

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).

système. Dans nos essais et dans ceux de ces auteurs, la réaction a été suivie par une méthode analytique.

Mais il importait de nous rendre compte, dans un but pratique (l'analyse de l'ozone dilué) si la mesure de l'oxygène absorbé pouvait présenter la sensibilité et la reproductibilité que nous avons pu réaliser dans la méthode dynamique exposée dans les notes précédentes. Dans le cas affirmatif, le procédé statique présenterait, pour l'étude de l'action catalytique d'oxydation de l'ozone et pour les applications de cette action deux sérieux avantages: 1^o un emploi plus général, car la mesure de l'oxygène absorbé rend l'expérimentateur indépendant d'une méthode analytique appropriée à la nature de la réaction examinée, 2^o la mise en œuvre d'un volume gazeux beaucoup plus faible, ce qui constituerait une supériorité pour l'analyse de l'ozone de l'air.

Ainsi, pour préciser l'objectif principal de la présente étude, nous voulions examiner si la méthode statique, appliquée à nos réactifs aldéhydiques, permet de mettre en évidence une différence de comportement entre l'air ordinaire et l'air désazoné, et si les résultats offrent une reproductibilité suffisante pour se prêter à des déterminations de l'ozone très dilué.

Pour ces essais, nous avons utilisé un appareil *Warburg*, installé à l'Institut de Botanique générale de l'Université et que M. le Prof. *Fernand Chodat*, directeur de cet institut, a bien voulu mettre à notre disposition¹⁾.

Après quelques essais préliminaires, qui nous ont montré les conditions — notamment les valeurs des concentrations en aldéhyde des solutions — qu'il convenait d'adopter pour nous trouver dans le domaine de bonne utilisation de l'appareil, nous avons procédé à différentes séries d'essais. Ci-après, tout d'abord, quelques indications sur l'appareil.

L'appareil comporte trois auges, qui ont été noircies pour éviter l'action de la lumière; l'une sert de thermo-baromètre pour établir les corrections dues aux fluctuations de température; dans les deux autres, on introduit le réactif aldéhydique et le gaz oxydant: air ordinaire, air désazoné²⁾ ou air désazoné additionné d'ozone, de manière à réaliser une concentration donnée. Les auges ont été préalablement débarrassées du gaz qu'elles renfermaient auparavant par un rinçage soigné. Elles sont placées dans un thermostat maintenant la température constante au dixième de degré près et agitées à la cadence de 83 battements par minute. Connaissant, par le calibrage, les volumes des auges, on peut déterminer le volume d'oxygène absorbé correspondant à chaque lecture.

Mesures avec un réactif à base d'aldéhyde benzoïque.

Composition du réactif: 5 cm³ d'une solution formée par 5 cm³ d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de pétrole³⁾.

A. Réactif ne contenant pas de peracide.

Les variations manométriques correspondant aux auges contenant l'air et l'air désazoné sont identiques.

¹⁾ Nous adressons nos remerciements à M. le Prof. *Chodat*, ainsi qu'à son assistant, M. le Dr. *G. Carrisson*, pour le concours qu'ils nous ont prêté.

²⁾ Voir, pour les conditions dans lesquelles on opère la désazonation, *Helv.* 20, 451 (1937). ³⁾ Pour la préparation du pétrole, voir la note précédente.

B. Réactif contenant du peracide.

Le peracide a été préparé comme il a été indiqué dans la note précédente; le réactif en contient une quantité correspondant à 0,5 cm³ 0,1 N de thiosulfate de sodium.

Voici les résultats obtenus¹⁾; n représente en mm³ le volume d'oxygène absorbé.

Température	Durée	Valeurs de n		
		Air désozone	Air ordinaire	Air désozone additionné d'ozone. Conc. O ₃ 10 ⁻⁷
29,8°	31 min.	23,4	36,5	—
31,0°	55 »	—	20,5	61,0
20,2°	60 »	32,4	49,5	—
20,2°	55 »	—	13,9	55,1

Mesures avec un réactif à base d'aldéhyde butyrique.

Composition du réactif: 5 cm³ d'une solution formée par 2,5 cm³ d'aldéhyde butyrique dans 20 cm³ de pétrole²⁾.

A. Réactif ne contenant pas de peracide.

Les variations manométriques correspondant aux auges contenant l'air et l'air désozone sont identiques.

B. Réactif contenant du peracide.

Voici les résultats obtenus.

Température	Durée	Valeurs de n		
		Air désozone	Air ordinaire	Air désozone additionné d'ozone. Conc. O ₃ 10 ⁻⁷
26,4°	50 min.	25,9	51,2	—
22,2°	70 »	41,3	79,6	—
22,0°	40 »	—	32,0	128,5

Remarques. La présence du peracide est nécessaire pour que le réactif soit sensible aux différences de teneurs en ozone de l'air désozone et de l'air ordinaire.

En utilisant le réactif contenant ce peracide, on reconnaît bien que les volumes d'oxygène absorbé pour l'air ordinaire sont toujours plus grands que pour l'air désozone. Avec de l'air additionné d'ozone (conc. 10⁻⁷), les volumes d'oxygène absorbé sont encore plus élevés.

¹⁾ Quelques-uns de ces résultats ont déjà été communiqués à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève, voir C. R. de cette Société, 54, 101 (1937).

²⁾ En raison de la sensibilité plus grande du réactif aldéhyde butyrique, nous avons dû, pour la commodité de la mesure, l'utiliser sous une concentration plus faible que celle de l'aldéhyde benzoïque.

On enregistre donc avec cette méthode statique une progression croissante des volumes d'oxygène absorbé, lorsqu'on passe des concentrations d'ozone inférieures à 10^{-9} (air désozoné) à 10^{-8} environ (air ordinaire) et à 10^{-7} .

D'une façon générale, l'influence de l'ozone apparaît plus nettement encore si l'on suit la marche de l'absorption après un certain temps (une dizaine de minutes), la période initiale comportant toujours des perturbations. Il a été constaté alors que l'absorption de l'oxygène dans le récipient contenant l'air désozoné varie très peu, alors qu'elle se poursuit régulièrement dans le récipient contenant l'air ordinaire.

Ainsi, comme différence essentielle entre les résultats obtenus avec la méthode dynamique et la méthode statique, nous notons qu'avec la première l'air désozoné ne donne pas d'effet, tandis qu'avec la seconde, il y a toujours au début (période initiale) une certaine absorption d'oxygène, aussi bien avec l'air désozoné qu'avec l'air ordinaire. De ce fait, la méthode dynamique nous paraît se prêter mieux à l'étude de l'autoxydation par l'air en présence ou non d'ozone; de plus, elle est préférable aussi au point de vue de la reproductibilité et de la régularité des résultats. On conçoit bien d'ailleurs qu'il doive en être ainsi pour des réactions s'accomplissant selon un mécanisme en chaîne, car la circulation, par barbotage, d'un gaz passant dans un liquide au travers d'une pointe effilée, présente certainement un caractère de plus grande régularité que l'agitation par un dispositif mécanique d'un récipient contenant le gaz en présence du liquide.

Pour les raisons qui viennent d'être données, nous continuerons dans la suite à utiliser de préférence, dans nos recherches, la méthode consistant à faire circuler par barbotage le gaz ozoné dans les systèmes à étudier au point de vue de leur réactivité vis-à-vis de l'ozone.

RÉSUMÉ.

Pour l'étude de l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone, on a comparé la méthode dynamique (circulation des gaz par barbotage dans le liquide) avec une méthode statique: mise en présence du gaz et du liquide dans un récipient agité à une cadence régulière (appareil *Warburg*).

Les phénomènes qui ont été enregistrés avec la méthode dynamique se sont bien manifestés dans le même sens en utilisant la méthode statique; mais, avec cette dernière, leur régularité et leur reproductibilité sont moins satisfaisantes.

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