

Umkrystallisieren des Niederschlages aus wässrigem Alkohol lieferte dünne perlmutterglänzende Plättchen vom Smp. 300—304°. Mit dem Monomethylester der Iso-lacton-dicarbonensäure von *Ruzicka* und *Hofmann*¹⁾, die den gleichen Schmelzpunkt besitzt, besteht nach der Mischprobe Identität.

Zur Analyse wurde bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

4,807 mg Subst. gaben 12,25 mg CO₂ und 4,03 mg H₂O

C₃₁H₁₈O₇ Ber. C 69,87 H 9,09%

Gef. „ 69,51 „ 9,38%

Die analytischen Bestimmungen sind in unserem Mikrolaboratorium (Leitung Privatdoz. Dr. *M. Furter*) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorim der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

147. Méthode d'analyse de l'ozone très dilué. III.
Action sensibilisatrice du peracide présent dans l'aldéhyde.
Mesure de la teneur de l'air en ozone à différentes altitudes
par **E. Briner** et **E. Perrottet**.

(3. IX. 37.)

INFLUENCE DU PERACIDE PRÉSENT DANS L'ALDÉHYDE²⁾.

Dans des articles précédents³⁾, nous avons montré comment l'ozone à l'état très dilué pouvait être dosé grâce à l'action catalytique qu'il exerce dans l'oxydation des aldéhydes; cette action catalytique — ce terme étant pris dans son acception la plus large — s'interprète, comme l'autoxydation des aldéhydes, par un mécanisme de réactions en chaînes.

Dans un procédé d'amplification de ce genre, il s'agit surtout de réaliser une reproductibilité qui soit en rapport avec la sensibilité et la précision que l'on veut atteindre. Or, nous avons constaté que l'accroissement de l'acidité qui, comme nous l'avons établi, est une mesure de la teneur en ozone de l'air traversant le réactif aldéhydique, se reproduisait assez bien dans les conditions expérimentales adoptées.

Il est apparu cependant, à la suite d'observations ultérieures, qu'un élément important de la sensibilité, et par conséquent de la reproductibilité de la méthode était constitué par la teneur de la solution aldéhydique en peracide. En fait, il y a généralement un

¹⁾ Helv. **19**, 126 (1936).

²⁾ Quelques résultats sur ce sujet ont déjà été communiqués à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle à Genève, séance du 1er juillet 1937. C. R. de cette Société **54**, 101 (1937).

³⁾ Helv. **20**, 293, 451, 458 (1937).

peu de peracide dans l'aldéhyde, car ce corps prend naissance, à côté de l'acide et en des proportions plus ou moins fortes¹⁾, lors de l'autoxydation des solutions aldéhydiques en présence ou non d'ozone. Mais la teneur en peracide peut diminuer et même s'annuler si les échantillons d'aldéhyde sont maintenus suffisamment longtemps à l'abri de l'air, l'élimination du peracide étant d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Il y avait bien lieu de s'attendre à ce phénomène, car le peracide réagit avec une certaine vitesse sur l'aldéhyde pour donner de l'acide²⁾.

Or, ainsi que nous l'avons reconnu en préparant le réactif aldéhydique avec des échantillons d'aldéhyde conservé à l'abri de l'air à des températures supérieures à 20° (température qui a régné dans nos salles de laboratoires pendant les mois de juin et de juillet), il se produit une notable diminution de la sensibilité du réactif à l'action de l'ozone.

Ces observations nous ont amenés à procéder à quelques essais systématiques en vue d'établir l'influence exercée par la présence de peracide sur la vitesse d'oxydation, mesurée par l'accroissement de son acidité, des solutions aldéhydiques traversées par de l'air renfermant des proportions déterminées d'ozone. Nous examinerons ici l'effet exercé par le peracide seulement du point de vue pratique pour le problème analytique envisagé, en nous réservant d'étudier d'une manière plus approfondie, dans un mémoire ultérieur, les causes de l'action sensibilisatrice du peracide.

Sans faire ici la bibliographie détaillée du sujet, nous remarquerons cependant que les résultats obtenus par divers auteurs sur l'influence du peracide dans l'autoxydation de l'aldéhyde sont loin d'être concordants. C'est ainsi que, dans ses recherches sur la vitesse d'autoxydation des aldéhydes, *Bäckström*³⁾ indique que la formation de peracide favorise l'activation de l'aldéhyde, ce qui signifie qu'elle provoque un allongement des chaînes si l'on adopte les termes appropriés aux réactions en chaînes. D'autre part, *Reymond*⁴⁾ a trouvé que l'acide perbenzoïque ajouté à l'aldéhyde benzoïque ralentit l'oxydation de ce corps après quelque temps du moins⁵⁾. Il y a lieu de remarquer ici que ces deux auteurs opèrent par une méthode statique: mesure de la vitesse d'absorption de l'oxygène par l'aldéhyde contenu dans un récipient agité à une cadence donnée, alors

¹⁾ Voir notamment sur cette question *Briner et Lardon*, *Helv.* **19**, 850 et 1063 (1936).

²⁾ *Briner et Lardon*, loc. cit.

³⁾ *Meddel. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.* **6**, N° 15, p. 33 (1927).

⁴⁾ *J. chim. phys.* **28**, 316 (1931).

⁵⁾ Il est probable, ce que quelques-uns de nos essais nous portent à croire, qu'il y a une teneur optima en peracide.

que, dans nos essais, nous avons eu recours à une méthode dynamique: circulation du gaz à un débit bien déterminé dans l'aldéhyde¹).

Ci-après les résultats de nos essais.

Dosage du peracide.

Le titre en peracide a été établi par la méthode classique: addition d'une solution d'iodure de potassium acidulée et titrage par le thiosulfate de l'iode libéré. Dans la suite, nous donnerons toujours le titre du peracide exprimé en cm^3 0,1 N de thiosulfate.

Préparation des solutions d'aldéhyde renfermant le peracide en proportions déterminées.— Pour cette préparation, nous faisons passer de l'air dans la solution aldéhydique contenue dans un barboteur non noirci. Dans ces conditions, c'est-à-dire avec l'action de la lumière²), il se produit, à côté de l'acide, des proportions notables de peracide. On se sert ensuite de cette solution enrichie en acide pour préparer, par mélange avec une autre solution aldéhydique ne renfermant pas de peracide, des solutions à teneur donnée en peracide. Ces dernières seront alors soumises au courant de gaz, selon la méthode opératoire décrite dans les notes précédentes, soit dans les conditions suivantes: durée une heure; débit du courant gazeux 10 litres/heure; volume de la solution 25 cm^3 ; composition de la solution 20 cm^3 de dissolvant et 5 cm^3 d'aldéhyde; barboteur noirci immergé dans de la glace fondante. Le gaz traversant la solution d'aldéhyde sera, soit de l'air renfermant de l'ozone à une teneur déterminée (étalonnage du dispositif), soit du gaz à teneur en ozone à mesurer.

Relatons d'abord le résultat de deux essais qui ont mis en évidence d'une manière particulièrement nette l'influence exercée par le peracide. Une solution d'aldéhyde butyrique qui ne contenait pas de peracide parce qu'elle avait été maintenue longtemps à l'abri de l'air et à une température supérieure à 20° , n'accuse pas, après l'opération, un accroissement d'acidité, alors qu'une solution semblable, qui renferme du peracide en quantité équivalente à 2 cm^3 thiosulfate 0,1 N, donne lieu à un accroissement d'acidité de $1,8 \text{ cm}^3$ 0,1 N. Pour apprécier d'une manière plus quantitative l'action sensibilisatrice du peracide, nous avons ajouté à de l'air préalablement désazoné de l'ozone, de façon à réaliser une concentration de 10^{-7} . En nous servant du même réactif aldéhydique, nous avons alors enregistré un accroissement d'acidité de $6,5 \text{ cm}^3$ 0,1 N. Comparant avec le résultat indiqué dans une note précédente³), soit un accroissement d'acidité de 10 cm^3 0,1 N obtenu avec un réactif aldéhydique à teneur en peracide mesurée par 2 cm^3 thiosulfate 0,1 N, nous trouvons une diminution de sensibilité de 3,5. Faisant alors le calcul approximatif du nombre de molécules d'oxygène mobilisées (c'est-à-dire de la longueur des chaînes), selon la méthode qui a été exposée précédemment⁴), nous trouvons que l'élimination du peracide a raccourci

¹) Les résultats que nous avons obtenus en employant la méthode statique (utilisation d'un appareil *Warburg*) pour l'étude de l'action catalytique exercée par l'ozone dans les phénomènes d'autoxydation font l'objet de la note suivante.

²) Nous aurons à revenir, dans un travail ultérieur, sur les particularités de l'autoxydation des aldéhydes à l'obscurité et à la lumière, telle qu'elle s'accomplit dans les opérations conduites selon la méthode que nous avons adoptée.

³) *E. Briner et E. Perrottet*, *Helv.* **20**, 297 (1937).

⁴) *E. Briner et E. Perrottet*, loc. cit., p. 295.

les chaînes de 11 000 à 7 000. Ces constatations seraient donc en accord avec celles faites par *Bäckström*.

Les essais suivants ont eu pour but de préciser jusqu'à quel point des variations de la teneur en peracide influencent les accroissements d'acidité qui nous servent à mesurer la concentration en ozone. Ils ont été faits en utilisant comme dissolvant une fraction d'un pétrole lampant, car nous avons besoin, pour les mesures en altitude, c'est-à-dire en dépression, d'un dissolvant beaucoup moins volatil que l'hexane.

Préparation du dissolvant: Le pétrole lampant est traité par de l'oléum pour enlever les hydrocarbures non saturés; il est lavé ensuite avec une solution diluée de soude caustique, puis avec de l'eau distillée et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. Pour l'usage, on recueille la fraction qui passe à la distillation entre 180 à 200°.

Essais sur des solutions d'aldéhyde benzoïque dans le pétrole:

Teneur initiale en peracide . . .	0	1	2,1	1,8
Accroissement d'acidité	0	1,1	2,3	2,3

Ces résultats confirment la nécessité de la présence d'un peu de peracide si l'on veut obtenir des accroissements mesurables d'acidité avec l'air renfermant de l'ozone à la dilution à laquelle il existe dans l'atmosphère à Genève. De plus, on relèvera que des variations de peracide correspondant à quelques dixièmes de cm³ thiosulfate 0,1 N, aux environs de la teneur de 2 cm³ à laquelle on opère généralement, ne donne pas lieu à des variations appréciables de l'accroissement d'acidité. D'ailleurs cette teneur en peracide correspondant à 2 cm³ thiosulfate 0,1 N se maintient à peu près constante pendant l'essai¹⁾.

Les séries suivantes d'essais ont été faites en utilisant l'aldéhyde butyrique, qui est le réactif que nous utilisons généralement pour le dosage de l'ozone parce qu'il est plus sensible que l'aldéhyde benzoïque.

Les échantillons de l'aldéhyde butyrique utilisé avaient été conservés dans une atmosphère de gaz carbonique et dans l'obscurité. Par suite de la température ambiante élevée (plus de 20°), le peracide avait complètement disparu. Voici les résultats enregistrés dans trois essais, le premier relatif à l'air ordinaire, les 2 autres à l'air désozoné additionné d'ozone de manière à réaliser les concentrations indiquées ci-après.

	Air ordinaire	conc. O ₃ 10 ⁻⁸	conc. O ₃ 10 ⁻⁷
Accroissement d'acidité	0	0,6	6,5

¹⁾ Cette constatation est à rapprocher des résultats enregistrés dans un autre travail, qui ont montré qu'en faisant passer dans une solution d'aldéhyde benzoïque dans le pétrole de l'oxygène renfermant de l'ozone à 1 ou 2%, il se forme de l'acide perbenzoïque en proportions relativement faibles, qui atteignent assez rapidement une limite aux environs de laquelle elles se tiennent ensuite (*Thèse Niewiazska, Genève 1937*).

De ces résultats, on peut conclure que l'air ordinaire à Genève renferme l'ozone à une concentration un peu plus faible que 10^{-8} , ce qui avait été déjà constaté. Le résultat correspondant à la teneur 10^{-7} est celui qui a servi plus haut à calculer le raccourcissement des chaînes entraîné par la suppression du peracide.

Dans une autre série d'essais, nous avons voulu nous rendre compte de l'effet exercé sur la sensibilité du réactif aldéhydique par le chauffage de ce réactif. Rappelons que ce réactif contient du peracide à une teneur mesurée par 2 cm^3 thiosulfate $0,1 \text{ N}$ et que le chauffage fait disparaître ce peracide, tout au moins à la limite de sensibilité de l'analyse.

	Accroissement d'acidité	
	Air ordinaire	Air renfermant de l'ozone à la concentration 10^{-7}
Réactif chauffé à 30° pendant $\frac{1}{2}$ heure	0	6,4
Réactif chauffé à 80° pendant $\frac{1}{4}$ d'heure	0	1,5

Ainsi le chauffage à 80° diminue la sensibilité beaucoup plus fortement que le chauffage à 30° . Cela est dû au fait que le chauffage à 80° fait disparaître de faibles proportions de peracide qui subsistaient encore après le chauffage à 30° , ou bien qu'il donne lieu à la formation de produits antioxygènes¹⁾.

La conclusion pratique de ces essais est donc que le peracide exerce, par sa présence, une action sensibilisatrice sur la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde en présence d'ozone. Si l'on veut mettre à profit, pour le dosage de l'ozone très dilué, l'effet mobilisateur que produit ce gaz sur l'oxygène dans l'autoxydation des aldéhydes, il faudra opérer avec un réactif aldéhydique contenant une quantité bien déterminée de peracide. Quant à l'acide lui-même, sa concentration ne paraît pas influencer d'une manière bien marquée sur la sensibilité de la réaction de l'ozone, car nous avons enregistré à peu près toujours le même accroissement d'acidité en faisant barboter l'air dans des réactifs aldéhydiques comportant des teneurs initiales en acide assez différentes.

¹⁾ *Reymond* (loc. cit.), signale la formation de traces de stilbène, qui est un anti-oxygène énergétique, dans l'aldéhyde benzoïque exposé pendant 30 heures, à la température ordinaire, à l'action d'une lampe. Il n'est donc pas exclu que du stilbène puisse se former aussi par le chauffage à 80° .

MESURE DE LA TENEUR DE L'AIR EN OZONE À DIFFÉRENTES
ALTITUDES.

La méthode dont le principe avait été indiqué dans les notes précédentes est basée sur les données expérimentales telles qu'elles ont été établies précédemment et complétées dans le présent travail.

Pour la commodité des opérations « en campagne », la circulation de l'air dans le barboteur et dans l'anémomètre mesureur de débit est produite par aspiration. A cet effet, le barboteur et l'anémomètre sont reliés par une canalisation au robinet supérieur d'un gazomètre rempli d'eau; celle-ci s'écoule par le robinet inférieur dans une tubulure dont le débouché à l'air est à un niveau inférieur de 2 m. à celui du gazomètre. La dépression ainsi créée est suffisante pour assurer un courant régulier de 10 litres/heure dans le barboteur et dans l'anémomètre. Pour régler le débit d'une manière très régulière, l'eau s'écoule par une pointe effilée et l'on agit sur la vitesse du courant en serrant plus ou moins, au moyen d'une pince, un petit tube de caoutchouc intercalé sur la canalisation d'écoulement.

Le gazomètre contenant une douzaine de litres est gradué en litres, ce qui permet un contrôle du volume d'air aspiré passant dans le barboteur et l'anémomètre.

Le barboteur est une éprouvette de 10 cm. de hauteur et de 3 cm. de diamètre. Il est soigneusement enduit d'un vernis noir et entouré d'une couche épaisse de feuilles d'étain. La nécessité d'éliminer l'action de la lumière a été justifiée dans les notes précédentes. Pour maintenir la température constante, le barboteur est immergé dans de la glace fondante.

Pour enlever et replacer plus commodément et rapidement le barboteur sur le circuit des gaz, il est relié à l'anémomètre par un joint rodé. Le tube amenant l'air dans le barboteur débouche dans le réactif par une pointe effilée. Quant au réactif, il est formé, comme on l'a indiqué, d'une solution de 5 cm³ d'aldéhyde butyrique dans 20 cm³ de pétrole, avec une teneur en peracide mesurée par 2 cm³ 0,1 N thiosulfate. L'opération dure une heure, après quoi le réactif aldéhydique est analysé rapidement dans un local peu éclairé, ceci pour éviter une autoxydation au cours de l'analyse.

L'accroissement d'acidité du réactif (exprimée en cm³ 0,1 N) est une mesure, ainsi qu'on l'a montré, de la concentration d'ozone dans l'air. Pour en déduire la valeur de cette concentration, on doit établir une courbe d'étalonnage (c'est ce que nous avons fait précédemment dans un cas) ou, ce qui est largement suffisant, on encadre la mesure entre deux autres mesures faites sur de l'air contenant des proportions inférieure et supérieure, bien déterminées, en ozone; ces concentrations sont réalisées en utilisant le mode opératoire décrit dans la note précédente.

On interpole alors linéairement entre les deux résultats servants d'étalonnage, ce qu'il est permis de faire, pour deux concentrations d'ozone pas trop différentes, car la courbe d'accroissement d'acidité en fonction de la concentration en ozone est linéaire sur un intervalle pas trop étendu¹).

Naturellement les mesures d'étalonnage doivent être faites dans des conditions de pression voisines de celles de la région dans laquelle on fait la mesure. Pour cela, il suffit, dans l'étalonnage, d'aspirer, au moyen d'une trompe, l'air renfermant l'ozone en concen-

¹) Dans la courbe donnée précédemment (*E. Briner et E. Perrotet*, loc. cit., p. 460), une erreur d'échelle a été commise pour le point correspondant à la concentration 5×10^{-8} . L'abscisse qui exprime cette concentration a une valeur 3,3 fois plus grande que celle qui a été prise, en sorte que l'ascendance marquée de la courbe dans cette région disparaît complètement. Cette erreur n'a pas eu de répercussion sur l'estimation de la concentration d'ozone de l'air à Genève, car celle-ci a été encadrée entre deux points correspondant aux concentrations 5×10^{-9} et 10×10^{-9} .

tration déterminée et de régler à la valeur voulue, par un robinet la pression du gaz circulant dans l'anémomètre et le barboteur.

Ci-après les résultats trouvés pour la concentration de l'ozone dans l'air à différents endroits et à différentes altitudes.

	Altitude	Pression moyenne	Accr. acidité cm ³ 0,1 N	Conc. O ₃
Genève	400 m.	730 mm. Hg	1,8	$0,7 \times 10^{-8}$
Zermatt ¹⁾	1650 m.	626 mm. Hg	2,4	$1,4 \times 10^{-8}$
Rochers de Naye ¹⁾	2000 m.	590 mm. Hg	2,6	$1,7 \times 10^{-8}$
Gornergrat ¹⁾ . . .	3200 m.	530 mm. Hg	3,3	$3,8 \times 10^{-8}$

Remarques au sujet de ces résultats.

Comme on le voit, la sensibilité de la méthode est suffisante pour faire apparaître des différences nettes de l'accroissement d'acidité du réactif aldéhydique lorsqu'on passe des altitudes de 400 à 1600, 2000 et 3200 mètres.

Les valeurs trouvées pour la concentration en ozone présentent une certaine garantie d'approximation puisqu'elles sont établies par comparaison avec un gaz auquel on a incorporé de l'ozone en proportions bien déterminées.

Mais, malgré que des mesures répétées dans les mêmes conditions n'accusent souvent pas des différences de plus de 10%, nous croyons devoir tenir compte de variations plus grandes dans la reproductibilité; c'est pourquoi nous estimons les concentrations mesurées pour l'ozone exactes à $0,2-0,3 \times 10^{-8}$.

Les valeurs trouvées pour la concentration d'ozone aux différentes altitudes — valeurs qui sont des valeurs moyennes car elles subissent naturellement des fluctuations avec l'agitation de l'air — sont assez voisines de celles qui ont été déterminées par la méthode physique habituelle: mesure de l'absorption ultraviolette d'une couche d'air²⁾.

RÉSUMÉ.

Les recherches exposées ci-dessus ont montré que la présence en quantité déterminée de peracide dans le réactif aldéhydique constitue un élément important de sensibilité et de reproductibilité de la méthode proposée pour l'analyse de l'ozone très dilué. La méthode a été améliorée en tenant compte de cette constatation;

¹⁾ Nous adressons nos vifs remerciements aux Compagnies « Montreux-Territet-Glion-Rochers de Naye » et « Viège-Zermatt-Gornergrat » ainsi qu'aux hôtels des Rochers de Naye, de Zermatt et du Gornergrat, qui par leur accueil obligeant nous ont facilité l'exécution de nos mesures.

²⁾ Pour les renvois bibliographiques relatifs à ces données, voir la note N^o 1.

elle a conduit aux résultats suivants pour la mesure de la concentration de l'ozone de l'air dans différents endroits et à différentes altitudes.

	Altitude	Concentration d'ozone
Genève	400 m.	$0,7 \times 10^{-8}$
Zermatt	1650 m.	$1,4 \times 10^{-8}$
Rochers de Naye	2000 m.	$1,7 \times 10^{-8}$
Gornergrat	3200 m.	$3,8 \times 10^{-8}$

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

Août 1937.

**148. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur
d'oxydation. IX. Analyse de l'ozone très dilué. IV.**

Etude des réactions par la mesure de l'oxygène absorbé

par **E. Briner** et **E. Perrottet**.

(3. IX. 37.)

Les résultats exposés dans les recherches précédentes ont été obtenus en faisant circuler de l'air ou de l'oxygène renfermant l'ozone dans les systèmes étudiés au point de vue de l'action catalytique d'oxydation que l'ozone est susceptible d'exercer sur eux. Or, c'est là une méthode dynamique. La question s'est posée de savoir si la mesure de l'oxygène absorbé par la réaction, autrement dit, l'emploi d'une méthode statique, permet de déceler d'une manière aussi sensible l'entraînement, dû à l'ozone, de l'oxygène dans l'oxydation.

Nous devons rappeler à ce sujet que, dans un de nos premiers travaux¹⁾, un procédé statique consistant à maintenir pendant un certain temps le gaz ozoné en présence d'aldéhyde dans un ballon-laboratoire avait mis en évidence une action catalytique. Il avait même été reconnu, dans des essais comparatifs, que l'effet catalytique était beaucoup plus marqué aux faibles concentrations en ozone; ce dernier phénomène, qui présente un intérêt spécial, a été étudié par la méthode dynamique dans plusieurs mémoires précédents. De même *Fischer, Dull et Volz*²⁾, qui se sont occupés en même temps que nous de l'action inductive d'oxydation exercée par l'ozone, ont aussi reconnu un effet en mettant en présence, par un procédé statique, l'ozone et l'aldéhyde dans une éprouvette de *Bunte* et en agitant le

¹⁾ *E. Briner, A. Démolis et H. Paillard, J. chim. phys.* **29**, 339 (1932).

²⁾ *A.* **486**, 80 (1931).