide surnageant le précipité est encore jaune.

Après filtration, dessiccation, lavages, légère calcination, à l'expérience :

l'aldéhyde paraît vers 250° —

à 310°, rendement : 6,2 ‰.

7°) Du sulfate dissous est additionné d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus. Le produit (liquide rouge foncé) se prend en gelée après quelques minutes. Cette gelée est battue dans de l'eau chargée de gaz carbonique puis précipitée par du carbonate d'ammonium. Avec le produit lavé et séché, on obtient :

à 310°, le rendement : 5,6 ‰.

Nous avons fait encore d'autres essais pour trou-

ver une forme plus particulièrement active mais les rendements sont toujours restés de l'ordre des précédents.

8°) Nous avons préparé, par évaporation de solutions partiellement neutralisées, des sulfates correspondant à des formules simples (notamment $3 \text{SO}^3, 4 \text{Fe}^2\text{O}^3$ et $\text{SO}^3, 4 \text{Fe}^2\text{O}^3$) mais nous avons toujours obtenu des produits dont l'action trop forte conduisait, dès 220° , à une destruction du toluène et formation d'acides.

9°) Du sulfate dissous est traité comme au n° 6 mais par l'ammoniaque à la place de la soude. A 360° , nous avons eu un rendement de 3 ‰ en acides (compté en acide benzoïque).

PHOSPHATES FERRIQUES. — Du phosphate ferrique bouilli longuement et lavé sur filtre est mis en service.

à 295° — rendement : 7,5 ‰.

il y a bien une action trop forte et formation d'acides, noircissement du catalyseur très prononcé, mais on est loin d'avoir l'action du sulfate pur vue plus haut.

Comme ici encore l'oxyde ferrique se trouve entièrement combiné, (le phosphate est blanc, à peine teint d'un peu de jaune) cela indique qu'il a conservé son activité dans la combinaison.

2°) Dans une autre expérience faite à 320° , les résultats ont été du même ordre mais la condensation sur le catalyseur devient considérable :

rendement : 6,1 ‰.

Lorsque le phosphate est traité par de l'ammoniacque étendue, le rendement en aldéhyde diminue mais c'est surtout la condensation qui s'atténue.

3°) Du phosphate est mis à digérer un jour avec une solution d'ammoniacque pouvant libérer $\frac{1}{12}$ de l'oxyde ferrique.

Le produit, lavé, séché ne fait plus apparaître d'acide jusque vers 310° :

à 305° — rendement en aldéhyde : 2,9 %.

4°) Avec un phosphate traité comme ci-dessus, mais avec une quantité triple d'ammoniacque, le toluène recueilli entre 300 et 305 a donné :

rendement : 3,2 %.

5°) Mêmes résultats si le phosphate a été traité par le bicarbonate d'ammonium.

MOLYBDATES DE FER. — Lorsqu'on précipite une solution d'un molybdate alcalin par du nitrate ferrique en solution, on obtient un précipité jaune, volumineux ($\text{Fe}^2\text{O}^3, 4 \text{ MoO}^3, 7 \text{ H}^2\text{O}$) (*).

Le lavage de ce précipité est difficile pour être soigné. Il faut d'abord laver rapidement puis sécher à l'étuve. Le produit sec, finement pulvérisé est bouilli plusieurs fois mais lorsque les impuretés sont à peu près disparues, le molybdate passe colloïdal à travers les filtres. Nous avons calciné à nouveau le produit pour le laver encore mais l'état colloïdal est apparu à nouveau.

(*) A ce sujet voir Moissan, t. IV, p. 755.

Ce produit jaune clair, obtenu sec, donne déjà de l'aldéhyde dès 200°. L'action est trop forte, le produit brunit par suite de la destruction du toluène.

MOLYBDATES BASIQUES. — Du nitrate ferrique dissous est additionné d'ammoniaque jusqu'à ne plus pouvoir redissoudre l'hydrate précipité. Il est alors additionné de molybdate d'ammonium en solution. Le précipité obtenu purifié et séché commence à donner l'aldéhyde vers 225° mais il donne encore forte condensation.

La préparation précédente est reprise, mais alors qu'on a un précipité gélatineux jaune, nous lui avons ajouté de l'ammoniaque pour avoir toute la masse brune.

Le produit obtenu, desséché fond, perd de l'ammoniaque et noircit en se solidifiant à température plus élevée.

En service, ce molybdate a donné,

à 285°, le rendement : 4,6 %.

Un autre molybdate obtenu avec du sulfate ferrique basique dissous et précipité par une solution de molybdate d'ammonium, a donné,

à 295°, le rendement : 1,3 %.

TUNGSTATES FERRIQUES. — Les tungstates ferriques sont préparés comme les molybdates. Les difficultés sont les mêmes (passage des tungstates colloïdaux).

1°) En précipitant le nitrate ferrique par une so-

lution de tungstate de sodium, on obtient après purification et dessiccation, un catalyseur donnant de l'aldéhyde vers 220°, ainsi qu'une assez forte condensation.

Une partie de ce tungstate est alors additionnée d'ammoniaque dilué. L'aldéhyde, donné à 290°, correspond au rendement 1,8 ‰.

Nous avons également cherché à obtenir une oxydation plus avancée avec ce tungstate bouilli quelques minutes avec une solution de bicarbonate d'ammonium.

Le produit, laissé en place dans le tube, a été remis en service pendant 8 jours à 360° ; le rendement en aldéhyde s'est tenu aux environs de 8-10 ‰ suivant les jours et le rendement en acide (compté en toluène oxydé en acide benzoïque) 15 ‰ environ (21,6 le premier jour).

BORATE FERRIQUE. — Nous avons obtenu ce produit en précipitant du nitrate ferrique par une solution de borate de sodium.

Pour éviter l'hydrolyse, tous les lavages (sauf les deux derniers) ont été faits avec des solutions de borate de sodium.

Ce borate, en service, ne donne pas d'acides ; par contre, à 280°, le rendement a été de 8,5 ‰.

2°) Du borate ferrique précédent est lavé à l'eau ammoniacale à froid (12 gr. de borate avec de l'eau contenant 1/2 cm³ d'ammoniaque). Après 5 minutes d'agitation, le produit est filtré, lavé, séché.

L'aldéhyde paraît seulement vers 290°.

à 300°, rendement : 14 %.

3°) Du borate précédent (traité à froid par l'eau ammoniacale) est bouilli quelques instants avec la solution ammoniacale :

à 300°, le rendement tombe à 5,8 %.

CHROMATE FERRIQUE. — Il est obtenu par action du chromate de potassium en solution sur le nitrate ferrique.

Après purification et dessiccation, ce corps donne :

à 260° le rendement : 5,6 %.

Le catalyseur est entièrement noirci.

VANADATE DE FER. — Obtenu à l'aide du vanadate de sodium ; l'aldéhyde paraît vers 290°.

ADDITION D'OXYDE FERRIQUE A DES OXYDES MÉTALLIQUES. — Nous avons précipité par l'ammoniaque des mélanges des solutions de nitrate ferrique et d'autres nitrates.

Avec la *Thorine*. — Le précipité correspondait à la composition (ThO^2 , 3 Fe^2O^3).

Aucune trace de benzaldéhyde jusqu'à 300°.

Avec la *Magnésie*. — Aucune action.

Avec la *Zircone*. — Le mélange est obtenu en précipitant la solution de nitrate ferrique où nous avons ajouté une bouillie claire et bien fine de zircone.

Ce mélange (purifié) mis en service donne des traces d'aldéhyde vers 300° ne pouvant être dosées (un trouble, seulement, d'hydrazone, dans le dosage).

CONCLUSION. — Tous les sels (basiques ou non) de fer qui ont été essayés ont tous donné la catalyse d'oxydation.

Par des lavages ammoniacaux (solutions très diluées) on atténue dans tous les cas l'oxydation catalytique mais surtout les condensations de goudron ou de charbon sur les catalyseurs.

Enfin, en associant l'oxyde ferrique à des oxydes non acides, la catalyse n'a pas lieu.

CHAPITRE IV

Catalyse par des oxydes divers

OXYDES DE MANGANÈSE. — Les oxydes de manganèse jouant le rôle de catalyseurs d'oxydation, nous avons été conduit à essayer leur action dans l'oxydation du toluène.

Mn^2O^3 . — Un échantillon de ce sesquioxyde a été soigneusement purifié, surtout au point de vue de l'existence possible de sels basiques, par de longues ébullitions avec de l'eau légèrement sodique.

Après lavages et dessiccation, le produit mis en service n'a donné aucune action catalytique jusqu'à 330° .

Nous avons pris des sels de manganèse et, comme pour le fer, nous avons libéré plus ou moins l'oxyde par des lavages ammoniacaux.

PHOSPHATE DE MANGANÈSE. — Le phosphate est blanc mais de nombreuses ébullitions l'hydrolysent et lui donnent une teinte légèrement grisâtre.

1°) Après un quart d'heure d'agitation dans une eau un peu ammoniacale ($\frac{1}{12}$ de la quantité d'ammo-

niacque correspondant à l'acide) ce phosphate desséché fait apparaître le benzaldéhyde à 280°.

On obtient à 310°, le rendement : 3,4 ‰

2°) Ce même phosphate ayant bouilli 9 minutes dans de l'eau ammoniacale, l'aldéhyde paraît à 225°.

Le dosage donne :

à 275°, rendement : 4,7 ‰.

BORATE DE MANGANÈSE. — Ce borate, blanc, se colore également par hydrolyse après quelques ébullitions :

à 300°, rendement : 6,9 ‰.

TUNGSTATE DE MANGANÈSE. — Ce produit a été obtenu à l'aide du tungstate de sodium et du nitrate de manganèse.

MOLYBDATE DE MANGANÈSE. — Préparation semblable.

Tous deux donnent, à 300° 4 ‰ environ comme rendements.

OXYDES DE CUIVRE. — Dans ses expériences, Woog [2^{me} partie, ch. I, (3)] signale comme catalyseur d'oxydation du toluène l'oxyde de cuivre en paillettes.

Nous avons opéré avec de l'oxyde cuivrique provenant du nitrate calciné et soigneusement purifié par des ébullitions basiques (soude) alternant avec des desiccations et des lavages à l'ébullition dans l'eau. Cet oxyde s'est montré rigoureusement sans action jusqu'à 315° Nous avons de même essayé, vers 300° l'action

du sous-oxyde également purifié et nous n'avons obtenu aucune action.

— L'oxyde cuivrique pur, légèrement sulfaté ($\frac{1}{1000}$ de SO^*H^2 en poids) par ébullition avec l'acide très étendu n'a rien donné.

— L'oxyde cuivreux, dans ces conditions, a donné un peu d'aldéhyde, à 220° (rendement 1 % environ).

OXYDES DE NICKEL. — L'oxyde de nickel, noir, correspond à un degré d'oxydation supérieur à NiO . Lorsqu'on le réduit par l'hydrogène, il donne d'abord l'oxyde NiO , vert, puis pour des températures un peu plus élevées, on passe au nickel réduit (avec semble-t-il un sous-oxyde intermédiaire).

OXYDE NOIR. — De tous les oxydes de nickel, c'est celui qui est le plus facilement réductible.

En faisant passer le mélange d'air et de toluène sur cet oxyde, on pouvait s'attendre à obtenir des produits d'oxydation, soit par catalyse, soit par réduction partielle.

Nous avons purifié soigneusement l'oxyde (comme les oxyde du cuivre) puis nous l'avons mis dans le tube : aucune action ne se produit (température atteinte 315°).

Ici, il y a, un intérêt particulier à étudier les oxydes du nickel car ce métal est un agent très actif pour provoquer le craking des carbures aromatiques.

Si on prend alors un oxyde de nickel *partiellement réduit* en nickel métallique, le nickel réduit jouera le rôle joué jusqu'ici par le radical acide et il devra aider l'oxyde restant dans la catalyse.

Cela a lieu et à 240°, on obtient 1 %₀₀ comme rendement.

CHAPITRE V

Catalyse par les métaux

Les métaux réputés excellents catalyseurs d'oxydation comme le cuivre et l'argent n'ont jamais été cités comme capables de catalyser l'oxydation du toluène.

Nous avons d'ailleurs essayé et nous avons pu constater l'absence complète de la réaction jusqu'à 300°. Le charbon actif est d'ailleurs dans le même cas. Nous avons alors associé ces métaux à des oxydes divers ou à d'autres corps, comme pour l'oxydation de l'alcool.

CUIVRE SUR OXYDES.

THORINE. — Un mélange finement broyé de thorine et de carbonate de cuivre est mis en bouillie avec de l'ammoniaque. Le produit séché est réduit par l'hydrogène à 300° (composition correspondant à 1 ThO², 1 Cu).

Un peu d'aldéhyde, insuffisant pour un dosage, se forme vers 275°.

ALUMINE. — Le mélange 1 Al^2O^3 , 1 Cu, préparé comme ci-dessus, agit de même.

OXYDE DE TITANE. — Le mélange 1 TiO^2 , 1 Cu est plus actif puisqu'à 260° , nous avons eu le rendement 2 %.

MAGNÉSIE. — Au contraire, le mélange 1 MgO , 1 Cu est inactif jusqu'à 315° environ.

TUNGSTATE DE CUIVRE RÉDUIT. — En précipitant du nitrate de cuivre par du tungstate de sodium dissous, nous avons obtenu un précipité qui, après purification a été réduit vers 300° par un courant d'hydrogène, la réduction dure peu de temps, du cuivre a été libéré.

Le produit obtenu donne à 275° , rendement 4,2%.

MOLYBDATE DE CUIVRE RÉDUIT. — Même préparation, même traitement pour le tungstate. Le rendement est le même.

CUIVRE SUR CHARBON ACTIF. — La préparation du catalyseur a déjà été indiquée (1^{ère} partie, chap. II).

Nous avons eu d'assez bons résultats avec la composition 2 C, 1 Cu, à 240° .

Rendement 7,7 %.

Toutefois, un obstacle s'oppose à la poursuite d'un meilleur rendement aux températures plus élevées : le charbon s'oxyde lentement entre 220° et 240° (suivant la teneur en cuivre) et un courant d'air, passant sans toluène, sort en entraînant du gaz carbonique.

ARGENT ET CHARBON ACTIF.

Le charbon est imprégné d'une solution ammoniacale d'hydrate d'argent. Un léger chauffage libère alors le métal.

Avec le mélange 3 C, 1 Ag, l'aldéhyde peut être déjà dosé à 200° ; à 235° le rendement atteint 8,3 ‰. Ici encore, il ne faudra pas dépasser 240° environ pour éviter l'oxydation du charbon.

CONCLUSION DE LA SECONDE PARTIE. — Les nombreuses expériences que nous avons faites pour oxyder catalytiquement le toluène par l'oxygène de l'air conduisent à des résultats d'apparence complexe puisqu'il se forme, outre les produits d'oxydation attendus (aldéhyde-acide benzoïque) des produits de destruction du toluène accompagnés d'ailleurs d'une oxydation plus ou moins poussée (asphalte).

Or, elles donnent toutes des résultats vérifiant ce qui suit :

Il n'y a oxydation que lorsqu'un catalyseur d'oxydation (Fe^2O^3 — MnO — Cu — Ag — NiO) est associé (par contact ou combinaison) à un corps ou à un radical capable d'amener, seul, la destruction pyrogénée du toluène (SO^3 — P^2O^5 — MoO^3 — TuO^3 — TiO^2 — CrO^3 — B^2O^3 — Ni).

TROISIEME PARTIE

Nous allons indiquer ici quelques expériences faites afin d'utiliser les résultats obtenus précédemment.

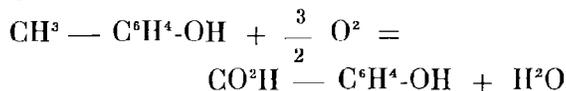
1) Nous avons cherché à montrer que la thorine peut jouer le rôle de promoteur dans certaines réactions.

La thorine, excellent catalyseur de déshydratation, peut être considérée comme ayant une affinité particulière pour les oxhydriles. Elle devra donc aider des catalyses où interviennent des corps contenant des groupements OH.

On a vu, conformément à cela, qu'elle aidait le cuivre dans sa catalyse d'oxydation de l'alcool éthylique. Au contraire, le cuivre n'était pas aidé pour l'oxydation du toluène.

En prenant l'oxyde ferrique pour catalyseur, la thorine ne l'aide pas non plus pour l'oxydation du toluène (2^{me} partie, ch. III). Il ne doit plus en être de mê-

me lorsqu'il s'agit d'oxyder l'orthocrésol, porteur d'oxhydrile, afin d'obtenir l'acide salicylique :



OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ORTHOCRÉSOL. — L'orthocrésol est additionné de 25 % d'heptane pur afin de le maintenir liquide. Le produit est introduit, comme il a été vu, dans le tube à catalyse, l'appareil étant celui qui a servi précédemment.

Pour reconnaître la présence d'acide salicylique, les gaz sortant du tube sont condensés par barbotage dans une solution de carbonate de sodium ; le crésol non altéré vient surnager.

Le catalyseur sera également traité à l'ébullition par la solution de carbonate. Cette solution étant évaporée à sec, les traces de crésol qui pouvaient subsister sont entraînées par la vapeur.

Le résidu est alors redissous, traité par l'acide sulfurique et le liquide est épuisé à l'éther. L'acide salicylique restant après l'évaporation de l'éther, mis en solution, est caractérisé par son action sur le chlorure ferrique.

1° En présence de la thorine, seule, aucune action d'oxydation ne se produit jusqu'à 310°, aucune trace d'acide salicylique ne s'est déposée sur le catalyseur ;

2° En présence d'oxyde ferrique pur, il en est de même, jusqu'à 310° ;

3° En présence du catalyseur Tho^2 , $3 \text{Fe}^2\text{O}^3$, il se forme de l'acide salicylique en quantité considérable.

Pour un essai fait à 300°, l'extraction ayant été faite comme il a été dit, la solution de l'acide salicylique dans l'eau (la dissolution demande qu'on opère avec de l'eau chaude, étant donnée la faible solubilité) a été comparée à une solution à titre connu, par l'action sur le chlorure ferrique. Par dilution d'une des solutions d'acide, on arrive à obtenir (pour des volumes égaux) même intensité de coloration dans le même temps pour un même volume d'une solution très étendue de chlorure. On en déduit la concentration cherchée.

Nous avons trouvé 25 % du crésol transformé.

II) SYNTHÈSE DE L'ANISOL. --- Sabatier indique que le mélange de phénol et d'alcool méthylique passant sur la thorine, donne de l'anisol entre 390° et 420°



En outre, pour des températures supérieures (jusqu'à 500° env.) le phénol, seul, donne l'oxyde de phényl



La thorine jouant ici le rôle de déshydratant en présence d'un noyau benzénique, il était naturel d'essayer d'aider son action en ajoutant un radical acide.

Nous avons opéré avec des sels de thorium, obtenus par précipitation du nitrate, soigneusement purifiés:

Dans la préparation de l'oxyde de phényl, le phénol est maintenu liquide, afin de pouvoir couler dans le tube, par addition de benzène (ex. thiophène) :

100 gr. de phénol pour 140 cm³ de solution. Pour celle de l'anisol, 37 gr. 6 de phénol ($\frac{4}{10}$ C⁶H⁵OH) sont dissous dans de l'alcool méthylique pour donner 100 cm³.

Dans les deux cas, le mélange coule dans le tube à catalyse (20 cm³ à l'heure) où il est vaporisé avant d'atteindre le catalyseur.

Le liquide condensé est agité avec de la soude, qui enlève le phénol inattaqué, puis épuisé à l'éther deux fois (l'heptane, dans la première préparation, ne gêne pas).

L'éther venant de cet épuisement est encore agité avec de la soude puis évaporé à douce température.

Le liquide résiduel, s'il y a lieu, est alors distillé dans un tube portant un dégagement latéral, par chauffage dans un bain d'huile de vaseline.

(E anisol = 154° — E oxyde de phényl = 253°)

Lorsque la distillation est impossible par suite de très faibles quantités de produits obtenus, on peut toutefois reconnaître l'existence des composés grâce à leur odeur caractéristique.

1° Avec la *thorine* (purifiée par des lavages ammoniacaux) l'anisol commence à paraître vers 315°. En recueillant le liquide passant à 360°, nous avons eu, en phénol transformé en *anisol*, 20 %. Il n'y avait pas d'oxyde de phényl.

2° Avec le *tungstate de thorium*, l'anisol paraît vers 250° et à 315°, nous avons eu le rendement 3,8 % en phénol transformé.

Quant à la préparation de l'oxyde de phényl, elle commence à donner ce produits vers 320°.

3° Enfin, avec le *phosphate de thorium*, l'anisol paraît vers 210°, mais il devient à peu près impossible de l'obtenir seul, il se forme simultanément de l'oxyde de phényl.

En effet, à 230° seulement, la préparation de ce produit a déjà fourni le rendement 10 % de phénol transformé.

Ces expériences confirment ce que nous avons déjà vu, à savoir que la présence du radical acide rend la molécule de phénol plus vulnérable mais si l'acide est un acide fort, l'action devient trop intense et la déshydratation se trouve limitée aux molécules du phénol, l'alcool méthylique restant inactif aux températures trop basses.

NOTE N° 1

Titration des solutions aqueuses
d'aldéhyde éthylique, très étendues,
et étude de leur conservation

Ayant à titrer de l'aldéhyde éthylique, en solution très étendue dans l'eau nous avons opéré par colorimétrie à l'aide du réactif de Schiff.

Ce réactif, très sensible (*), donne après quelques minutes, une coloration nette avec des solutions d'aldéhyde à $2 \cdot 10^{-5}$.

L'apparition de la coloration n'est pas immédiate; en outre, lorsqu'elle a cessé de croître, son intensité dépend non seulement de la concentration en aldéhyde mais aussi de celle du réactif ainsi que de la température.

L'usage d'un colorimètre est interdit car cette intensité ne peut être considérée comme proportionnelle à la teneur en aldéhyde.

| | |
|------------------------------|------------------------------|
| (*) Fuschine | 1 gr. |
| Eau | 1000 gr. |
| Bisulfite à 36° B. | 20 cm ³ |
| Ac. chlorhydrique pur. conc. | 17 cm ³ (Denigès) |

Nous nous sommes alors arrêté à la méthode suivante :

Disposant de deux solutions d'aldéhyde dont l'une est à titre connu (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$) on cherchera à diluer l'une des deux jusqu'à obtenir deux solutions qui, dans les mêmes conditions, donneront même coloration. Cette coloration devant apparaître en même temps dans les deux liquides et se développer lentement, on pourra apprécier de faibles différences entre les teintes, depuis leur apparition jusqu'au moment où leur intensité n'augmente plus. L'observation durant plusieurs minutes donne de bons résultats.

Dans deux tubes à essais identiques, nous prenons avec deux pipettes des volumes égaux des deux solutions à comparer, puis le réactif est versé successivement dans les deux tubes avec une burette de Mohr. La durée de l'opération est négligeable.

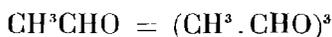
Les colorations se développent alors parallèlement. Avec un peu d'habitude, on arrive souvent à encadrer la dilution à réaliser puis à l'obtenir en 4 ou 5 essais.

Une différence d'aspect est sensible pour des écarts de 1 à 2 % dans les concentrations lorsqu'elles sont de l'ordre de 10^{-4} . On peut admettre que les résultats sont obtenus avec une erreur possible de 2 à 3 %, et peut-être de 1 % lorsqu'on opère avec beaucoup de soin (observation sur fond blanc et mat, fortement éclairé).

Il y a lieu de préciser comment on peut obtenir des solutions titrées d'aldéhyde. En outre, l'instabilité de

ce dernier, qui se transforme facilement en paraldéhyde, pouvant être un obstacle aux recherches que nous avons à faire, nous avons étudié cette transformation ainsi que l'action du paraldéhyde sur le réactif de Schiff.

— Sous l'action de faibles quantités d'impuretés, l'aldéhyde (D = 0,80 E = 21°) se transforme spontanément en paraldéhyde (D = 1,0 E = 125°) suivant la réaction :



Et inversement, lorsqu'on part du paraldéhyde, il suffit de le distiller en présence de traces d'acide sulfurique pour recueillir l'aldéhyde par condensation.

Nous avons préparé nos solutions titrées de la façon suivante :

De l'aldéhyde pur, du commerce, (vendu en ampoules scellées) est mis dans un petit flacon, additionné d'une trace d'acide sulfurique. Ce flacon est mis dans l'eau tiède (15 à 18°). Une trompe aspire très lentement de l'air qui passe bulle à bulle à travers l'aldéhyde, l'entraînant en vapeur. Cette vapeur se dissout dans l'eau d'un second flacon, entouré de glace, soigneusement taré.

La variation de poids de ce flacon donne l'aldéhyde condensé ; la vapeur d'eau abandonnée par l'eau glacée dans les quelques bulles d'air qui sont passées est négligeable.

Il suffira d'étendre ensuite le liquide obtenu au volume convenable. Il est bon de conserver ces solutions

en petits flacons bien bouchés (bouchons paraffinés). En outre, on pourra mettre en réserve pour quelques temps des flacons contenant des solutions pas trop étendues (2 %, par exemple). Si la dilution est grande (nous avons, pour nos expériences, la concentration $2 \cdot 10^{-4}$) des moisissures peuvent se développer et il ne faut pas compter garder le liquide plus d'une semaine.

EXPÉRIENCES FAITES AVEC LE PARALDÉHYDE. —

Du paraldéhyde vendu comme chimiquement pur a été encore purifié deux fois par cristallisation fractionnée ($F = 10^{\circ 5}$).

Une solution de ce corps, dans l'eau, comparée à une solution d'aldéhyde a montré d'abord une activité, sur le réactif de Schiff, 200 fois plus faible pour le paraldéhyde.

Une portion de ce paraldéhyde purifié est alors mise, dans un flacon, à une température tiède puis pendant une demi-heure, un courant d'air sec y barbotte pour entraîner les vapeurs d'aldéhyde qui peuvent s'y trouver.

Le paraldéhyde restant, essayé immédiatement en solution dans l'eau s'est montré 650 fois moins actif que l'aldéhyde, mais, le lendemain, une nouvelle solution faite dans les mêmes conditions ne donnait plus que le nombre 250, indiquant ainsi que de l'aldéhyde libre s'était à nouveau formé.

On voit donc que, spontanément, le paraldéhyde donne un peu d'aldéhyde (il en sera de même dans les solutions aqueuses) jusqu'à atteindre une certaine

limite car l'inverse évidemment a lieu : il est impossible — quoique nous ayons souvent essayé — de conserver de l'aldéhyde dans des flacons sans en trouver une forte partie transformée en paraldéhyde après quelques semaines.

— Pour l'étude des mélanges des deux formes en présence, nous avons admis par la suite que, seul, l'aldéhyde agissait sur le réactif de Schiff ; son action étant en effet de beaucoup la plus forte.

Afin d'atteindre l'équilibre que nous venons d'envisager, nous avons préparé des solutions de paraldéhyde soit dans l'eau (concentrations inférieures à 10%) soit dans l'alcool absolu, avec des traces d'acide sulfurique.

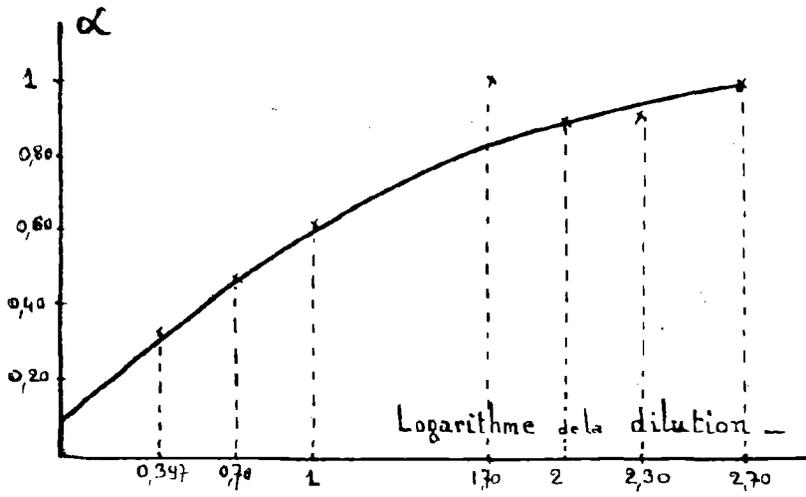
Après 8 mois durant lesquels les flacons contenant ces solutions, tous renfermés ensemble dans une caisse, dans un placard, avaient été dans les mêmes conditions, nous avons dosé l'aldéhyde libre ; nous avons trouvé (fraction α de paraldéhyde transformée) :

Concentration en paraldéhyde :

| | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 4 | |
|------------|-----|------|------|---------|------|------|------|---------|
| | 500 | 200 | 100 | 50 | 10 | ,10 | 10 | 1 (pur) |
| $\alpha =$ | 1,0 | 0,90 | 0,88 | 1,0 (?) | 0,62 | 0,47 | 0,33 | 0,11 |

Ces résultats indiquent nettement que le paraldéhyde se transforme en aldéhyde d'autant mieux que la dilution est plus grande.

Toutefois, les résultats trouvés ne vérifient pas,



comme on pouvait s'y attendre, l'équation $\frac{C_{ald.}^3}{C_{para}} = ct^e$.

D'ailleurs, il est possible que l'état d'équilibre n'ait pas encore été atteint dans tous les flacons.

Quoi qu'il en soit, et c'est là le point de vue qui nous intéresse, il n'y a pas à craindre une variation d'activité colorimétrique des solutions étendues d'aldéhyde.

Il semble qu'on pourrait même préparer beaucoup plus simplement les solutions étalonnées (nous ne l'avons d'ailleurs pas fait) en mettant dans l'eau un mélange quelconque des deux constituants, à condition de diluer beaucoup et d'y ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique, ce qui ne pourrait troubler l'action du réactif.

Étude de la destruction catalytique,
par l'alumine, de la vapeur d'alcool
éthylrique en éthylène et eau

Lorsque l'alcool éthylrique en vapeur passe sur certains catalyseurs, il se produit une déshydratation. Celle-ci est d'abord limitée à la formation d'oxyde d'éthyle puis, lorsque la température s'élève, on obtient de l'éthylène et de l'eau. Enfin, pour des températures plus élevées, variables suivant les cas, la destruction se complique (aldéhyde, hydrogène, carbures...)

Les catalyseurs indiqués sont variés, citons en particulier de nombreux oxydes. Gregorieff (1), le premier, signale une telle action pour l'alumine. Sabatier et Mailhe (2) étudient à nouveau cette action. Adkins (3) et ses collaborateurs ont étudié comment variait l'activité de l'alumine et de l'oxyde de titane suivant leurs procédés d'obtention. Taylor (4) étudie également la question.

Sabatier (5) a classé les oxydes suivant les résultats obtenus dans cette catalyse. Citons encore, comme au-

tres catalyseurs, le phosphore rouge, le charbon.

Nous avons à nouveau étudié l'action de l'alumine pour rechercher la façon dont elle adsorbe la vapeur d'alcool, vers 300°, lors de la formation de l'éthylène.

PRÉPARATION DE L'ALUMINE. — Comme nous l'avons indiqué, il est nécessaire, pour toutes ces expériences, d'opérer avec des produits aussi purs que possible et nous avons dû apporter le plus grand soin à la préparation du catalyseur. Nous croyons utile de rappeler, à ce propos, les expériences suivantes dûes à Matignon (5) :

Lorsque de l'alcool butylique passe sur de l'alumine purifiée avec un soin extrême, on n'obtient presque exclusivement, par deshydratation, que le butène 1. Si l'alumine est alors additionnée de traces de sels basiques (par lavage avec une solution très étendue de nitrate d'aluminium) la réaction change totalement et ne fournit à peu près plus que le butène 2.

Matignon purifie son alumine par des lavages au bicarbonate de sodium. Nos recherches étant très antérieures à la publication de ce travail, nous avons procédé à la purification par une autre méthode qui nous conduit d'ailleurs à une forme d'alumine d'une activité considérable.

Nous nous sommes adressé au procédé très simple de la précipitation, par l'ammoniaque, des sels d'aluminium dissous dans l'eau (sulfate-nitrate).

Le précipité gélatineux est lavé sommairement sur le filtre puis mis à égoutter. *Pendant toutes les opérations qui suivent, l'alumine ne devra jamais être sé-*

chée mais toujours rester en pâte plus ou moins molle. A la fin seulement, elle sera desséchée. Si de l'alumine en traitement arrivait à dessiccation avant la purification totale, les grains formés seraient durs et inutilisables, il faudrait la rejeter.

L'alumine précipitée et gélatineuse ayant été deux ou trois jours sur du papier filtre est mise dans de l'ammoniaque concentré pendant trois ou quatre jours et secouée énergiquement de temps en temps. Son aspect translucide disparaît, le produit ressemblant à un lait d'amidon. Une filtration suivie de plusieurs lavages à l'eau ammoniacale enlève la plus grosse partie des impuretés.

Après essorage sur papier, comme précédemment, cette alumine encore humide est mise à digérer pendant longtemps (de 3 semaines à 4 mois dans nos expériences) dans l'ammoniaque concentrée pour détruire les sels basiques qui ont pu subsister. Après filtration suivie de nombreux lavages ammoniacaux pendant plusieurs jours, l'alumine est enfin abandonnée à la dessiccation (à froid ou à l'étuve). Les grains obtenus sont friables.

Le pouvoir catalytique est considérable comme nous le verrons plus loin. Toutefois, dans le cas de l'alumine venant du sulfate, il peut encore subsister de faibles quantités de sels basiques, on s'en aperçoit au brunissement du catalyseur dans la préparation de l'éthylène. On empêchera ce brunissement en chauffant d'abord les grains d'alumine vers 200°, puis en mettant à nouveau cette alumine dans l'ammoniaque pendant

2 jours et en lavant encore plusieurs fois à l'eau ammoniacale. L'alumine venant du sulfate, comme celle du nitrate, reste alors parfaitement blanche même après huit ou dix heures de fonctionnement.

Nous avons étudié la surface de cette alumine par l'adsorption de la vapeur d'eau et de la vapeur d'alcool. Un échantillon venant du sulfate a été comparé, à ce point de vue, à de l'alumine commerciale vendue comme desséchant. Les produits bien secs, mis dans le vide en présence de chlorure de baryum BaCl_2 , $2 \text{H}_2\text{O}$ finement broyé en gros excès, ont pris de l'humidité.

A 20° la tension de vapeur d'eau étant environ 3 mm. de mercure, les quantités absorbées pour 100 gr. ont été :

| | Après 70 heures | Après 6 jours |
|--|-----------------|---------------|
| Alumine pure du sulfate | 20,1 % | 20,2 % |
| Alumine desséch ^{te} du commerce. | 6,54 % | 6,55 % |

On peut estimer le pouvoir absorbant, pour l'eau, 3 fois supérieure pour notre alumine.

Pour obtenir la vapeur d'alcool, nous nous sommes servi d'une pâte formée de gomme laque gonflée par de l'alcool absolu, afin d'éviter la présence d'eau. Après 3 jours, les augmentations de poids étaient les suivantes :

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Alumine pure du sulfate | 14,2 % |
| Alumine du commerce | 5,8 % |

L'ordre de grandeur est sensiblement le même que pour l'eau. Au contraire, lorsqu'il s'agit d'adsorber la vapeur d'alcool pour donner l'éthylène, il n'y a

plus rien de commun entre les deux alumines : dans des expériences faites comme il sera décrit plus tard, toutes conditions expérimentales étant les mêmes, les grains des catalyseurs sensiblement de même taille, notre alumine s'est montrée 600 fois plus active que l'autre.

Nous devons d'ailleurs signaler que cette dernière contient des impuretés nécessaires pour lui donner de la dureté, donc capables de modifier les résultats (SiO^2 , Fe^2O^3).

Sans faire aucune hypothèse sur le rôle joué par l'alumine, sur la façon dont elle agit sur l'alcool, nous appellerons *adsorption chimique*, par la suite, l'adsorption de la vapeur d'alcool, par cette alumine, qui conduit à la destruction en éthylène.

Pour étudier cette formation d'éthylène, afin d'éviter des rendements trop élevés, nous avons dû opérer avec de très faibles quantités de catalyseur. La vapeur d'alcool passait dans la partie étranglée d'un tube où étaient immobilisées une douzaine de petits grains d'alumine dont le poids total était de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 environ.

Nous nous sommes attaché à ne faire varier, comme *seul facteur* de la réaction, que la pression de la vapeur d'alcool entraînée sur le catalyseur. L'alumine étant très pure permet d'avoir des résultats comparables, après la période d'installation où son activité diminue un peu avant de se stabiliser.

Nous avons alors constaté que le rendement en éthylène variait suivant la pression de l'alcool. Nous avons

cherché, par cette variation, à atteindre la loi suivant laquelle l'alumine adsorbait cette vapeur d'alcool vers 300°.

PRINCIPE DES EXPÉRIENCES. — Un courant de gaz carbonique pur, de débit connu, passe dans un saturateur contenant de l'alcool anhydre à température bien fixe. D'après la variation de poids de ce saturateur et la durée de passage, on calculera la pression de la vapeur (la quantité de gaz carbonique ayant passé, interviendra évidemment).

Le gaz passe sur le catalyseur bien immobilisé entre deux tampons d'ouate de verre puis est recueilli sur la cuve à soude, dans une cloche graduée. Après lavage à la soude, puis remplacement de cette solution par de l'eau, l'éthylène est adsorbé par le brome ; le volume trouvé est corrigé pour la pression, la température, l'humidité et ramené à l'état normal.

Enfin tous les résultats expérimentaux sont ramenés à une heure de fonctionnement.

CALCUL.

Soient a et b les masses de gaz carbonique et d'alcool ayant passé en une heure ;

Soit b' la masse d'alcool détruite en éthylène et eau durant cette période, il restera donc la quantité d'alcool $b-b'$.

Avant de passer sur le catalyseur, le volume-heure est égal à :

$$v' = \alpha a + \beta b$$

et, après passage :

$$v'' = \alpha a + \beta (b + b')$$

puisque une molécule d'alcool détruite donne deux molécules ($C^2H^4 + H^2O$), avec :

$$\alpha = \frac{22.4}{44} \frac{T}{273}$$

$$\beta = \frac{22.4}{46} \frac{T}{273}$$

La concentration de la vapeur d'alcool est donc, avant le passage :

$$\gamma' = h. \frac{b}{v'}$$

et après passage :

$$\gamma'' = h. \frac{b-b'}{v''}$$

Si le rendement n'est pas trop élevé, on pourra prendre, en moyenne, le volume-heure V , égal à

$$\frac{v' + v''}{2} = \alpha a + \beta (b + \frac{b'}{2})$$

et la concentration moyenne en alcool

$$\gamma = \frac{h}{v} (b - \frac{b'}{2}).$$

Appelons Γ la « concentration » de l'alcool adsorbé par l'alumine (quantité par cm^2 d'alumine, par exemple), posons $\Gamma = \mu \gamma^n$ conformément à la formule de Freundlich pour l'adsorption.

Nous admettrons que la quantité Q d'éthylène formée est — toutes choses égales ailleurs — proportionnelle à la quantité d'alcool adsorbé, c'est-à-dire à Γ .

Pour 2 expériences se succédant sur le même catalyseur, même température soient a_1 , b_1 et a_2 , b_2 , les quantités définies correspondantes, nous aurons :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \left(\frac{y_1}{y_2} \right)^n (= y)$$

d'où pour n , la valeur :

$$\frac{\log y}{\log \left(b_1 - \frac{b'_1}{2} \right) - \log \left(b_2 - \frac{b'_2}{2} \right) - \log \left(a_1 + \frac{\beta}{\alpha} \left(b_1 + \frac{b'_1}{2} \right) \right) + \log \left(a_2 + \frac{\beta}{\alpha} \left(b_2 + \frac{b'_2}{2} \right) \right)}$$

DÉTAILS DE L'APPAREIL. — Le gaz carbonique est fourni par un appareil continu (marbre blanc, acide chlorhydrique), un robinet permet de limiter le débit assez grossièrement, un peu supérieur au débit utilisé. Le gaz en excès se dégage par un tube plongeant au fond d'une colonne d'eau (45 cm. environ) réglable, ce qui maintient constante la pression pour la suite des appareils (laveur et tube en U à bicarbonate, laveur à acide sulfurique suivi de 2 tubes à ponce). Enfin, un débitomètre qui a été étalonné par pesée (100 $\frac{m}{m}$ de dénivellation dans l'huile de vaseline correspondant environ à un débit de 8 gr. à l'heure).

Le gaz carbonique va ensuite barboter dans un saturateur à alcool (anhydre, distillé sur baryte) rempli de billes de verre pour faciliter la vaporisation: Le tube à catalyse suit. Enfin, le dégagement se fait dans la cuve à soude par un tube dont on peut régler la distance de l'ouverture à la surface du liquide afin d'agir sur le débit s'il en est besoin.

Pour avoir un passage très régulier du gaz, nous

avons supprimé tout réglage par robinets ou pinces ; nous avons mis en plusieurs endroits, sur le trajet, des capillaires qui modèrent le débit et, surtout évitent les à-coups. On dispose donc, pour modifier le passage du gaz carbonique, de la colonne d'eau, des capillaires et de la pression à la sortie du tube à dégagement dans la soude.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — Les grains d'alumine étant mis en place, les capillaires sont mis sur le trajet du gaz. Un courant de gaz carbonique chasse l'air de l'appareil puis on met un premier saturateur à alcool (non taré) qui permettra de faire servir le catalyseur pendant un temps assez long (une ou deux heures).

Par exemple, si on veut opérer à 310° , on fera passer le gaz carbonique entraînant la vapeur d'alcool pendant environ une heure à 310° puis on laissera la température monter jusque vers 325° ou 330° afin de fatiguer le catalyseur et d'arriver plus vite à la période d'action régulière. La température s'abaissant alors peu à peu, on le fixera à nouveau à 310° et on substituera au saturateur un saturateur taré.

Tout ceci est absolument indispensable : l'activité du catalyseur est toujours grande au début puis elle diminue peu à peu et il est impossible de faire des mesures comparables pendant deux ou trois heures. Au commencement de nos recherches, de très nombreuses expériences donnèrent des résultats irréguliers, inutilisables, à cause de cette variation d'activité.

Le départ du gaz carbonique à travers l'appareil se

fera, montre en main, en ouvrant le robinet de l'appareil continu.

La température du four est donnée par une soudure thermoélectrique située contre le tube, au niveau du catalyseur ; cette soudure et le tube à catalyse, sont immobilisés. Une division de millivoltmètre correspondant à 5 ou 6 degrés, on peut admettre que la température du catalyseur sera fixée à 2 ou 3 degrés près (*).

Après une dizaine de minutes de passage régulier, la cloche graduée est mise en place dans la cuve à soude. L'arrêt de l'appareil devra être réalisé rapidement. L'éthylène recueilli sera lavé par de la soude (en solution assez concentrée pour éviter une dissolution de l'éthylène qui est assez importante dans l'eau pure). La cloche graduée sera mise dans une cuve à eau profonde et par différence de densité, l'eau viendra remplacer la solution de soude ; on lira le volume pendant cette opération en ayant soin de ne pas agiter pour éviter la dissolution du gaz.

Lorsque la soude est partie, un peu de brome, introduit dans la cloche absorbera l'éthylène dont le volume sera ainsi connu par différence.

Les déterminations susceptibles d'apporter les erreurs les plus importantes sont :

(*) Une cause d'erreur sera la variation possible de la température de la soudure froide placée dans l'atmosphère du laboratoire, il sera facile de la rendre faible.

1° Celle du volume de gaz carbonique : une erreur de lecture de 1 mm. au débitomètre donnant environ 1,5 % d'erreur sur le débit ;

2° Celle du volume d'éthylène : une erreur de 0 cm³ 2 à la lecture de la cloche graduée peut donner un écart de 0 cm³ 4 pour le volume ayant passé en 15 ou 20 minutes. On pourra donc avoir une erreur de 1 à 2 cm³ pour le volume calculé pour une heure.

Nous avons donc été conduit — non à faire un calcul d'erreurs complet — mais tout au moins à mettre en évidence les variations du facteur n cherché pour de faibles erreurs faites dans la détermination du volume d'éthylène.

Dans le tableau contenant les résultats obtenus, nous avons ajouté une colonne indiquant — à côté de n calculé — les valeurs de n qui auraient été trouvées en supposant une erreur de $\pm 1/100$ sur le volume d'éthylène.

Si alors on cherchait à tenir compte d'autres causes diverses, (défauts des lectures pour le débitomètre, le thermomètre, le millivoltmètre, fatigue ou légers déplacements du catalyseur, etc...) on verrait que des écarts de l'ordre de 0,05 ou 0,06 avec la moyenne de n trouvée (0,40) ne pourraient être évités.

Les résultats suivants ont été obtenus, pour une alumine venant du nitrate :

| N° de l'exp ^e | Origine de l'alumine | T | a Masse de CO ₂ /heure | b Masse d'alcool/heure | Q Volume d'éthylène corrigé | Rendement % | n | Valeurs extrêmes de 100 n pour une erreur de 1/100 sur Q |
|--------------------------|----------------------|------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------|------|--|
| 1 | Nitrate | 305° | 7,51 8,22 | 2,129 1,091 | 143,7 113,6 | 13,8 20,4 | 0,35 | 32-38 |
| 2 | » | 305° | 8,12 8,90 | 2,206 1,322 | 120,4 95,4 | 11,2 14,9 | 0,45 | 41-49 |
| 3 | » | 320° | 8,27 8,67 | 3,048 1,061 | 109,2 80,2 | 7,3 15,5 | 0,33 | 31-35 |
| 4 | » | 320° | 7,34 8,22 | 3,299 0,941 | 119,5 74,4 | 7,4 16,1 | 0,41 | 39-43 |
| 5 | » | 310° | 6,80 6,74 | 2,670 1,158 | 124,8 100,8 | 9,53 16,9 | 0,39 | 36-42 |

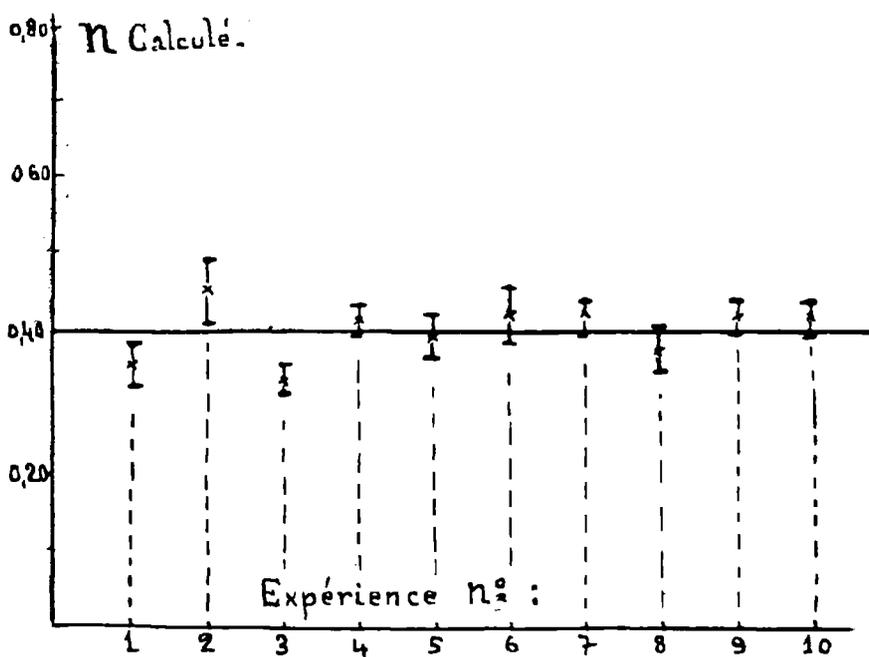
| N° de l'exp ^o | Origine de l'alumine | T | ^a Masse de CO ² /heure | ^b Masse d'alcool/heure | ^Q Volume d'éthylène corrigé | Rendement % | n | Valeurs extrêmes de 100 n pour une erreur de 1/100 sur Q |
|--------------------------|----------------------|------|--|-----------------------------------|--|-------------|------|--|
| 6 | Le même | 316° | 6,80 | 3,077 | 172,3 | 11,5 | 0,42 | 38-46 |
| | | | 7,27 | 1,924 | 144,5 | 15,4 | | |
| 7 | » | 310° | 6,42 | 2,743 | 169,3 | 12,6 | 0,42 | 40-44 |
| | | | 5,82 | 0,873 | 115,7 | 27,1 | | |
| 8 | » | 313° | 6,50 | 2,631 | 175,3 | 13,7 | 0,37 | 34-40 |
| | | | 6,80 | 0,992 | 127,0 | 26,0 | | |
| 9 | » | 313° | 6,28 | 2,691 | 182,2 | 13,9 | 0,42 | 40-44 |
| | | | 6,92 | 0,982 | 123,1 | 25,4 | | |
| 10 | » | 313° | 5,82 | 2,352 | 152,5 | 13,3 | 0,42 | 40-44 |
| | | | 6,11 | 0,814 | 102,4 | 26 | | |

Nous avons représenté les résultats trouvés en portant, pour chaque expérience dont le n° est mis en abscisse, la valeur de n trouvée, encadrée des limites indiquées dans la dernière colonne de tableau, et calculées comme il a été dit. On peut constater que les écarts avec la moyenne sont acceptables.

Nous pouvons donc admettre que, *dans les limites où la pression de la vapeur d'alcool a varié* (de 1 à 3,3 environ) l'adsorption de cette vapeur, par l'alumine, qui conduit à sa destruction en éthylène, obéit à la loi de Freundlich.

En réalité, ces limites ne sont pas très écartées et il serait plus exact de dire que la courbe représentant la pression de l'éthylène en fonction de la pression de l'alcool (dans des conditions bien définies) est voisine de la courbe théorique qu'on obtiendrait en appliquant la loi de l'adsorption avec $n = 0,40$, *dans les limites des pressions utilisées.*

Toutefois, le but de cette étude étant de rapprocher les résultats précédents des résultats obtenus dans une autre catalyse, il suffit que dans les deux cas, l'ordre de grandeur des pressions de la vapeur d'alcool reste le même.



BIBLIOGRAPHIE

(1) Gregorieff. — *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 33, 263 (1905).

(2) Sabatier et Mailhe. — *Bull. Soc. Chim.* (4), 4, 107, 341-524-733 (1907).

Sabatier et Mailhe. — *C. R.* 446, 1376 (1908).

— — — — — » 447, 16-106 (1909).

— — — — — » 448, (1909).

— — — — — *Ann. Chim. Phys.* (8), 20, 289 (1910).

(3) Adkins et ses collaborateurs — *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 385-2175 (1922).

Adkins et ses collaborateurs. — *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 145 (1925).

(4) H. S. Taylor et ses collaborateurs. — *J. Phys. Chem.*, 29, 1325 (1925).

H. S. Taylor et ses collaborateurs. — *J. Phys. Chem.*, 30, 145 (1926).

(5) Matignon. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 juillet 1935, 2, 1169-1181.

NOTE N° 3

Destruction pyrogénée du toluène

Lorsqu'on soumet les hydrocarbures à des températures croissantes, les molécules finissent par se disloquer à des températures plus ou moins élevées suivant leur nature et les conditions. On obtient des produits extrêmement variés et cela, d'autant plus qu'il est possible d'accélérer et de modifier cette transformation par la présence de catalyseurs (cracking en milieu liquide ou gazeux).

Au cours du raffinage sulfurique des huiles de pétrole, notamment, on a souvent constaté des polymérisations et des condensations. En ce qui concerne plus particulièrement les carbures aromatiques, de nombreux chercheurs en ont étudié la destruction par la chaleur (C Schultz (1), Hubner (2), Berthelot (3)). Ipatiew (4) constate qu'en présence de nickel, la température de destruction du benzène tombe de 750° à 300° (avec dépôt de charbon et de goudron).

Zanetti et Egloff (5), opérant avec des métaux com-

me catalyseurs indiquent que la destruction du benzène donne de l'hydrogène, des goudrons et un dépôt de charbon entre 500° et 800°.

Mead et Burk (6) indiquent que le benzène, en vapeur, entre 750 et 850 est détruit par passage dans un tube de quartz ou d'acier, donnant de l'hydrogène, de nombreux carbures légers, du diphényl, paradiphénylbenzène, etc... avec des produits davantage polymérisés.

Des expériences semblables ont été faites avec des carbures autres que le benzène : Rittmann et ses collaborateurs (7) ont opéré avec le toluène, le naphthalène, etc... En particulier, avec le toluène, ils ont obtenu une destruction complexe, reconnaissant notamment dans les produits recueillis du naphthalène, de l'anthracène, le diphényl, les méthyl-naphthalène et anthracène, etc...

Duffton et Cobb (8) trouvent en plus (entre 500° et 900°) du ditolyl, du stilbène et des goudrons.

Citons enfin comme expériences faites à température plus basse, en présence de métaux, les travaux de Sabatier et Senderens (9) qui, vers 350°, reconnaissent dans le craking du toluène, la formation d'hydrogène et de méthane avec dépôt de carbone.

De toutes ces recherches résulte que la destruction des carbures aromatiques (tout au moins pour le benzène et pour le toluène) commence seulement au-dessus de 500°, mais que la présence de certains catalyseurs (comme le nickel) abaisse cette température vers

300° environ, les produits obtenus sont alors extrêmement complexes.

Ayant eu besoin de rechercher quels corps pouvaient ainsi opérer le craking du toluène à des températures aussi basses que possible, nous nous sommes limité entre 200° et 460°.

Cette destruction du toluène peut se manifester de diverses façons.

Lorsque sa vapeur est entraînée par un courant de gaz carbonique, sur le catalyseur, on peut d'abord avoir des fumées qui forment un dépôt brun sur les parois du tube.

Le toluène condensé à la sortie peut prendre un aspect jaunâtre dû à ces fumées qui sont venues s'y dissoudre. De plus, les gaz venant de la destruction peuvent être recueillis dans une cloche graduée sur la cuve à potasse.

Enfin, un caractère extrêmement sensible est le noircissement du catalyseur lorsqu'on a affaire à un produit blanc ou très peu coloré.

Ayant eu à comparer l'activité des catalyseurs pour détruire le toluène, nous avons d'abord pensé à faire des expériences dans des conditions aussi semblables que possible (même température, même courant de gaz carbonique entraînant la même quantité de toluène pendant le même temps, mêmes quantités des catalyseurs) et à comparer les volumes des gaz libérés. En réalité, cette méthode est mauvaise car le principal facteur, la surface du catalyseur est inconnu.

Nous nous sommes alors arrêtés à une méthode qui pouvait paraître douteuse à priori : nous avons comparé à la cellule photoélectrique les noircissements des catalyseurs, ceux-ci ayant tous servi dans des conditions identiques.

Cette méthode, d'ailleurs très sensible, se justifie par les résultats obtenus. Il va d'ailleurs de soi que ces comparaisons ne peuvent avoir qu'une valeur qualitative. En outre, seuls, les produits blancs ou très peu colorés peuvent servir.

1° *Premières expériences non accompagnées de mesures.* — Le toluène utilisé est le même que celui ayant servi à propos de la seconde partie de cet ouvrage. L'appareil est le même et pour chaque expérience, nous avons fait passer 10 cm³ de toluène dont la vapeur était entraînée par un courant de gaz carbonique (4 litres à l'heure), l'expérience durait 1 heure.

De temps en temps, l'appareil était légèrement agité (ou le tube tourné sur lui-même) pour que toute la surface du catalyseur agisse de même.

ACTION DE LA SILICE. — De la silice calcinée, considérée comme pure, donnait une légère destruction vers 280°. Nous l'avons alors purifiée de la façon suivante :

Cette silice, d'abord bouillie dans l'eau puis lavée sur filtre plusieurs fois à l'eau bouillante est calcinée puis bouillie avec de l'ammoniaque, rincée, calcinée, traitée par de l'eau légèrement sodique ($\frac{1}{1000}$) puis en-

core bien lavée et calcinée. Le produit est alors devenu absolument inactif jusqu'à 320°, température qui n'a pas été dépassée.

Ayant entraîné la vapeur de toluène par un *courant d'air*, nous avons eu le même résultat négatif (le liquide condensé à la sortie s'évapore sans laisser aucune trace d'impureté).

ADDITION D'ACIDE SULFURIQUE. — La silice précédente est additionnée de traces d'acide sulfurique ($\frac{1}{1000}$ de son poids). Le toluène donne alors d'abondantes fumées lourdes, jaunâtres, dès 200°. Pour les 10 cm³ du liquide entraîné en vapeur par le gaz carbonique, la silice est entièrement brunie. Le même résultat est obtenu avec l'entraînement par l'air.

Une partie de cette silice sulfurique, non encore utilisée, étant bien lavée sur filtre puis séchée, il reste assez d'acide adsorbé pour avoir encore un brunissement, inférieur au précédent, quoique l'expérience ait été faite à 275°.

Après un lavage ammoniacal, la silice donne encore une légère teinte brune, le sulfate d'ammonium a donc une légère action. Enfin, après un lavage très soigné (plusieurs lavages ammoniacaux suivis d'ébullitions et de lavages sur filtre), la silice sulfurique est redevenue à nouveau inactive.

ACIDE PHOSPHORIQUE. — De la silice pure additionnée de traces d'acide phosphorique ($\frac{1}{1000}$ de son poids) donne, toujours dans les conditions expérimentales dé-

finis, une forte condensation à 250° (entraînement au gaz carbonique).

ACIDE ARSÉNIQUE. — L'acide est plus faible que les précédents. L'activité est également bien plus faible puisqu'il a fallu mettre sur la silice $\frac{1}{100}$ de son poids d'acide pour avoir un brunissement peu accentuée à 280° (entraînement au gaz carbonique).

ANHYDRIDE TUNGSTIQUE. — Ici, abandonnant la silice comme support, nous avons mis l'anhydride lui-même dans le tube (purification par lavages après ébullition dans l'acide azotique). L'action commence vers 250° mais comme la couleur jaune peut masquer le brunissement, nous avons recueilli les gaz venant du craking : à 350°, les 10 cm³ de toluène ont fourni 7 cm³ de gaz combustible (8 gr. d'anhydride).

Avec entraînement par l'air, il ne se forme pas de produit d'oxydation (ni aldéhyde benzoïque ni acide).

ANHYDRIDE MOLYBDIQUE. --- Action toute semblable à la précédente. Dans l'espoir que le toluène ou les produits de pyrogénéation allaient réduire partiellement MoO³ et amener alors une catalyse d'oxydation avec entraînement par l'air, nous avons fait passer 20 cm³ de toluène (durée de l'expérience : 3 heures) à 340° sans pouvoir déceler la présence d'aldéhyde benzoïque dans le toluène condensé.

Toutefois, cela a lieu à 460° où de l'aldéhyde se forme (par réduction de MoO³) même par entraînement par CO².

Les composés utilisés présentant la fonction acide, sont tous aptes à catalyser la destruction pyrogénée du toluène.

Pour les autres oxydes métalliques, l'activité est bien moins grande et nous l'avons étudiée comme cela a déjà été dit, par le noircissement mesuré à la cellule photoélectrique.

En outre, ayant constaté que cette action subsistait avec la silice portant des traces de sulfate d'ammonium, nous avons cherché l'action de certains sels, des sulfates et des phosphates.

Afin d'éviter un noircissement trop accentué, nous avons diminué la masse de toluène entraînée et nous avons modifiée l'installation afin de bien fixer toutes les conditions expérimentales :

Un courant de gaz carbonique, parfaitement purifié, sec, passe dans un débitomètre (3 l. 1 à l'heure) puis se sature de toluène à 94° dans un thermostat.

Le catalyseur est maintenu à température fixe dans le four à résistance, sa quantité n'intervient pas car la masse de toluène détruite est très faible (toutefois, nous en avons toujours pris sensiblement le même volume).

Le toluène, bien purifié, devra surtout être parfaitement exempt de xylène qui noircit les catalyseurs de façon bien plus active que le toluène (au contraire, l'action du benzène est bien plus faible).

Nous avons fait deux séries de recherches, à 310° et à 460° avec des sels et des oxydes blancs ou très

peu colorés ; tous ces corps devant être bien purifiés. Chaque expérience a duré 2 heures.

ÉTUDE PHOTOÉLECTRIQUE.

Le produit à étudier (d'abord le corps pur puis le corps ayant servi) est placé entre deux glaces identiques, de façon que la poudre, bien écrasée, ne laisse apparaître aucune trace de grains.

Ces glaces sont alors placées, sur un velours noir, recouvertes d'un carton garni de ce velours et portant une ouverture circulaire faite à l'emporte-pièce, devant la cellule photoélectrique. Un système optique bien fixe vient donner une tâche lumineuse circulaire d'éclairement homogène sur l'ouverture indiquée qui se trouve donc toujours à la même place par rapport à la cellule. Le circuit de celle-ci comporte une grande résistance qui se trouve également intercalée dans le circuit grille d'une pentode convenablement polarisée. Un flux lumineux Φ pénétrant dans la cellule provoque une variation I du courant plaque de la lampe, proportionnelle à ce flux.

Soit I_0 la valeur de I pour le corps pur et I_1 pour le corps ayant servi à la destruction du toluène et noir-ci, nous posons, pour valeur du noircissement :

$$N = \frac{I_0 - I_1}{I_0}$$

(Dans les expériences, les valeurs de I étaient de l'ordre de 30 milliamp.).

En outre, la masse de toluène ayant un peu varié dans les diverses expériences, nous avons posé que ce

noircissement — lorsqu'il est faible — est proportionnel à la masse m de toluène qui est passée ; nous avons donc ramené le noircissement à un gramme de toluène.

$$v = \frac{N}{m}$$

C'est ce nombre qui nous a servi à classer l'activité catalytique des divers corps (*).

Comme nous l'avons déjà indiqué, les valeurs trouvées pour v ne peuvent que servir à classer l'activité des corps sans prétendre, évidemment, en donner une mesure.

1° EXPÉRIENCES AVEC DES OXYDES MÉTALLIQUES :

Nous avons opéré avec quelques oxydes blancs, à 460°, nous avons eu le classement suivant (**):

| | ThO ² | MgO | ZnO | Al ² O ³ | ZrO ² | TiO ² |
|------------------|------------------|-----|-----|--------------------------------|------------------|------------------|
| $v \times 100 =$ | 0 | 1,6 | 1,8 | 3,5 | 5,2 | 11,2 |

L'ordre correspond à peu près à celui de l'activité en tant qu'acide. Toutefois, nous avons repris le cas de l'alumine pour les raisons suivantes : On sait que ce corps, soluble dans les acides et dans les bases fortes devient insoluble dans les acides lorsqu'il a été

(*) Ces mesures photoélectriques ont été faites dans les laboratoires de Monsieur Lambrey, professeur à l'Institut de Physique de Lille. Nous sommes heureux de le remercier ici pour l'amabilité avec laquelle il a mis ses installations à notre disposition.

(**) Pour la magnésie et pour l'oxyde de zinc, l'entraînement de la vapeur de toluène a été fait par l'air.

fortement chauffé. Sous cette forme, son activité catalytique sur les alcools devient nulle.

Pensant que — peut-être — l'insolubilité dans les acides pouvait venir du fait que cette alumine calcinée prenait comme nouvelle structure, la structure d'un acide, nous avons calciné au-delà de 800°, pendant 4 heures, de l'alumine identique à celle ayant fourni la valeur indiqué pour v (3,5).

Mise en service, cette alumine a , en effet, donné 8,0 pour nouvelle valeur de v , se montrant ainsi plus active, pour la destruction du toluène, après la calcination.

2° EXPÉRIENCES AVEC DES SELS.

Nous avons utilisé des sulfates et des phosphates, et cela, soit à 310°, soit à 460°.

Comme certains sels risquent d'être détruits vers ces températures (notamment le sulfate d'aluminium, à 460°), nous avons vérifié, dans le cas des sulfates, qu'il ne se dégageait pas de gaz sulfureux.

En outre, nous n'avons pas opéré à 310° pour des sels dont l'action était déjà très faibles à 460°.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Sulfates neutres,

| | | à 310° : | | | | | | |
|------------------|--|----------|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| | | K | Ba | Mg | Cd | Zn | Mn | Al |
| $v \times 100 =$ | | | 1,7 | 2 | 4,6 | 6,3 | 7,2 | 9,5 |

| | | à 460° : | | | | |
|------------------|--|----------|---------|-----|----|----|
| | | K | Ba | Mg | Mn | Zn |
| $v \times 100 =$ | | 0,5 | 1,6 (?) | 2,8 | 9 | 15 |

Phosphates neutres,

| à 310° : | | | | | |
|-----------|----|-----|-----|-----|-----|
| | Na | Mg | Cd | Zn | Mn |
| v × 100 = | | 1,1 | 2,0 | 3,6 | 7,9 |

| à 460° : | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|----|
| | Na | Mg | Al | Zn | Mn |
| v × 100 = | 0,5 | 1,9 | 4,4 | 6,3 | 10 |

Nous arrivons au résultat suivant :

L'action des acides se retrouve — très atténuée — dans les sels et cela, d'autant mieux, semble-t-il, que le métal du sel est moins électro positif.

Dans les exemples étudiés, l'action est sensiblement nulle pour les sels de potassium et prend sa valeur maxima pour le manganèse. Nous n'avons pu prendre de sulfates ou phosphates de métaux moins électro positifs soit à cause de la couleur, qui gêne les mesures, soit à cause de l'instabilité des sels qui se détruisent aux températures un peu élevées.

REMARQUE. — Des expériences de craking faites avec le benzène et avec le mélange des xylènes du commerce, purifié, montrent que la stabilité décroît rapidement du benzène au toluène puis aux xylènes, vis-à-vis de tous les catalyseurs utilisés.

CONCLUSION. — La destruction pyrogénée du toluène semble catalysée par tous les corps présentant la fonction acide. Lorsque les oxydes métalliques utilisés n'ont pas cette fonction (ou l'ont très faible), l'activité est très amoindrie.

En outre, il semblerait que dans les sels, les groupes acides gardent encore assez de liberté pour agir

sur le toluène en vue de provoquer sa destruction par la chaleur. Cette liberté semble d'autant plus grande que l'oxyde basique lié au radical acide est plus faible, c'est-à-dire vient d'un métal moins électro-positif.

Une telle action peut être rapprochée de la façon dont certains radicaux sont plus ou moins masqués vis à vis de leurs réactifs lorsqu'ils entrent dans des complexes. C'est cette idée, que dans les molécules, certains groupements d'atomes conservent une labilité suffisante pour agir comme agents de catalyse, qui nous a conduit à des expériences faites dans les parties II et III de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Schultz. — *Ber.*, 9, 547 (1876).
— *Ann. chim.*, 1880, p. 203 à 248.
- (2) Hubner. — *Ann. chim.*, 1881, p. 209-339.
- (3) Berthelot. — *Ann. chim.*, 1886, p. 469.
- (4) Ipatiew. — *Russ. Phys. chem.*, 39, 181 (1907).
— *Ber.*, 40, 1280 (1907).
- (5) Zanetti et Egloff. — *Ind. Engl. chem.*, 9, 350 (1917).
- (6) Mead F. C. et Burk R. E. — *Ind. Engl. Chem.*, 27, 299 à 301 (1935).
- (7) Rittmann, Byron et Egloff. — *Ind. Engl. Chem.*, 7, 1019 (1915).
Rittmann et Egloff. — *Met. chem. Ing.* 14, 15 à 18 (1916).
- (8) Duffton et Cobb. — *Gas. J.* 150, 588 à 591 (1920).
— *Gas. world* 72, 485 (1920).
- (9) Sabatier et Senderens. — *C. R.* 132, 210-656-1255 (1901).
-

OXYDATION CATALYTIQUE
DU TOLUENE EN BENZALDEHYDE
PAR L'OXYGENE DE L'AIR

TABLEAU DES RÉSULTATS OBTENUS

I. — N'ont présenté aucune action catalytique les corps suivants (essayés jusqu'à la température indiquée) *après purification*.

| | |
|--|----------|
| Cu réduit | 320° |
| Ag en mousse | 310° |
| MgO | 350° |
| ZnO | 310° |
| CuO | 310° |
| Cu ² O | 310° |
| NiO | 315° |
| ThO ² | 315° |
| ZrO ² | 310° |
| MoO ³ | 305° |
| Mn ² O ³ | 320° |
| TuO ³ | 310° |
| Magnésie partiellement sulfatée $\frac{1}{6}$ | 310° |
| Oxyde de zinc partiellement sulfaté $\frac{1}{6}$ | 310° |
| Fe ² O ³ venant de la calcination du sulfate ferri- que | 340° |

| | |
|--|------|
| Fe ² O ³ venant de la calcination du sulfate ferreux | 340° |
| Fe ² O ³ venant de la précipitation du nitrate ferrique par la soude | 340° |
| Fe ² O ³ venant de la précipitation du nitrate ferrique par la potasse | 340° |
| Fe ² O ³ venant de la précipitation du nitrate ferrique par l'ammoniaque | 340° |

RENDEMENTS, EN TOLUÈNE OXYDÉ (EN ALDÉHYDE)
 DONNÉS PAR LES DIVERS MÉLANGES ET SELS BASIQUES

| | Température | Rendement ‰ | |
|---|-------------|----------------|-----|
| Fe ² O ³ pur, traité par SO ⁴ H ² | 275° | 4,0 | |
| » » » PO ⁴ H ³ | 345° | 3,9 | |
| » » » AsO ⁴ H ³ | vers 300° | faible qqté | |
| Sulfate ferrique pur | 320° | 7,6 | |
| Phosphate ferrique pur | 295° | 7,5 | |
| Le même | 320° | 6,1 | |
| Sulfates basiques divers (traitements et lavages variés) | 1 | 330° | 4,7 |
| | 2 | 310° | 5,0 |
| | 3 | 310° | 7,9 |
| | 4 | 310° | 8,1 |
| | 5 | 310° | 3,9 |
| | 6 | 310° | 6,2 |
| | 7 | 310° | 5,6 |

| | | Température | Rendement ‰ |
|-------------------------|---|-------------|----------------|
| Phosphates basiques | 1 | 305° | 2,9 |
| | 2 | 305° | 3,2 |
| Molybdates basiques | 1 | 285° | 4,6 |
| | 2 | 295° | 1,3 |
| Tungstates basiques | 1 | 290° | 1,8 |
| | 2 | 360° | de 8 à 10 |
| Borates basiques .. | 1 | 280° | 8,5 |
| | 2 | 300° | 14 |
| | 3 | 300° | 5,8 |
| Chromate ferrique | | 260° | 5,6 |

| | | |
|--|--------------|---|
| Fe ² O ³ sur MgO | Jusqu'à 300° | 0 |
| ThO ² | » | 0 |
| ZrO ² | » | 0 |

| | | |
|----------------------------|------|-----|
| Phosphate de manganèse ... | 310° | 3,4 |
| » » » basique | 275° | 4,7 |
| Borate de manganèse | 300° | 6,9 |
| Tungstate de manganèse ... | 300° | 4,0 |
| Molybdate de manganèse ... | 300° | 4,0 |

| | | |
|--|------|-----|
| Cu ² O légèrement sulfaté ... | 220° | 1,0 |
| NiO partiellement réduit ... | 240° | 1 |

| | Température | Rendement ‰ |
|--|-------------|----------------|
| Cu réduit sur MgO | 315° | 0 |
| » Al ² O ³ | 275° | traces |
| » ThO ² | 275° | traces |
| » TiO ² | 260° | 2,0 |
| Tungstate de cuivre, réduit . | 275° | 4,2 |
| Cu sur charbon actif | 240° | 7,7 |
| Ag sur charbon actif | 235° | 8,3 |

Résumé et conclusions

Dans la 1^{ère} partie de notre travail, les 4 premiers chapitres traitent de l'oxydation catalytique de la vapeur d'alcool éthylique en aldéhyde, par l'oxygène de l'air, en présence de mélanges contenant du cuivre réduit.

Nous avons constaté que l'addition, à ce métal, des oxydes capables de détruire l'alcool vers 250-300°, en renforce énormément l'action (plus de cent fois).

Ces résultats semblaient indiquer que la catalyse, par de tels mélanges, se faisait à la surface de séparation des deux constituants.

Nous avons alors cherché une vérification quantitative de cette hypothèse en utilisant le cuivre associé à l'alumine.

La cause principale qui empêche toute comparaison quantitative des résultats obtenus est, évidemment, l'influence de la surface.

Nous avons pu éliminer celle-ci en nous servant des résultats donnés par des couples d'expériences successives, faites sur le même catalyseur immobilisé, et où, seule, la pression p de la vapeur d'alcool variait.

Ces expériences ont exigé, d'abord, l'étude de l'adsorption « chimique » de la vapeur d'alcool par l'alu-

mine, vers 300°, conduisant à la formation d'éthylène.

En utilisant de l'alumine purifiée avec beaucoup de soins, on constate que son activité reste très longtemps constante (après une période d'installation).

La comparaison des quantités d'éthylène fournies (lorsque la pression p , seule, varie) par un catalyseur parfaitement immobilisé, conduit aux résultats suivants :

L'adsorption considérée, de l'alcool par l'alumine, obéit à la loi de Freundlich *dans les limites des pressions utilisées* : la quantité adsorbée étant proportionnelle à p^n . Les expériences ont donné, pour n , la valeur 0,40.

Reprenant alors l'oxydation catalytique de l'alcool, nous avons supposé que l'aide apportée par l'alumine, au cuivre, était due à l'adsorption de la vapeur par cette alumine, au contact du cuivre.

En opérant, encore ici, dans des conditions rigoureusement identiques, le catalyseur ayant été obtenu avec la même alumine que celle utilisée ci-dessus, en ne faisant encore strictement varier que la pression p , la comparaison des quantités d'aldéhyde fournies par deux expériences successives permet d'éliminer l'influence de la surface.

L'application de la formule de Freundlich conduit alors au calcul de l'exposant n précédemment défini pour l'adsorption. Les résultats obtenus aux environs de 95° ont indiqué :

1° que pour les divers couples d'expériences (faites avec différents catalyseurs), on trouvait des valeurs

de n voisines les unes des autres (étant donnée la précision des mesures).

2° que ces valeurs trouvées sont également voisines du nombre 0,40 obtenu ci-dessus (leur moyenne valant 0,41) quoique les températures des expériences soient très différentes.

Ainsi, il semble bien que l'aide apportée par l'alumine au cuivre relève de son aptitude à détruire l'alcool lorsque la température est plus élevée.

Avant de détruire la molécule d'alcool, l'alumine, par son adsorption, la rendrait déjà plus vulnérable à l'oxydation.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'oxydation de la vapeur de toluène en benzaldéhyde par l'oxygène de l'air en présence de divers catalyseurs.

Nous avons d'abord montré que l'oxyde ferrique, cité comme catalyseur, n'agissait que grâce à la présence de traces d'acide sulfurique qui l'accompagnent et qu'il est très difficile d'enlever. Lorsque cet oxyde est purifié avec soin, son activité disparaît, elle reparaît s'il est traité de façon à se combiner à de très faibles quantités d'acides (SO^4H^2 — PO^4H^3).

Comparant ces résultats à ceux de la 1^{ère} partie, pensant que le radical acide (ou le sel correspondant) agissait sur le toluène alors que l'oxyde de fer agissait sur l'oxygène, nous avons d'abord cherché si les acides utilisés, puis d'autres, avaient une action sur le toluène. Cette recherche a ensuite porté sur les sels et nous a donné les résultats suivants :

1° *Tous les acides* agissent sur le toluène en vapeur pour provoquer sa destruction pyrogénée. L'action paraît — grossièrement — varier dans le même sens que la force de l'acide.

2° En outre, cette action subsiste dans les sels, d'ailleurs fort atténuée. Dans ce cas, nous avons fait des séries d'expériences dans des conditions bien déterminées, avec divers sels, et nous avons comparé les actions d'après le noircissement du catalyseur, grâce à la cellule photoélectrique. Les résultats ne peuvent que permettre un classement approximatif de l'activité des corps. Ils indiquent que, pour des sels d'un même acide, l'action est d'autant plus faible que le métal du sel est plus électro-positif.

Quant aux oxydes métalliques étudiés de la même façon, ils se sont montrés également actifs lorsqu'ils sont acides et au contraire, leur action devient très faible ou s'annule pour les basiques.

Il semble que — dans un sel — le radical acide garde assez de liberté pour agir encore catalytiquement sur le toluène. Cette hypothèse nous a guidé pour ce qui suit :

Les chapitres III, IV, V, indiquent de nombreuses expériences où, le mélange de vapeur de toluène et d'air passant sur différents corps, il en résulte que :

1° avec les catalyseurs d'oxydation classiques, bien purifiés : Fe^2O^3 — Mn^2O^3 — NiO — Cu — Ag ou d'autres corps comme CuO — Cu^2O , il n'y a pas d'oxydation du toluène, (jusque vers 300-320° env.).

2° lorsqu'on associe par juxtaposition ou combinaison l'un de ces catalyseurs avec un agent capable

de provoquer la destruction du toluène (SO^3 — P^2O^5 — MoO^3 — TuO^3 — CrO^3 — B^2O^3 — TiO^2 — Ni) on a *toujours* oxydation catalytique.

En particulier, signalons comme catalyseurs étudiés:

a) un très grand nombre de sels basiques de fer (ferrique).

b) des sels ferriques purs (sulfate-phosphate) montrant que l'oxyde Fe^2O^3 semble, lui aussi, garder sa propriété de catalyseur dans ses combinaisons.

c) des sels de manganèse.

Signalons en outre que la thorine qui aide le cuivre pour l'oxydation de l'alcool ne l'aide pas pour l'oxydation du toluène.

Au total, il semblerait que, dans les molécules, certains atomes ou groupements d'atomes (radicaux) conserveraient *en partie* leur action catalytique. La molécule agirait grâce à l'ensemble de ces actions qui se composeraient.

(On pourrait rapprocher cette action de groupements d'atomes, extérieure à la molécule, de la labilité des radicaux, qui sont plus ou moins bien dissimulés à leurs réactifs, dans les complexes) (*).

Quoiqu'il en soit, nous voyons que — pour les mélanges et pour les corps purs — les diverses parties peuvent agir séparément sur les divers corps intervenant dans la réaction.

En outre, ces actions sont semblables à celle du charbon actif agissant par adsorption.

La 3^{me} partie contient des applications de cette théorie. On voit par exemple que la thorine qui n'aide pas l'oxyde ferrique, pour catalyser l'oxydation du toluène, l'aide au contraire, d'une façon considérable, pour l'oxydation de l'ortho-crésol en acide salicylique; ce qui semble provenir de l'affinité de la thorine pour les oxhydriles.

On voit de même que la synthèse catalytique de l'anisol par le passage de vapeurs de phénol et d'alcool méthylique sur la thorine est grandement facilitée si on emploie les sels (tungstate-phosphate) de thorium. Le radical acide agissant sur le noyau benzénique.

Pour terminer, nous nous permettons de citer Faraday qui — il y a cent ans — disait déjà ce que nous avons essayé de démontrer :

(*) Un tel cumul des activités catalytiques des différentes parties d'une molécule semble bien avoir été aperçu par Senderens. (*Bull. Soc. ch. Fr.* (4), 1, 690 (1907).

« Je suis porté à croire... en ce qui concerne l'attraction dûe... à l'affinité chimique, que la sphère d'action des particules s'étend au-delà de celle des autres particules avec lesquelles elles sont unies immédiatement, d'une façon évidente, et que cette sphère d'action produit dans beaucoup de cas, des effets atteignant une importance considérable ».

(Faraday, *Phil. transl.*, 114, 55 (1834))

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

PRODUCTION ET DÉTECTION DES MICRO-ONDES

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A MAIGE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,

Le Recteur de l'Académie de Lille :

CHATELET.

Impr. G. SAUTAI, 46, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille.