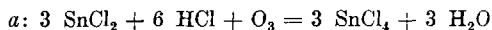


**52. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. X.
Ozonation du sel de Mohr et du chlorure stanneux**

par E. Briner et Mlle B. Bever.

(15. II. 36.)

Comme suite aux recherches entreprises dans ce laboratoire sur les particularités de l'oxydation par l'ozone, notre attention a été attirée par des essais dont les résultats ont été publiés, il y a assez longtemps déjà, par Y. Yamauchi¹⁾. Cet auteur s'est attaché à établir le mode de décomposition de l'ozone dans diverses réactions d'oxydation effectuées avec cet agent. Concernant l'action de l'ozone sur le chlorure stanneux et le sel de Mohr, il conclut que, dans le premier cas, l'ozone réagit par ses trois atomes d'oxygène, soit selon :



et, dans le second cas, par un seul atome d'oxygène, soit selon :



Cependant, comme ces mesures ont donné, dans chacun de ces cas, des quantités d'oxygène fixées légèrement supérieures aux quantités prévues par les équations ci-dessus, l'auteur écrit qu'il intervient peut-être une action simultanée de la part de l'oxygène ordinaire.

Rattachant ces résultats à ceux qui ont été enregistrés dans des recherches précédentes effectuées dans ce laboratoire, nous avons pensé que, dans les deux cas cités ci-dessus, l'ozone a pu agir aussi comme catalyseur d'oxydation, en se montrant capable d'entraîner des proportions plus ou moins fortes de l'oxygène dans lequel il est dilué. Les essais relatés ci-après montrent qu'il en est bien ainsi pour l'ozonation du chlorure stanneux, alors que l'ozonation du sel de Mohr répond pratiquement à l'équation *b*.

Les mesures ont été faites en se servant du mode opératoire décrit dans les notes antérieures²⁾. Comme précédemment, l'action oxydante de l'ozone est estimée par le rendement d'oxydation *RO*. Nous entendons par ce terme le rapport de la quantité d'oxygène fixée à la quantité d'ozone consommée égalée à 100. Il faut naturellement défalquer la quantité d'oxygène fixée par autooxydation; cette quantité s'établit par une opération préalable effectuée dans les mêmes conditions, mais avec un oxygène ne renfermant pas d'ozone.

Un autre mode d'estimation du pouvoir oxydant de l'ozone, auquel on a recours quelquefois, consiste à évaluer le coefficient

¹⁾ Am. 49, 55 (1913).

²⁾ Voir plus spécialement sur ce point: Briner et Biedermann, Helv., note III, 15, 1227 (1932).

d'utilisation de l'ozone (α) représentant le nombre d'atomes d'oxygène fixés par molécule d'ozone disparue.

Lorsqu'on constate que RO est plus grand que 100 ou que α est plus grand que 3, on peut compter que de l'oxygène a été entraîné dans l'oxydation. Si l'on admet que la molécule d'ozone comporte un seul oxygène actif, les valeurs de RO supérieures à 33 et de α supérieures à 1 signifieraient déjà une participation des molécules d'oxygène à l'oxydation.

Ozonation du chlorure stanneux¹⁾.

Les solutions traitées renferment 10% d'acide chlorhydrique. Nous nous sommes assurés au préalable, par des essais à blanc, que l'ozone n'était pas consommé du tout aux concentrations où nous avons utilisé ce corps, par son passage dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10%. Le tableau suivant renferme les résultats de nos essais. n_1 désigne le nombre de milliat.-gr. d'oxygène fixé par l'autoxydation; n_2 le nombre de milliat.-gr. d'oxygène fixé par l'ozonation (défalcation faite de l'oxygène fixé par autoxydation), N le nombre de millimol.-gr. d'ozone disparu. De ces chiffres, on déduit:

$$\frac{n_2}{3N} \cdot 100 = RO \text{ et } \alpha = \frac{n_2}{N}.$$

Tableau 1.

Débit de l'oxygène ozoné 10 l/h. Volume de solution soumis à l'ozonation 30 cm³.

Conc. SnCl ₂ en mol.-gr./l.	Conc.-O ₃ en %	Durée de l'ozonation en min.	n_1 (val. moy.)	n_2	N	RO	α
0,15	3,15	15	0,9	4,32	1,04	138,3	4,15
0,15	4,06	15	0,9	4,24	1,24	113,9	3,40
0,28	0,66	15	1,1	4,29	0,66	217,4	6,52
0,23	0,81	15	1,0	5,14	0,81	211,5	6,34
0,28	1,03	15	1,1	6,08	1,025	193,5	5,79
0,50	3,37	15	1,5	12,43	3,38	123,6	3,68
0,95	0,8	15	2,1	5,88	0,845	232,5	6,97
0,95	0,9	15	2,1	6,14	0,9	227,4	6,82
0,95	1,44	15	2,1	0,5	1,44	196,7	5,90
0,95	2,6	17,5	2,1	13,9	2,65	174,8	5,24
0,95	2,9	15	2,1	13,5	2,91	154,9	4,64
0,84	3,43	15	2,1	14,8	3,43	144,0	4,32

En ce qui concerne l'autoxydation par l'oxygène seul, on constate qu'elle est assez marquée (8 à 12%)²⁾. Les valeurs de RO et de

¹⁾ Il convient de rappeler ici que l'action de l'ozone sur le chlorure stanneux a déjà été étudiée par Schönbein (A. **89**, 293 (1854)), et par Williamson (Ibid. **61**, 14 (1847)).

²⁾ Rapporté à la substance mise en œuvre.

α montrent un très fort entraînement de l'oxygène dans la réaction. Dans ce cas encore l'oxygène entraîne augmente avec l'accroissement de la concentration en ozone.

Il est intéressant de noter qu'ici l'action de l'ozone est indirecte; en effet, elle s'exerce sur l'acide chlorhydrique, qui, en présence du chlorure stanneux, est oxydé, alors qu'il ne l'est pas lorsqu'il est seul.

Ozonation du sel de Mohr.

Schönbein¹⁾ a fait déjà la constatation que ce sel est oxydé en sel ferrique. Les lettres n_1 , n_2 et N ont la même signification dans ce tableau que dans le précédent.

Tableau 2.

Débit de l'oxygène ozoné 10 l/h. Volume de solution soumis à l'ozonation 30 cm³.

Conc. sel de Mohr en mol.-gr./l.	Conc.-O ₃ en %	Durée de l'ozonation en min.	n_1 (val. moy.)	n_2	N	RO	α
0,091	1,47	15	0,016	0,996	0,95	34,3	1,04
0,096	1,6	15	0,016	0,74	0,696	35,3	1,06
0,096	1,8	25	0,016	1,44	1,35	35,4	1,06
0,090	1,96	15	0,016	1,035	0,95	36,1	1,08
0,096	2,17	15	0,016	0,965	0,906	35,6	1,07
0,595*	0,4	60	0,12	1,45	1,41	34,3	1,03
0,538	1,97	15	0,15	1,56	1,52	34,0	1,02
0,538	2,4	15	0,15	1,83	1,83	33,3	1,0
0,87	0,4	65	0,08	1,31	1,28	34,0	1,02
0,725	0,8	15	0,08	0,65	0,615	35,0	1,05
0,87	1,34	30	0,08	2,15	2,05	35,1	1,05
0,87	2,76	15	0,08	2,16	2,24	31,4	0,94
0,87	2,86	15	0,08	2,13	2,23	32,0	0,96
0,87	2,87	15	0,08	2,16	2,22	32,7	0,98

* La substance a été additionnée d'acide, pour dissoudre l'hydrate de fer, et éliminer son action.

L'autoxydation est relativement faible (1 à 2%)²⁾. L'oxydation par l'ozone s'accomplit, dans la limite des erreurs d'expérience, à peu près comme le veut l'équation stoechiométrique citée plus haut.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève. Février 1936.

¹⁾ A. 89, 293 (1854).

²⁾ Rapporté à la substance mise en œuvre.