

### Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

1. Es wurden die N-Acylderivate des m-Aminophenols hergestellt und zwar vom Formylderivat bis zum Nonadecanoylderivat.
2. Aus dieser homologen Reihe wurden vier Reihen von Monoazofarbstoffen nach bekannten Methoden hergestellt.
3. Die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen wurden mit dem „Tensiomètre absolu“ von *Lecomte du Nouy* bestimmt und graphisch dargestellt.
4. Es wurde gefunden, dass jede homologe Reihe sehr ähnliche Kurven ergibt. Das Minimum der Oberflächenspannung 1-promilliger Lösungen liegt in allen Fällen bei 10 oder 11 C-Atomen Kettenlänge. Auch die Acylderivate zeigen hier ein Minimum.

Org.-Techn. Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule,  
Zürich.

---

### 69. Solubilité et chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure de carbone

par E. Briner et E. Perrottet.

(1. IV. 39.)

Dans un mémoire précédent<sup>1)</sup>, nous avons décrit une méthode expérimentale élaborée en vue de déterminer la solubilité de l'ozone dans l'eau. Le tétrachlorure de carbone étant un des rares dissolvants résistant à l'ozone — ainsi qu'on l'a reconnu dans les nombreux travaux sur l'ozonation effectués dans ce laboratoire — nous avons jugé utile d'étudier son pouvoir dissolvant pour l'ozone en nous servant de cette même méthode. Les mesures ont été faites à deux températures, ce qui a permis de calculer la chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure.

Sur la solubilité de l'ozone dans le tétrachlorure de carbone, on trouve, dans la littérature, diverses données dénotant qu'elle est beaucoup plus élevée que dans l'eau. C'est ainsi que, mis en présence d'un gaz même modérément concentré en ozone, le tétrachlorure en dissout assez pour que la solution prenne une teinte bleue.

*Fischer et Tropsch*<sup>2)</sup>, en saturant le tétrachlorure avec un gaz renfermant 6% d'ozone, ont trouvé, à 18°, un coefficient de solubilité approximatif de 3. Plus récemment, *v. Wartenberg et v. Podjaski*<sup>3)</sup> indiquent, pour le rapport de la concentration de l'ozone, dans le tétrachlorure et dans la phase gazeuse en équilibre avec lui, la valeur (une seule mesure) 344/110 à 0°, soit un coefficient de solubilité 3,1; par conséquent un coefficient d'absorption égal, puisque ces deux coefficients sont identiques à 0°. Etant donné l'ac-

<sup>1)</sup> E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **22**, 397 (1939).

<sup>2)</sup> B. **50**, 765 (1917).

<sup>3)</sup> Z. angew. Ch. **148**, 391 (1925).

croissement généralement élevé de la solubilité avec l'abaissement de température, on aurait dû s'attendre, d'après la mesure de *Fischer et Tropsch* à 15°, à une valeur beaucoup plus forte.

Ce désaccord entre les deux seules déterminations que l'on trouve dans la littérature pour la solubilité de l'ozone dans le tétrachlorure de carbone appelle aussi de nouvelles mesures.

Nous avons suivi la méthode qui a déjà été exposée<sup>1)</sup>, à cette petite différence près cependant que le réactif de dosage de l'ozone: solution aqueuse acidulée d'iode de potassium, est introduit dans la pipette de prélèvement de la solution déjà avant le prélèvement. Cette précaution a été indispensable, car, aux concentrations plus fortes en ozone résultant d'une solubilité plus élevée, la vitesse de décomposition de l'ozone est telle qu'elle peut occasionner des pertes notables en ozone, si la destruction de ce gaz en vue de l'analyse n'est pas réalisée immédiatement. En opérant comme il vient d'être dit, la solution est en contact avec le réactif aussitôt après son prélèvement, ce qui exclut à peu près toute déperdition en ozone.

Nous avons procédé à deux séries de mesures, l'une à 0°: vase thermostatique rempli de glace fondante; l'évaporation du tétrachlorure a compensé l'apport de chaleur par le gaz barbotant dans le liquide. L'autre, à -12°: vase thermostatique rempli du mélange glace-sel. Dans les deux séries, la température a été indiquée par le thermomètre immergé dans le liquide.

Voici les résultats de ces mesures. Le coefficient d'absorption a été calculé à partir des données expérimentales, en utilisant la formule établie dans le mémoire précédent. Pour ces calculs, on a naturellement tenu compte des tensions de vapeur et des densités du tétrachlorure de carbone à 0° et -12°. Dans la première ligne du tableau suivant figure la concentration en ozone, exprimée en ‰, de la phase gazeuse; dans la seconde et la troisième, respectivement, les coefficients d'absorption  $\alpha_0$  et  $\alpha_{-12}$  trouvés à 0° et -12° pour ces concentrations.

Conc. de l'ozone	8,2	8,6	9,0	9,4	10,0	10,1	moyenne
$\alpha_0$	2,8	3,1	—	—	2,5	2,7*	2,8
$\alpha_{-12}$	—	—	4,5	4,9	—	4,4*	4,6

Toutes les mesures ont été faites en saturant le tétrachlorure en ozone, sauf celles marquées d'un astérisque, dans lesquelles on est parti d'une solution de concentration plus élevée, réalisée en faisant barboter préalablement dans le tétrachlorure un gaz plus concentré en ozone; les différences ne sont pas supérieures aux erreurs d'expérience. On notera que la valeur du coefficient d'absorption à 0° (2,8) est un peu plus faible que celle (3,1) trouvée par *v. Warntenberg* et *v. Podjaski*.

Comparant les coefficients d'absorption de l'ozone dans l'eau et dans le tétrachlorure, on relèvera que la solubilité de l'ozone dans ce dernier dissolvant est à peu près cinq fois plus élevée que dans l'eau.

<sup>1)</sup> *E. Briner et E. Perrottet, loc. cit.*

En introduisant les valeurs des coefficients d'absorption à  $0^{\circ}$  et à  $-12^{\circ}$  dans la formule:

$$\log \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{L_s}{4,57} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

on déduit, pour la chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure, la valeur  $L_s = 5900$  cal., qui est notablement supérieure à la chaleur de dissolution dans l'eau (3900 cal.).

En se servant de la même formule, on a calculé, pour le coefficient d'absorption de l'ozone dans le tétrachlorure à  $15^{\circ}$  la valeur 1,57, ce qui correspond, pour le coefficient de solubilité  $S = \frac{\alpha T}{273}$  à la valeur 1,66. Celle-ci est passablement plus faible que la solubilité indiquée par *Fischer* et *Tropsch* pour cette température.

#### RÉSUMÉ.

A l'aide d'une méthode décrite précédemment, on a mesuré la solubilité de l'ozone dans le tétrachlorure. On a trouvé, pour les températures  $0^{\circ}$  et  $-12^{\circ}$ , les coefficients d'absorption  $\alpha_0 = 2,8$  et  $\alpha_{-12} = 4,6$ . La solubilité de l'ozone dans le tétrachlorure est à peu près cinq fois plus élevée que dans l'eau. Des valeurs ainsi mesurées on a déduit, pour la chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure, la valeur 5900 cal.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université Genève, mars 1939.

### 70. Recherches sur l'ozonation des acides acrylique, crotonique et de leurs éthers éthyliques

par **E. Briner** et **Denyse Franck**.

(1. IV. 39.)

Les recherches, dont les résultats sont exposés ci-après d'une manière sommaire, font suite à une étude précédente<sup>1)</sup>, qui a porté sur l'ozonation des acides maléique, citraconique, mésaconique, des éthers éthyliques de ces acides, ainsi que de l'éther éthylique de l'acide fumarique. Les principales constatations que nous avons faites, en partie semblables à celles enregistrées dans le mémoire auquel il vient d'être fait allusion, sont les suivantes:

L'ozonation des éthers acrylique et crotonique, opérée en dissolvant non aqueux ( $\text{CCl}_4$ ), donne normalement des ozonides; mais ceux-ci, surtout en présence d'eau, subissent, à côté d'une scission normale, une destruction appréciable, révélée par un dégagement d'acide carbonique.

<sup>1)</sup> *E. Briner et Denyse Franck, Helv. 21, 1297 (1938).*