

lösung wurde während $4\frac{1}{2}$ Monaten fünfmal gemessen. Die Feinstruktur in der Vorbande trat auch in der belichteten Lösung stets auf. Cholestenon-oxim wurde im Hochvakuum destilliert und aus Pentan umkrystallisiert. Smp. 152—153°. Auch dieses Präparat war rein weiss und wurde direkt verwendet.

Pulegon (*Kahlbaum*). Einmal im Vakuum destilliert. Sdp. 29 mm 100,5—101°. Im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Carvon (*Fraenkel und Landau*). Zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. 19 mm 108—109°. Getrocknet wie Pulegon.

Mesityloxyd (*Fraenkel und Landau*) reinst. Destilliert. Sdp. 717 mm 128°. Getrocknet wie Pulegon.

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in früheren Arbeiten¹⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

40. Méthode d'analyse de l'ozone, à l'état très dilué, fondée sur l'action catalytique exercée par ce gaz dans l'oxydation des aldéhydes

par E. Briner et E. Perrottet²⁾.

(15. II. 37.)

Dans une note précédente³⁾, portant aussi sur le sujet traité ici, on a relevé l'intérêt spécial qui s'attache à l'analyse de l'ozone depuis que l'on a reconnu la présence de ce gaz dans l'atmosphère à l'état permanent, en faibles proportions il est vrai. Les physiciens spécialisés dans l'étude de l'atmosphère ont déterminé la teneur en ozone en étudiant les bandes d'absorption que possède ce gaz et dont la plus intense a son maximum dans l'ultraviolet, vers 2550 Å. Ces méthodes sont assez sensibles pour permettre d'évaluer des concentrations de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} auxquelles se trouve l'ozone dans l'air; mais elles nécessitent un appareillage: spectrographe, monochromateur, compteur d'électrons⁴⁾, compliqué et coûteux et, de plus, les mesures elles-mêmes sont particulièrement délicates. On aurait donc avantage à disposer d'un procédé chimique suffisamment sensible et basé sur une réaction bien spécifique de l'ozone; répondant à ces conditions, le procédé serait alors susceptible d'apporter un contrôle aux résultats des mesures optiques qui peuvent être faussées par la présence de substances absorbant dans la même région spectrale que l'ozone.

¹⁾ Helv. **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).

²⁾ Une note préliminaire sur ce sujet est insérée dans les Comptes Rendus de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, séance du 4 février 1937.

³⁾ Briner et Paillard, Helv. **18**, 234 (1935).

⁴⁾ C'est à l'aide d'un compteur d'électrons, appareil très sensible, que B. Stoll a pu évaluer récemment à 1×10^{-8} en moyenne la concentration en ozone de l'air en été au-dessus de la ville de Zurich. (Voir pour plus de détails sur ce sujet: B. Stoll, thèse Bâle 1935.)

Pour le dosage chimique de l'ozone, on utilise généralement la réaction de ce gaz sur l'iodure de potassium; elle convient bien jusqu'à des concentrations de 10^{-4} , mais au delà il faut introduire des facteurs correctifs, notamment pour tenir compte de l'iode entraîné par le courant gazeux¹⁾. L'oxydation de l'iodure de potassium par l'ozone a fait l'objet, de la part de *G. Guéron, M. Prettre et J. Guéron*²⁾, d'une étude approfondie quant à son mécanisme complexe et aux causes d'erreur qu'elle comporte. D'autres procédés ont été proposés pour le dosage de l'ozone très dilué. *Dauvilliers*³⁾, dont le travail a déjà été cité dans la note précédente, a eu recours à l'absorption de l'ozone par une solution aqueuse renfermant à la fois de l'iodure de potassium et de l'arsénite de sodium. Après *A. Maché*⁴⁾, *W. Heller*⁵⁾ préconise la mesure de la diminution de fluorescence d'une solution de fluorescéine traversée par le gaz contenant de l'ozone; mais cette méthode serait insuffisamment sensible aux concentrations inférieures à 2×10^{-7} réalisées dans les couches basses de l'atmosphère. *Gorodeski*⁶⁾ envisage la réaction de l'ozone sur le nitrite, déjà étudiée par *Usher et Rao*⁷⁾; le titre de la solution de nitrite avant et après le passage de l'ozone est déterminé par colorimétrie à l'aide de la réaction très sensible de *Griess-Ilosvay*.

Pour la mesure de concentrations en ozone aussi faibles que celles de ce gaz dans l'air, il nous a paru que l'on pourrait trouver avantage à s'écarter des processus dans lesquels le réactif et le corps à doser réagissent en proportions stoechiométriques. A cet effet, nous avons pensé mettre à profit la propriété⁸⁾ que possède ce gaz de catalyser — catalyser étant pris ici dans son acception la plus large — l'oxydation de certains corps chimiques et tout spécialement les aldéhydes et les sulfites. Cette action s'accomplit selon un mécanisme de réactions en chaînes, de telle sorte qu'une molécule d'ozone mobilise, pour l'oxydation, un plus ou moins grand nombre de molécules d'oxygène, lesquelles seraient restées inactives en l'absence de l'ozone. L'amplification de sensibilité ainsi réalisée paraît bien convenir au but poursuivi, car, comme il a été démontré dans les travaux signalés plus haut (*Briner et Biedermann*, loc. cit.), elle augmente notablement, tout au moins pour l'oxydation des aldéhydes et des sulfites, avec la dilution croissante de

¹⁾ *Briner et Paillard*, loc. cit.

²⁾ Bl. [5] 2, 295 et 1841 (1936).

⁴⁾ C. r. 200, 1760 (1935).

³⁾ J. Phys. Rad. 9, 455 (1934).

⁵⁾ C. r. 200, 1936 (1935).

⁶⁾ Mémoire russe analysé dans C. 1936, II, 340.

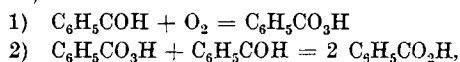
⁷⁾ Soc. 111, 799 (1917).

⁸⁾ Elle a été établie et étudiée dans de nombreuses séries de recherches faites au laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève. Voir plus spécialement C. r. Soc. Phys. et Hist. Nat., Genève, 27 avril 1931; *Helv.* 14, 794 (1931); *E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard*, *ibid.*, 14, 804 (1931); *E. Briner, A. Démolis et H. Paillard*, *ibid.*, 15, 201 (1932) et *J. chim. phys.* 29, N° 7 (1932); *E. Briner et H. Biedermann*, *Helv.* 15, 1227 (1932); *ibid.* 16, 213 (1933); *ibid.* 16, 548 (1933); *ibid.* 16, 1119 (1933); *ibid.* 16, 1125 (1933); *E. Briner et A. Gelbert*, *Helv.* 18, 1239 (1935); *E. Briner et B. Bever*, *Helv.* 19, 367 (1936). Dans le Bl. [5] 2, 295, (1935), déjà cité, *G. Guéron, M. Prettre et J. Guéron* signalent qu'ils ont reconnu une oxydation induite, assez faible d'ailleurs, de l'iodure par l'ozone. Dans les essais mentionnés plus haut (*Briner et Paillard*), nous avons recherché une action catalytique de ce genre, qui apparaissait possible à la suite des constatations insuffisamment nettes faites auparavant (*Briner et Biedermann*). Mais, par suite probablement de l'entraînement de l'iode par le courant d'air, l'action catalytique avait échappé aux observations.

l'ozone. Mais la production des chaînes de réactions étant un phénomène assez capricieux, il importait de soumettre le procédé à l'épreuve expérimentale.

Pour les essais, nous n'avons pas eu recours à la méthode pratiquée dans nos recherches précédentes consistant à diviser le courant gazeux ozoné en deux courants partiels circulant, l'un dans le réactif de dosage, l'autre dans le système à oxyder. Nous avons trouvé plus exact pour l'obtention d'un mélange très dilué d'introduire directement dans le courant gazeux, passant dans le système à oxyder, de l'ozone modérément dilué, de concentration déterminée par un dosage préalable. Cet ozone est prélevé, en volume mesuré, d'une burette graduée, de laquelle il est refoulé par l'eau provenant d'un vase de *Mariotte* situé à une certaine hauteur au-dessus de la burette; la pression est ainsi à peu près constante, si bien que le gaz s'écoule à une vitesse régulière et facilement contrôlable. Nous avons choisi, comme systèmes à oxyder, particulièrement adaptés au but à atteindre, des solutions d'aldéhyde, étudiées dans les recherches précédentes. Après l'essai, on mesure l'accroissement de l'acidité de la solution et on la défalque de celle enregistrée dans un essai à blanc opéré sur un gaz non additionné d'ozone. Pour assurer la reproductibilité des résultats, il faut prendre la précaution de maintenir le flacon barboteur à température constante et d'empêcher l'accès de la lumière, celle-ci accélérant fortement l'autoxydation des aldéhydes.

L'action catalytique de l'ozone peut être mesurée par le nombre de molécules d'oxygène mobilisées par chaque molécule d'ozone se trouvant dans le mélange gazeux. Le calcul se fait, en admettant que l'oxygène réagit, selon les réactions qui représentent globalement le processus¹⁾:



selon ce processus une molécule d'oxygène ayant réagi correspond à deux acidités normales. La valeur ainsi obtenue est un minimum, car l'acide perbenzoïque, que l'on trouve toujours en certaines proportions, est produit à raison d'une acidité normale par molécule d'oxygène; de plus et surtout, une partie de l'ozone traverse, comme il a été reconnu antérieurement, la solution d'aldéhyde sans être retenue. Mais les nombres, ainsi établis expérimentalement, ont la signification de coefficients d'amplification, qui expriment bien la sensibilité atteinte, par la méthode de dosage, dans les conditions des mesures.

Le tableau I renferme les résultats obtenus en faisant barboter, au débit de 10 litres/heure, le gaz renfermant de l'ozone dans une solution de 5 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de tétrachlorure de carbone. Dans la première colonne, sont données les concentrations absolues, dans le gaz, de l'ozone ajouté; dans la deuxième, ces concentrations en ‰. Les colonnes suivantes se rapportent à l'air; dans la colonne désignée par cm³ acide sont indiqués les accroissements (moyenne de deux mesures), en cm³ 0,1-N de l'acidité, par rapport à l'essai fait sur un gaz non additionné d'ozone; dans la colonne mol. O₂ mobil., on trouvera le nombre de molécules d'oxy-

¹⁾ Nous ne parlons pas ici de la nature des chaînes de réaction; voir à ce sujet les notes précédentes.

gène mobilisées, calculé comme il a été exposé plus haut. Viennent ensuite les colonnes qui se rapportent au mélange oxygène-ozone, avec les mêmes significations que pour le mélange air-ozone.

Tableau I.

conc. abs. O ₃	conc. O ₃ en %	air-ozone		oxygène-ozone		
		cm ³ acide	mol. O ₂ mobil.	cm ³ acide	mol. O ₂ mobil.	
		moyenne		moyenne		
10 ⁻³	0,1	65,1 } 65,2 }	65,1	7	161,0 } 162,0 }	18
10 ⁻⁴	0,01	42,7 } 43,3 }	43,0	48	125,0 } 129,0 }	140
10 ⁻⁵	0,001	18,0 } 18,1 }	18,0	200	48,0 } 51,5 }	560
10 ⁻⁶	0,0001	2,4 } 2,7 }	2,5	280	11,4 } 11,0 }	1230
10 ⁻⁷	0,00001	—	—	—	6,5 } 6,6 }	7280

Comme on le voit, l'effet est beaucoup plus fort dans l'oxygène que dans l'air et il croît avec la dilution, ainsi d'ailleurs que les recherches antérieures l'avaient établi.

Pour appliquer le procédé, nous avons représenté ces résultats par des courbes, en portant en abscisses le logarithme des concentrations et en ordonnées l'accroissement de l'acidité. Ces courbes, qui constituent en somme un étalonnage pour le mode opératoire pratiqué, sont régulières et presque rectilignes jusqu'aux concentrations de 10⁻⁶. Au delà, les causes de variation ne paraissent plus être négligeables, surtout pour le mélange air-ozone.

L'application de la méthode au dosage d'un ozone très dilué consistera à faire circuler, au même débit, dans le barboteur le gaz, air ou oxygène, renfermant l'ozone et à relever sur les courbes la concentration correspondant à l'acidité trouvée. Le procédé peut être employé pour des volumes gazeux inférieurs à 10 litres, en opérant au débit de 10 litres/heure pendant un temps *t*, plus court qu'une heure, et en ramenant ensuite l'acidité à celle qui aurait été enregistrée pendant une heure; une expérience à blanc portant sur la durée *t* est naturellement nécessaire. C'est ainsi que l'on a trouvé, pour la teneur en ozone d'un air aspiré dans le voisinage d'une lampe à mercure, les concentrations:

2 × 10⁻⁶ (correspondant à 4,8 cm³ acide 0,1-N) pendant 1 heure,

2 × 10⁻⁵ (correspondant à 2,2 cm³ 0,1-N) pendant 6 minutes (soit 2,2 × 10 = 22 cm³ pendant 1 heure).

Comme on l'a souvent remarqué, les concentrations d'ozone produit par les lampes à vapeur de mercure sont plus élevées dans

les premières minutes qui suivent l'allumage de la lampe, lorsque celle-ci est encore froide, d'où une moindre destruction thermique de l'ozone formé.

Ainsi qu'on le constate, la sensibilité du procédé tel qu'il a été mis en œuvre dans les essais relatés ci-dessus, n'est pas encore assez grande pour l'étude des concentrations de l'ozone dans l'air. Nous avons pu augmenter notablement cette sensibilité en nous servant d'une solution d'aldéhyde butyrique dans l'hexane, système dont l'oxydabilité est accélérée par l'ozone à un degré particulièrement élevé¹).

Le tableau II contient les résultats obtenus en opérant sur une solution de 5 gr. d'aldéhyde butyrique dans 20 cm³ d'hexane, dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut pour les mesures faites sur la solution d'aldéhyde benzoïque dans le tétrachlorure.

Tableau II.

conc. abs. O ₃	conc. O ₃ en %	air-ozone		
		cm ³ acide	mol. O ₂ mobilisées	
		moyenne		
10 ⁻³	0,1	214,8	215,5	24
		216,3		
10 ⁻⁴	0,01	176,0	177,0	200
		178,0		
10 ⁻⁵	0,001	68,0	67,5	760
		67,0		
10 ⁻⁶	0,0001	16,6	15,9	1790
		15,2		
10 ⁻⁷	0,00001	10,1	10,0	11200
		9,9		
10 ⁻⁸	0,000001	2,6	2,5	27000
		2,4		

Ainsi que le montre ce tableau, le gain de sensibilité par rapport aux conditions précédentes est considérable puisque, en ajoutant de l'ozone à la concentration de 10⁻⁸ dans l'air, l'accroissement d'acidité est de 2,5 cm³ d'acide 0,1-N, grandeur qu'il est aisé de mesurer. L'accroissement de sensibilité peut encore mieux être apprécié par les nombres de molécules d'oxygène mobilisées par chaque molécule d'ozone se trouvant dans le mélange. Ces nombres, qui ont le sens de facteurs d'amplification, sont 11 200 pour la concentration 10⁻⁷, et 27 000 pour la concentration 10⁻⁸. Quant à la reproductibilité du procédé, elle peut être considérée comme satisfaisante, comme en témoigne l'écart faible des résultats des deux mesures, pour chaque concentration, dont nous avons pris la moyenne.

¹) E. Briner et A. Lardon, Helv. 19, 850 (1936).

Les courbes, tracées ainsi qu'on l'a indiqué plus haut à propos du système aldéhyde benzoïque-tétrachlorure de carbone, comportent une partie presque rectiligne entre les concentrations 10^{-8} et 10^{-6} , qui est précisément le domaine à considérer pour la teneur en ozone de l'air atmosphérique. Ci-après, à titre indicatif, les teneurs en ozone de l'atmosphère établies par les physiciens dans différents lieux :

Scoresby Sund (Groenland) ¹⁾	3×10^{-7}
Jungfraujoch (3450 m.) ²⁾	3×10^{-8}
Arosa (1900 m.) ²⁾	$2,2 \times 10^{-8}$
Lauterbrunnen (800 m.) ²⁾	} $1,7 \times 10^{-8}$
Coire (600 m.) ²⁾	
Zurich (500 m.) ³⁾	1×10^{-8}

Nous devons mentionner, en terminant, le problème de la désazotation de l'air, qui ne paraît pas très facile à résoudre en raison des faibles concentrations de l'ozone dans l'air et qui se pose si l'on veut, pour des buts analytiques ou autres, partir comme base de référence d'un air absolument exempt d'ozone. Nous remarquons que la méthode décrite plus haut paraît assez sensible pour des études de ce genre puisque, ajoutant de l'ozone en quantité correspondant à la concentration à laquelle il existe dans l'air, on a enregistré un accroissement d'acidité de $2,5 \text{ cm}^3$ 0,1-N. Nous avons entrepris sur le sujet considéré à ce point de vue une série de recherches dont les résultats seront communiqués ultérieurement.

RÉSUMÉ.

Les méthodes chimiques d'analyse de l'ozone laissant à désirer pour le dosage de l'ozone à l'ordre de dilution auquel il se trouve dans l'air, nous avons utilisé un procédé basé sur l'action catalytique exercée par l'ozone dans l'oxydation des aldéhydes. Cette action convient au but à atteindre, car elle croît notablement avec la dilution. Les études ont porté sur l'oxydation, par un gaz contenant de l'ozone, des solutions d'aldéhyde benzoïque dans le tétrachlorure de carbone et d'aldéhyde butyrique dans l'hexane. La sensibilité de la méthode, atteinte dans les mesures faites sur les solutions d'aldéhyde butyrique dans l'hexane, est assez grande pour permettre de mesurer dans l'air des variations de concentrations d'ozone de l'ordre de 10^{-8} .

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève. Février 1937.

¹⁾ Valeurs mesurées par *Daurilliers* au début de l'année polaire, *J. Phys. Rad.* **9**, 455 (1934).

²⁾ *E. Chalonge, P. Götz et E. Vassy, Naturw.* **22**, 297 (1934).

³⁾ *B. Stoll*, thèse Bâle, 1935.