

37. Notice sur une oxydation fortement luminescente provoquée par l'ozone

par E. Briner.

(14. II. 40.)

Comme on le sait depuis longtemps, diverses oxydations chimiques ou biochimiques sont accompagnées d'émission de lumière. Plusieurs composés chimiques synthétiques ont été étudiés; citons à ce sujet notamment une combinaison du silicium, l'oxydisiline ($\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$)₃. Cette combinaison a fait l'objet de nombreuses recherches de la part de *Kautzky* et *Zocher*¹⁾.

Mais le corps le plus actif préparé jusqu'à présent paraît bien être l'hydrazide de l'acide aminophthalique, dont l'oxydation émet, ainsi que l'a signalé le premier *W. Lommel*²⁾, une belle luminosité; en raison de cette propriété on a donné à ce composé le nom de luminol. La production de lumière se manifeste lorsqu'on met le luminol en présence d'un oxydant tel que l'eau oxygénée, les hypochlorites, le ferricyanure, le permanganate. Lors de l'addition d'eau oxygénée au luminol on observe une luminosité relativement faible, mais celle-ci est considérablement amplifiée si, comme l'indique *Albrecht*³⁾, on ajoute encore au système des substances catalysant la décomposition de l'eau oxygénée comme le bioxyde de manganèse, le platine colloïdal, les peroxydases, le sang⁴⁾. A propos de l'action du sang, il a été trouvé depuis que l'hémine⁵⁾, retirée du sang, agit d'une manière particulièrement intense, lorsqu'on l'associe à l'eau oxygénée, sur l'émission de lumière par le luminol⁶⁾.

Dans les articles consacrés à la luminescence chimique en général et à la luminescence caractéristique du luminol en particulier, il n'est

¹⁾ Z. anorg. Ch. **117**, 209 (1921) et Z. El. Ch. **29**, 308 (1923).

²⁾ Voir à ce sujet la belle étude de *Albrecht*, Z. physikal. Ch. **136**, 326 (1928).

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ On a même proposé d'utiliser cette réaction pour la mise en évidence de très faibles quantités de sang (*Specht*), Z. angew. Ch. **50**, 155 (1937).

⁵⁾ *Gleu* et *Pfannenstiel*, J. pr. [2] **146**, 137 (1936). D'autre part, *Thielert* et *Pfeiffer* (B. **71**, 1399 (1938)) ont préparé un complexe interne du fer, le chlorure de ferri-salicylaldéhyde-éthylène-diimine, dont l'action est moins intense mais se prolonge davantage que celle de l'hémine.

⁶⁾ Sous cette forme, le phénomène constitue une belle expérience de cours que nous avons pu voir dans une des conférences organisées au Pavillon de la Chimie à l'occasion de l'Exposition Nationale à Zurich; c'est même à la suite de cette circonstance que nous avons été amené à examiner l'action de l'ozone sur le luminol. Nous tenons à remercier ici très chaleureusement M. le Dr. *A. Jeanneret*, Chimiste attaché au Pavillon de la Chimie de l'Exposition, qui a bien voulu nous communiquer tous les renseignements bibliographiques intéressants cette démonstration.

pas fait mention de recherches spéciales portant sur l'utilisation de l'ozone¹⁾; c'est pourquoi nous avons pensé qu'il ne serait pas superflu d'étudier d'un peu plus près l'action de ce corps, en raison des particularités de ses propriétés oxydantes. L'ozone diffère en effet des autres oxydants utilisés en ce qu'il est gazeux; de plus, comme l'ont montré des recherches publiées antérieurement, il est susceptible d'exercer un effet oxydant non seulement direct, mais aussi indirect, en mobilisant pour l'oxydation des molécules d'oxygène qui, en son absence, seraient restées inactives.

Pour les essais, nous nous sommes servis d'une solution renfermant dans 100 gr. d'eau 0,1 gr. de luminol et 10 gr. de carbonate de sodium. En faisant barboter dans cette solution de l'oxygène seul, aucune luminescence n'apparaît; mais en mettant en marche l'effluveur que traverse l'oxygène, celui-ci se charge d'ozone à la concentration de 1 à 2% et l'on constate alors que chaque bulle de gaz émet une vive lumière bleue. La luminosité est particulièrement marquée lorsqu'on favorise, par une agitation énergique, le contact entre le gaz ozoné et la solution.

Dans d'autres expériences nous avons fait passer l'oxygène ozoné dans le système luminol-eau oxygénée. La luminescence de ce système qui, nous l'avons dit plus haut, est assez faible, se trouve très fortement accrue. Mais, si l'addition de l'hémimine renforce l'émission de lumière par le mélange luminol-eau oxygénée, elle n'intensifie pas sensiblement celle provoquée par l'ozone sur le luminol. La sensibilité, par rapport à l'ozone, de la réaction étudiée est très grande. En nous servant de la solution de luminol au titre indiqué plus haut et en opérant avec de l'ozone de plus en plus dilué, nous avons constaté²⁾ que l'émission de lumière était encore nette pour une concentration de l'ozone de l'ordre de 1 millionième en volume. A cette dernière concentration, la quantité d'ozone contenue dans une bulle de gaz qui provoque la luminescence, est extraordinairement faible; en effet, dans 1 cm³ cette quantité est de 2 millionièmes de mg., soit 0,002 γ .

¹⁾ On trouve une allusion à l'emploi de l'ozone dans les études de *Kautzky et Zoehner* (loc. cit.) sur la luminescence accompagnant l'oxydation de l'oxydisilane. Dans ce cas, ces auteurs ont utilisé l'ozone en même temps que d'autres oxydants pour traiter les systèmes: oxydisilane - matières fluorescentes, qui émettent de la lumière. D'autre part, les émissions de lumière, lors des oxydations d'hydrocarbures, deviennent souvent plus marquées lorsqu'on ajoute de l'ozone à l'air ou à l'oxygène; nous avons eu l'occasion de les observer dans les recherches antérieures sur ce sujet (*E. Briner, El Diabri, H. Paillard, Helv. 21, 95 (1938)*).

En ce qui concerne le luminol, dans un article concernant les phénomènes de luminescence se manifestant durant l'électrolyse (*N. Harvey, J. Phys. Chem., 33, 1456 (1929)*), nous avons relevé une brève mention de la luminescence produite par le passage de l'ozone dans une solution alcaline de l'hydrazide de l'acide aminophthalique.

²⁾ Nous remercions *M. G. Papazian, Ing.-ch.*, du concours qu'il nous a prêté dans ces essais de sensibilité.

Cette extrême sensibilité est peut-être due au pouvoir mobilisateur d'oxygène caractérisant l'ozone et que nous avons rappelé ci-dessus. En vue d'élucider ce point, nous comptons entreprendre des recherches en nous servant de la méthode d'ozonation quantitative pratiquée dans ce laboratoire. Il conviendra d'examiner à ce même point de vue l'action amplificatrice exercée par l'ozone sur l'eau oxygénée, car précisément il se développe alors des molécules d'oxygène selon l'équation¹⁾:



En ce qui concerne les caractéristiques énergétiques du phénomène, on peut remarquer que, selon la loi d'équivalence photochimique exprimée par:

$$\frac{N h \nu}{4,186 \times 10^7} = 70000 \text{ cal.}$$

N, nombre d'*Avogadro* $6,02 \times 10^{23}$

h, constante *Planck* $6,55 \times 10^{-27}$

ν, fréquence de la lumière

$4,186 \times 10^7$, équivalent de la calorie en ergs,

la teinte bleue de la lumière émise correspond à une énergie de l'ordre de 70000 cal.²⁾. Si la réaction a pour effet d'exciter la fluorescence du luminol ou d'un de ses produits de transformation³⁾, son énergie selon la règle de *Stokes* pourrait avoir encore une valeur beaucoup plus élevée⁴⁾.

Quoiqu'il en soit des résultats de l'étude entreprise, la forte luminescence qui accompagne la réaction de l'ozone sur le luminol nous a paru mériter d'être relevée; elle peut constituer une jolie expérience de cours, mettant en évidence le pouvoir oxydant énergétique de l'ozone.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie, Université de Genève.
Janvier 1940.

¹⁾ *Rothmund* et *Burgstaller*, *M.* **38**, 295 (1917); voir aussi *W. C. Bray*, *Am. Soc.* **60** 82 (1938).

²⁾ Signalons ici que *Harris* et *Parker*, *Am. Soc.* **57**, 1939 (1935), ont procédé sur l'oxydation du luminol par l'eau oxygénée à des mesures du rendement quantique qu'ils ont trouvé faible.

³⁾ Dans son étude, *Albrecht* (loc. cit.) a fait d'intéressantes comparaisons entre les teintes de lumières émises par luminescence et par fluorescence.

⁴⁾ Remarquons à ce sujet, qu'une réaction d'oxydation aboutissant à la libération d'une molécule N_2 doit être fortement exoénergétique; p. ex., pour l'oxydation de la phénylhydrazine au moyen de l'ozone le calcul donne une chaleur de réaction de 122 000 cal.