

**63. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. Etude quantitative de l'effet de la dilution de l'oxygène et de l'ozone dans l'ozonation des aldéhydes benzoïque et butyrique; évaluation de la longueur des chaînes de réaction**

par **E. Briner** et **G. Papazian**.

(27. III. 40.)

Comme les recherches précédentes l'ont établi, l'ozone, en plus de son pouvoir oxydant direct, est capable, dans certaines conditions, d'exercer une action indirecte; celle-ci aboutit à la participation à l'oxydation de molécules d'oxygène qui, en l'absence d'ozone, seraient restées inactives; en fait, l'ozone fonctionne alors comme un catalyseur d'oxydation. Cette propriété de l'ozone s'est manifestée d'une manière plus ou moins accusée lors de l'ozonation des substances dites auto-xydables, telles que les aldéhydes et les sulfites. Dans plusieurs des publications antérieures, on a insisté sur l'une des particularités du phénomène, soit l'accroissement, avec la dilution de l'ozone, du nombre des molécules d'oxygène mobilisées pour l'oxydation.

En raison de l'importance que présente cette action indirecte de l'ozone pour la connaissance des propriétés oxydantes de l'oxygène ou de l'air renfermant de très faibles proportions d'ozone, il nous a semblé indispensable de la soumettre à une étude plus approfondie; celle-ci a porté sur l'ozonation des aldéhydes benzoïque et butyrique. Nous avons été amenés notamment à apporter des améliorations au dispositif expérimental utilisé et à prendre diverses précautions propres à supprimer, ou tout au moins à atténuer, les causes d'erreur qui se sont révélées au cours des recherches. Comme on le verra plus loin, diverses difficultés ont dû être surmontées pour préparer et faire circuler des mélanges à teneurs bien déterminées en ozone, allant jusque et au delà des dilutions de l'ordre de un volume d'ozone pour 100.000.000 de volumes de gaz, auxquelles l'ozone se trouve dans l'atmosphère.

Dans un premier groupe d'essais, on a fait varier la concentration en oxygène, celle de l'ozone restant constante, le diluant étant l'azote. Les accroissements d'acidité des solutions aldéhydiques traversées par le courant gazeux, lorsqu'on enrichit celui-ci en oxygène, mettent bien en évidence l'influence de l'ozone sur la mobilisation de l'oxygène dans l'oxydation.

D'autres groupes de mesures ont porté sur des mélanges d'oxygène ou d'air avec l'ozone à des teneurs de plus en plus faibles. Les résultats enregistrés aux très fortes dilutions, pour lesquelles il a fallu utiliser

un air préalablement désozoné par un traitement thermique approprié, ont confirmé, dans leur ordre de grandeur, les valeurs obtenues précédemment.

Mais les essais antérieurs comportaient un élément d'imprécision, que nous nous sommes efforcés d'éliminer ou tout au moins d'atténuer. Il convient en effet de rappeler ici que les accroissements d'acidité, par lesquels se manifeste l'action catalytique exercée par l'ozone sur les solutions aldéhydiques, avaient été rapportés non pas à l'ozone consommé, mais à l'ozone ayant circulé; car il n'était pas possible, par les méthodes ordinaires, de doser directement l'ozone consommé, lorsque ce gaz se trouve à des dilutions extrêmes dans les gaz traversant les solutions aldéhydiques. Ainsi, les données indiquées dans les mémoires précédents ne mesurent, comme on l'a d'ailleurs relevé, qu'un effet de l'ozone qui est inférieur à l'effet réel.

Afin de serrer d'un peu plus près le problème, nous avons eu recours à un artifice expérimental qui sera décrit plus loin et dont le principe consiste à faire circuler le gaz ozoné dans deux barboteurs successifs. L'ozone, n'étant jamais complètement absorbé par la solution aldéhydique du premier barboteur, est donc capable d'agir encore sur la solution aldéhydique du second barboteur<sup>1</sup>). Mais la courbe donnant les teneurs en ozone du gaz en fonction de l'accroissement de l'acidité ayant été établie pour les conditions expérimentales adoptées, on pourra relever sur elle les teneurs en ozone du gaz à l'entrée du premier et du second barboteur, et trouver, ainsi, par différence, l'ozone consommé réellement dans le premier barboteur.

A l'aide de ces résultats, on a évalué la longueur des chaînes de réaction induites par une molécule d'ozone, en admettant que le processus de réaction des aldéhydes comporte primordialement une molécule d'oxygène fixée sur une molécule d'aldéhyde. Cette évaluation, qui a été faite jusqu'à des concentrations en ozone de  $10^{-7}$ , a mis en évidence l'allongement des chaînes avec l'accroissement de dilution de l'ozone; avec le réactif aldéhydique utilisé, on a enregistré des longueurs de chaîne de 5000 dans l'air et de 9000 dans l'oxygène pour la concentration en ozone  $10^{-6}$ . Un autre réactif plus sensible a permis d'étudier des mélanges d'air, préalablement désozoné, et d'ozone à des concentrations de  $10^{-7}$  à 0; les chaînes s'allongent encore et atteignent 100.000 à la concentration  $5 \times 10^{-9}$ ; c'est une concentration de cet ordre qui a été mesurée, par cette méthode, dans l'air de Genève en décembre 1939.

<sup>1</sup>) Le fait que l'ozone, malgré son pouvoir oxydant très élevé, n'est pas détruit complètement par un composé éminemment oxydable, tel que l'aldéhyde, est une des observations qui, dans les premières recherches faites au laboratoire sur le sujet, ont conduit à reconnaître l'action catalytique d'oxydation que l'ozone est à même d'exercer. (Voir notamment: *E. Briner, A. Demolis et H. Paillard, Helv. 14, 794 (1931)* et *J. Chim. phys. 29, 339 (1932)*.)

Avant d'exposer les résultats de ces recherches, nous croyons devoir décrire la technique des mesures, car de nombreux perfectionnements ont été apportés aux méthodes utilisées antérieurement. Cette description mettra en relief les précautions multiples qu'il convient de prendre pour éviter les causes d'erreur et dégager le pouvoir d'oxydation que, en vertu de son action mobilisatrice de molécules d'oxygène, l'ozone est capable d'exercer même à des dilutions extrêmes.

#### APPAREILS ET MÉTHODE DE TRAVAIL.

Nous donnons tout d'abord quelques indications sur le dispositif expérimental — il est représenté sur la figure 1 — et sur son mode d'utilisation.

Il s'agit en principe dans le cas général de préparer, de mettre en circulation et de faire barboter, dans des solutions d'aldéhyde benzoïque ou d'aldéhyde butyrique, des mélanges gazeux à teneurs variées en ozone, en oxygène et en azote. Pour réaliser des concentrations en ozone de plus en plus faibles, les premières dilutions ont été faites dans un gazomètre gradué  $G$  (capacité 12 litres), dans lequel on a introduit d'abord l'air, ou l'oxygène ozoné provenant des effluents  $E$ . Les dilutions sont toujours contrôlées analytiquement selon une méthode qui sera décrite plus loin. Au sortir du gazomètre, le gaz ozoné traverse un anémomètre  $A_1$  gradué en litres/heure; il entre ensuite par le mélangeur  $m_1$  dans le circuit d'oxygène. Celui-ci est amené au mélangeur après avoir passé dans une tour remplie de chaux sodée, puis dans l'anémomètre  $A_2$ . L'oxygène ozoné est injecté, au moyen d'un second mélangeur  $m_2$ , dans un courant d'azote qui suit un circuit analogue à celui de l'oxygène. Les débits étant réglés, le mélange arrivant en  $K$  possède une composition bien déterminée. On obtiendra par exemple un courant de 10 litres/heure — c'est le débit qui a été adopté — à la concentration  $10^{-4}$  d'ozone et à la composition 50% d'oxygène et 50% d'azote, en réunissant des courants partiels de 0,5 litres/heure d'oxygène contenant de l'ozone à la concentration  $2 \times 10^{-3}$ , de 4,5 litres/heure d'oxygène et de 5 litres/heure d'azote.

En  $K$ , le gaz pénètre dans le barboteur qui est fixé à l'appareil par un joint rodé. Comme il importe spécialement d'éviter l'accès de la lumière<sup>1)</sup>, le barboteur est soigneusement obscurci par une couche de vernis opaque et par une feuille d'étain. Le barboteur peut être suivi d'autres barboteurs, dont la présence sera justifiée ultérieurement. A la sortie du dernier barboteur, une aspiration réglable aide à la circulation du courant gazeux. Un manomètre  $M$  permet de contrôler l'ensemble de la pression dans l'appareil. Un robinet  $r_1$  isole une partie de l'appareil dans les essais où l'on travaille avec l'air et l'oxygène pur. Par un robinet  $r_6$ , on établit une pression à peu près égale à la pression atmosphérique.

Pour éviter de souiller les solutions aldéhydiques d'impuretés qui pourraient influencer sur la vitesse d'oxydation, les barboteurs ont été lavés très soigneusement à l'alcool absolu et séchés à l'air chaud. Durant les opérations qui durent une heure, les barboteurs contenant les solutions aldéhydiques sont plongés dans de la glace pilée. Il importe en effet que la température reste bien constante, car la vitesse d'oxydation des aldéhydes croît beaucoup par l'échauffement: en passant de 0° à 6° par exemple, on a constaté que la vitesse mesurée par l'accroissement d'acidité avait presque doublé.

Pour préparer des mélanges à des concentrations en ozone de  $10^{-6}$  et inférieures, on a eu recours à la technique suivante: on soutire du gaz, provenant du gazomètre, dans une burette graduée ( $B$ ). Comme il faut éviter tout contact entre l'ozone du mélange gazeux

<sup>1)</sup> On a insisté sur ce point dans les mémoires précédents (*E. Briner et E. Perrotet*, *Helv.* **20**, 293 et 451 (1937)). Si, aux fortes concentrations en ozone, l'action de la lumière peut être négligée, aux très faibles concentrations elle peut masquer complètement l'effet dû à l'ozone.

et le mercure, dont le mouvement doit refouler le gaz de la burette, on a introduit, sur le mercure, une solution saline de nitrate d'ammonium<sup>1)</sup>. L'expérience a montré que, dans ces conditions, les pertes en ozone sont réduites à 5—8%; elles doivent être encore plus faibles lorsque l'ozone est extrêmement dilué.

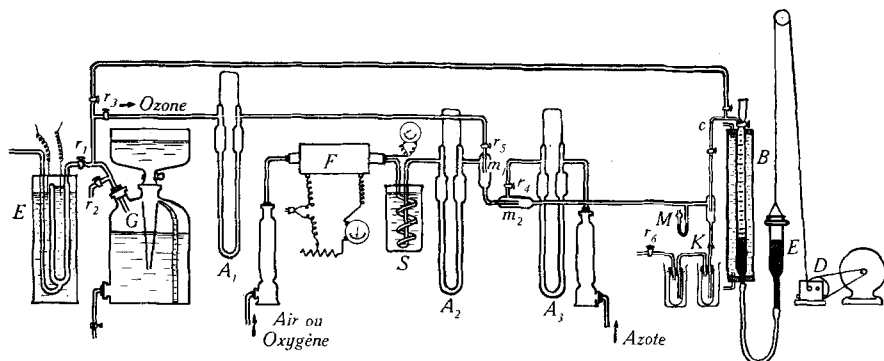


Fig. 1.

La burette graduée est entourée d'un manchon où circule de l'eau aussi froide que possible. L'expérience a montré en effet que les pertes sont plus faibles aux basses températures<sup>2)</sup>. Un système de démultiplication *D* permet, par une élévation lente de l'éprouvette *E*, de chasser exactement en une heure dans le circuit les 50 cm<sup>3</sup> de mélange ozoné contenu dans la burette à travers le capillaire *c*. Les robinets  $r_3$ ,  $r_4$ ,  $r_5$  isolent les parties de l'appareil qui ne servent pas dans cette opération.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir des mélanges d'air ou d'oxygène à des concentrations en ozone de  $10^{-7}$  et moins, il faut, comme on l'a indiqué, préalablement désozonez l'air. La désozonation a été réalisée selon la méthode établie dans ce laboratoire<sup>3)</sup>; l'appareil, intercalé dans le circuit de l'air, est constitué par un tube réfractaire (en verre spécial, en quartz ou en porcelaine), placé dans un four électrique *F*; un ampèremètre et une résistance permettent de régler la température, qui est mesurée par un pyromètre comprenant un couple thermo-électrique et un galvanomètre; le tube est suivi d'un serpentin *S* plongé dans l'eau. Le gaz est ensuite réozoné par l'addition du mélange ozoné provenant de la burette, laquelle fonctionne comme il a été dit plus haut.

Dans certaines opérations, nous nous sommes servis d'un montage simplifié, déjà utilisé auparavant<sup>4)</sup>. Dans ce montage, la circulation du gaz et le barbotage sont réalisés par simple écoulement de l'eau contenue dans un flacon gradué d'une douzaine de litres.

Toutes les parties de l'appareil ont été soudées les unes aux autres ou assemblées au moyen de caoutchouc synthétique inattaquable par l'ozone. Pour la lubrification des robinets, on a utilisé l'acide phosphorique; la vaseline, en effet, absorbe très fortement l'ozone. Cette absorption, négligeable dans le cas des mélanges concentrés en ozone, cause des pertes très importantes et par conséquent de grandes irrégularités dans les résultats lorsqu'on opère avec des mélanges très dilués en ozone. En outre, tout le

<sup>1)</sup> Dans la recherche d'un liquide absorbant le moins d'ozone possible, nous avons successivement essayé l'eau, l'huile de paraffine, l'acide sulfurique concentré, l'acide phosphorique, l'acide acétique glacial, la triacétine, une solution saturée d'acétate de potassium. Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec la solution saturée de nitrate d'ammonium en raison de la forte solubilité de ce sel.

<sup>2)</sup> Avec l'élévation de température, la vitesse d'absorption paraît augmenter davantage que ne diminue le coefficient de cette absorption.

<sup>3)</sup> E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **20**, 451 (1937).

<sup>4)</sup> E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **20**, 1205 (1937).

circuit parcouru par le mélange ozoné doit être parfaitement propre; il faut spécialement éviter la présence de corps organiques tels que débris de caoutchouc et autres, qui peuvent consommer de l'ozone.

*Méthodes analytiques. Préparation et dosage de l'ozone.* — Pour préparer l'ozone à une concentration déterminée, on introduit, dans le gazomètre, une certaine quantité de gaz ozoné. L'analyse de ce gaz se fait sur un volume prélevé dans un ballon exactement calibré; pour atteindre la précision nécessaire, le volume prélevé doit être assez grand; nous avons utilisé un ballon d'une capacité de 2 litres. On introduit dans le ballon, après qu'il a été rempli du mélange ozoné, quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10%. Après avoir agité le ballon, on recueille la solution et l'on dose l'ozone par le procédé habituel en titrant l'iode libéré. Suivant la concentration en ozone, on utilise pour cette titration le thiosulfate 0,1-n. ou 0,01-n.

A titre d'exemple, nous donnons ci-après les chiffres relatifs à la préparation d'un mélange à la concentration  $2 \times 10^{-5}$  (0,002%) en ozone:  $2,35 \text{ cm}^3$  thiosulfate 0,1-n. ont été nécessaires pour doser l'iode mis en liberté par l'ozone contenu dans le ballon de 2 litres. Cette quantité de thiosulfate correspond à  $2,35 \times 1,2 = 2,72 \text{ cm}^3$  d'ozone, à  $15^\circ$  et à la pression 730; 1,2 est le volume en  $\text{cm}^3$  d'ozone (valeur arrondie), dans les conditions précitées, auquel correspond  $1 \text{ cm}^3$  thiosulfate 0,1-n. La concentration ainsi obtenue est donc  $1,36 \times 10^{-3}$ . En diluant 1,45 litre de ce gaz dans 10 litres, la nouvelle concentration sera  $2 \times 10^{-4}$ ; une nouvelle dilution de 1 à 10 conduira à la concentration  $2 \times 10^{-5}$ .

Les analyses de contrôle, faites 5 minutes après chaque dilution, ont montré que les concentrations réalisées avaient bien les valeurs voulues, les erreurs ne dépassant jamais 5%. Ainsi, jusqu'à la concentration de  $10^{-5}$ , en suivant cette technique, la solubilité de l'ozone dans l'eau n'entraîne que des pertes minimales. Pour les dilutions plus fortes, nous avons eu recours à la technique perfectionnée décrite plus haut et qui est basée sur le refoulement du gaz ozoné au moyen d'un piston liquide.

Le raccord entre les deux techniques a été fait pour la concentration  $10^{-5}$  (contrôlée); les valeurs observées pour les accroissements d'acidité (en  $\text{cm}^3$ ) des solutions aldéhydiques ont été 29,6 et 30,5 avec la première technique et 30,1, 28,3 et 29,2 avec la seconde; donc concordance satisfaisante.

*Dosage de l'acidité totale.* — C'est l'accroissement de l'acidité et de la peracidité dans les solutions aldéhydiques, après le passage d'un gaz ozoné, qui mesure l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone. Les dosages de l'acidité et de la peracidité doivent donc être effectués avec soin.

Pour doser l'acidité totale, on introduit, dans un petit flacon à bouchon rodé, un nombre de  $\text{cm}^3$  NaOH 0,1-n. supérieur à celui nécessaire à la neutralisation de l'acide, puis, une partie aliquote de solution à analyser; l'air, dans le flacon, est ensuite déplacé par l'azote. On agite énergiquement pendant 15 secondes environ et, sans séparer les deux couches, on dose rapidement l'excès de soude par l'acide chlorhydrique 0,1-n. (indicateur phénolphthaléine).

A titre d'indication, nous donnons ci-après quelques variations de l'acidité initiale déterminée sur le même échantillon d'aldéhyde butyrique en présence d'azote et en présence d'air; en présence d'azote, 3,4, 3,45, 3,4  $\text{cm}^3$  NaOH 0,1-n.; en présence d'air, 5,2, 6,1, 5,8  $\text{cm}^3$ . Ces chiffres montrent l'avantage qu'il y a à remplacer l'air par l'azote. Cependant, si, comme on l'a fait dans les recherches précédentes, l'analyse de l'acidité est faite très rapidement en présence d'air sur la solution aldéhydique, avant et après l'ozonation, il s'établit une certaine compensation dans les causes d'erreur.

L'oxydation de l'aldéhyde par l'air, lors de l'analyse, est surtout marquée pour l'aldéhyde butyrique. Lorsqu'on utilise l'aldéhyde benzoïque, beaucoup moins oxydable, il n'est pas nécessaire de prendre autant de précautions.

Enfin, comme l'autoxydation est accélérée par la lumière du jour, nous avons trouvé utile de faire toutes les analyses dans la chambre noire, avec éclairage à la lumière électrique.

*Dosage de la peracidité.* — Ce dosage a une certaine importance, car le peracide intervient comme facteur influençant l'oxydation; c'est d'ailleurs, comme on le sait, un produit intermédiaire semi-stable dans l'oxydation des aldéhydes. De plus, l'oxygène fixé pour la formation du peracide est deux fois plus grand que dans la formation de l'acide; il conviendra donc de tenir compte de ce coefficient pour le calcul du nombre de molécules mobilisées.

Le peracide se trouve toujours en quantité importante après l'ozonation et en quantité faible dans le produit initial. Dans l'aldéhyde butyrique, il y en a toujours beaucoup moins que dans l'aldéhyde benzoïque<sup>1</sup>). C'est à sa présence en proportions variables qu'il faut attribuer des variations, avec les saisons, de la sensibilité des aldéhydes à l'oxydation; la quantité de peracide qui se trouve dans le produit initial (principalement dans l'aldéhyde benzoïque) peut disparaître totalement pendant les fortes chaleurs d'été<sup>2</sup>).

La peracidité a été déterminée par la méthode connue, en agitant pendant quelques instants une partie aliquote du mélange avec une solution d'iodure de potassium à 10%. Après repos de 5 minutes, on acidifie par quelques gouttes d'acide et l'on titre par le thiosulfate 0,1-n. l'iode libéré.

Les accroissements d'acidité et de peracidité donnent de suite les quantités d'oxygène fixé exprimées en atomes ou en molécules (un exemple de calcul se trouve plus loin dans la partie résultats). Une acidité normale correspond en effet à un atome d'oxygène fixé sur l'aldéhyde et une peracidité normale à deux atomes d'oxygène. Mais comme la peracidité est déjà analysée dans l'acidité totale, il suffira, pour en tenir compte, d'ajouter un atome d'oxygène par peracidité normale, celle-ci correspondant à deux iodures normaux donnés par la titration au thiosulfate. En définitive, une acidité normale équivaut à une demi-molécule et une peracidité normale à une molécule d'oxygène fixé.

*Procédé du double barboteur.* — Il nous a permis d'évaluer approximativement les quantités d'ozone qui n'ont pas été consommées au passage dans les solutions aldéhydiques. Vu les grandes dilutions en ozone auxquelles nous opérons, il n'était pas question d'avoir recours à la méthode d'ozonation quantitative souvent signalée dans les mémoires précédents et qui est basée sur la division en deux du courant de gaz ozoné; comme elle est fondée sur l'emploi des solutions d'iodure pour le dosage de l'ozone, elle ne convient pas pour les gaz fortement dilués en ozone.

Le procédé du double barboteur consiste à placer un second barboteur immédiatement après le premier; le deuxième barboteur contient une solution identique à celle du premier. Ayant établi pour un barboteur la courbe donnant la teneur en ozone en fonction de l'accroissement d'acidité de la solution aldéhydique<sup>3</sup>), on obtiendra la teneur en ozone du gaz. Mais à la sortie du barboteur, le gaz contient encore de l'ozone et il déterminera aussi un accroissement d'acidité dans le second barboteur. La lecture de la courbe donnera la teneur en ozone du gaz à l'entrée de ce second barboteur et, par différence, on aura la quantité d'ozone consommée dans le premier. On bénéficie ainsi de l'extrême sensibilité de la méthode vis-à-vis de l'ozone.

Cependant, le procédé du double barboteur ne peut conduire qu'à une première approximation; car le mélange sortant du premier barboteur contient un peu de vapeur, qui est constituée non seulement par du dissolvant, mais aussi par de petites proportions des corps dissous. Notamment, dans le cas des solutions d'aldéhyde benzoïque plus ou moins oxydé, il y a entraînement d'acide benzoïque. On a constaté que l'en-

<sup>1</sup>) La raison en sera indiquée plus loin.

<sup>2</sup>) C'est ainsi qu'un échantillon d'aldéhyde benzoïque qui, en hiver, a donné lieu à un accroissement d'acidité de 2,0 à 2,1 cm<sup>3</sup> 0,1-n., lors du passage d'un air renfermant de l'ozone à la concentration 10<sup>-7</sup>, n'a plus présenté, en été, qu'un accroissement d'acidité de 0,2 dans les mêmes conditions opératoires. Dans une note précédente (*E. Briner et E. Perrottet*, loc. cit.), on a déjà insisté sur le rôle du peracide dans l'oxydation des aldéhydes.

<sup>3</sup>) *E. Briner et E. Perrottet*, loc. cit.

traînement d'acide est moins marqué pour les solutions d'aldéhyde butyrique. D'autre part, le peracide ne paraît pas avoir été sensiblement entraîné.

Les causes d'erreurs du procédé se font sentir d'autant plus que la dilution en ozone est plus forte. On a pu constater cet effet, comme on pouvait d'ailleurs le prévoir, en multipliant les barboteurs successifs: nous en avons employé quelquefois jusqu'à 6. Les accroissements d'acidité diminuent bien régulièrement d'un barboteur au suivant aux concentrations en ozone de  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$ . Mais à partir de la concentration  $10^{-6}$ , les irrégularités sont plus marquées. Cependant, quand on s'en tient à deux barboteurs, l'artifice qui vient d'être décrit permet même à de plus fortes dilutions en ozone d'estimer, tout au moins en première approximation, la correction additive à ajouter pour passer des quantités d'ozone qui ont circulé aux quantités d'ozone qui ont été consommées.

On verra plus loin l'application qui a été faite du procédé à l'évaluation des longueurs de chaînes de réactions induites par les molécules d'ozone.

*Opération de dés ozonation.* — Comme on l'a dit précédemment, la dés ozonation de l'air se justifie lorsqu'on étudie des mélanges très dilués en ozone, car alors l'action de l'ozone contenu dans l'air ou dans l'oxygène n'est plus négligeable.

La température à laquelle il faut porter le tube se calcule d'après la concentration du gaz en ozone et la durée de passage du gaz dans le tube<sup>1)</sup>. C'est ainsi qu'au débit de 10 litres/heure dans un tube de 3 cm. de diamètre et de 70 cm. de longueur chauffé, la réduction au 1/1000 de l'ozone contenu dans le gaz à la concentration de  $10^{-8}$  nécessite des températures supérieures à 800°. Effectivement, il a été constaté que, dans ces conditions, l'air ordinaire, dont la concentration en ozone est en moyenne de  $10^{-8}$ , ne donne plus lieu à des accroissements d'acidité dans les solutions aldéhydiques; autrement dit, le chauffage du tube à 850° par exemple détruit pratiquement tout l'ozone de l'air, du moins jusqu'à la limite de sensibilité du réactif.

Avec un gaz plus riche en ozone, ce qui est le cas pour l'air que nous avons utilisé quelquefois<sup>2)</sup> et qui provenait d'un tube où il avait été comprimé<sup>3)</sup>, il est nécessaire d'augmenter, soit la durée de passage dans le tube chauffé, soit la température. Pour des raisons de commodité, nous avons eu recours à la seconde solution et nous avons été conduits à porter, dans certains cas, le tube à la température de 1100° pour ne plus observer d'accroissement d'acidité.

*Les dissolvants employés et l'action sur eux de l'ozone.* — Comme dissolvant pour les aldéhydes benzoïque et butyrique, nous avons eu recours à l'hexane, quelquefois à l'isooctane et le plus généralement au tétrachlorure de carbone. Le tétrachlorure de carbone est celui qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants, dans tout l'intervalle exploré; car il résiste le mieux à l'attaque de l'ozone<sup>4)</sup>. Cependant, s'il ne subit pas d'altération appréciable lorsqu'il est mis seul en présence de l'ozone, il en est autrement lorsqu'il contient de l'aldéhyde dissous. Il y a alors nettement formation de petites quantités d'un produit d'oxydation, l'oxychlorure de carbone, aisément reconnaissable à son odeur particulière. On ne peut attribuer cette attaque au peracide formé, tout au moins si celui-ci est dans son état ordinaire. En effet, le peracide préparé à part et ajouté au tétrachlorure de carbone, ne l'altère pas sensiblement. Il faut admettre, durant l'ozonation, la formation intermédiaire de composés peroxydiques instables et très actifs<sup>5)</sup>,

1) Voir le procédé de calcul, *E. Briner et E. Perrotet*, *Helv.* **20**, 451 (1937).

2) Ceci, pour ne pas être dépendant des variations des teneurs en ozone de l'air.

3) En effet, dans les ateliers ou les salles de machines, il y a toujours davantage d'ozone, car ce gaz se forme sous l'action des effluves résultant du frottement des courroies des machines ou des étincelles produites dans les dynamos, alternateurs ou moteurs électriques.

4) Voir sur les dissolvants convenant pour les opérations d'ozonation, *E. Niewazska*, thèse Genève, 1937.

5) D'autres auteurs ont observé un phénomène analogue dans l'oxydation par l'oxygène de l'aldéhyde benzoïque en solution dans le tétrachlorure de carbone. Voir notamment *Jorissen et v. der Beek*, *R.* **46**, 42 (1927).

à moins de supposer que le peracide issu de la réaction est à ce moment dans un état particulièrement actif (état naissant). Mais c'est là une réaction très accessoire, qui n'occasionne pas une cause d'erreur notable, l'oxychlorure de carbone étant entraîné pour une certaine partie par le courant gazeux ou se retrouvant, pour la partie non entraînée, dans l'accroissement d'acidité.

*Traitement et conservation des aldéhydes.* — Il a été reconnu important de purifier les produits que nous avons utilisés en vue de les débarrasser d'impuretés capables d'atténuer ou de masquer même l'action de l'ozone. Comme critérium de la sensibilité de l'aldéhyde à ozoner, nous avons pris en considération, d'une part, l'arrêt d'oxydation de l'aldéhyde après désozonation du gaz qui le traverse, d'autre part, l'accroissement progressif d'acidité lors de l'addition, au gaz, d'ozone en des proportions croissantes.

Quand on observe des accroissements d'acidité anormalement élevés, il y a lieu de penser que l'aldéhyde contient des traces de sels métalliques, fer, cuivre, manganèse, provenant de la fabrication ou des emballages. On peut éliminer dans une certaine mesure les impuretés par une distillation fractionnée. C'est ainsi que, par distillation, on a pu abaisser de 16 à 8,5 cm<sup>3</sup> 0,1-n. (qui est la valeur normale dans les conditions de nos essais) l'accroissement d'acidité d'un échantillon d'aldéhyde butyrique. En procédant aux mêmes essais avec le produit de queue de la distillation, l'accroissement s'est élevé à 46. Les aldéhydes qui contiennent de trop fortes proportions d'impuretés ne peuvent plus être purifiés par distillation fractionnée; il faut avoir recours, comme l'a préconisé Raymond<sup>1)</sup>, à la formation des combinaisons bisulfiteuses ou à des cristallisations fractionnées. Quant aux distillations, elles doivent être conduites à des températures aussi basses que possible, car, comme on l'a montré<sup>2)</sup>, le surchauffage provoque la formation de corps anti-oxygènes.

Nous avons toujours conservé nos échantillons d'aldéhyde en flacons obscurcis<sup>3)</sup>, à l'obscurité et sous une atmosphère d'azote<sup>4)</sup>. Dans ces conditions, nous n'avons jamais observé d'augmentation appréciable d'acidité initiale, ce qui atteste que le produit ne s'est pas sensiblement altéré.

## RÉSULTATS.

Comme il a été indiqué dans les premiers mémoires sur le sujet<sup>5)</sup>, l'action oxydante de l'ozone est mesurée par le rendement d'oxydation (RO) qui exprime le rapport de l'oxygène fixé à l'ozone consommé, égalé à 100; cette action a aussi été évaluée par le coefficient d'utilisation de l'ozone ( $\alpha$ ), qui représente le nombre d'atomes d'oxygène fixés par molécule d'ozone consommé; il faut naturellement, dans l'un et l'autre de ces modes d'estimation, défalquer l'oxygène fixé dans les opérations conduites en l'absence d'ozone.

Mais lorsqu'on étudie, comme c'est le cas ici, l'action de l'ozone aux fortes dilutions, c'est-à-dire, dans les conditions où les rendements d'oxydation et les coefficients d'utilisation sont élevés, il convient d'estimer l'effet produit par l'ozone sur d'autres bases; c'est ce qui a été fait dans les mémoires précédents<sup>6)</sup>. Dans ces recherches, il n'a pas été nécessaire de défalquer l'effet dû à l'oxygène seul, car il a été reconnu qu'en opérant en absence de lumière et sur les aldéhydes suffisamment purifiés, l'accroissement d'acidité des solutions aldéhydiques était négligeable, s'il n'y avait pas d'ozone. Ainsi, on a pu mesurer la concentration de l'ozone dans l'air par l'accroissement d'acidité.

1) J. Chim. phys., **28**, 316 (1931).

2) Raymond, loc. cit.

3) Les aldéhydes peuvent en effet conserver pendant longtemps l'activation acquise par éclaircissement.

4) Il faut éviter l'emploi de gaz carbonique, qui se dissout fortement dans les aldéhydes et fausse les valeurs de l'acidité initiale.

5) Voir notamment E. Briner, A. Demolis et H. Paillard, Helv. **14**, 794 (1931); E. Briner, E. Bever, Helv. **19**, 367 (1936).

6) E. Briner et E. Perrottel, loc. cit.



De plus, il a été admis que le nombre de molécules d'oxygène fixé, calculé à partir des accroissements d'acidité et de peracidité, comme il a été indiqué plus haut, représente le nombre de molécules d'oxygène mobilisées par l'ozone; on a considéré ainsi que l'ozone consommé a participé pour une part négligeable à l'accroissement d'acidité. Cette simplification se justifie aux fortes dilutions d'ozone, où le nombre de molécules d'oxygène fixé est grand, même par rapport au nombre de molécules d'ozone qui ont circulé; par exemple, d'après une série de mesures précédentes<sup>1)</sup>, ce nombre, déjà pour la concentration en ozone de  $10^{-4}$ , dépasse 40 et 100 par molécule d'ozone contenue respectivement dans l'air ou l'oxygène; aux concentrations inférieures, ces nombres seraient beaucoup plus élevés. Ils seraient encore supérieurs si, comme nous le ferons plus loin, on rapporte l'oxygène fixé à l'ozone consommé; car l'ozone qui traverse une solution aldéhydrique n'est jamais entièrement détruit.

Les processus d'autoxydation étant généralement interprétés par un mécanisme de réactions en chaînes, nous avons évalué dans plusieurs séries d'essais la longueur de ces chaînes, c'est-à-dire, le nombre de chaînons que comprend une chaîne. Sans nous préoccuper de la nature des corps intermédiaires (radicaux, atomes ou molécules actives) figurant sans ces chaînons et sur lesquels différentes hypothèses ont été faites<sup>2)</sup>, nous avons admis pour ce calcul que chaque chaînon comporte la fixation d'une molécule d'oxygène<sup>3)</sup>.

L'évaluation pourra se faire en rapportant le nombre de chaînons soit aux molécules d'ozone ayant circulé — on obtient alors une valeur inférieure de la longueur de la chaîne — soit, ce qui est plus près de la vérité, aux molécules d'ozone réellement consommées, le nombre de celles-ci pouvant être estimé approximativement par l'artifice du double barboteur.

On a désigné plus loin par  $n$  le nombre de molécules d'oxygène mobilisées, rapporté à une molécule d'ozone ayant circulé et par  $N$  le nombre de molécules d'oxygène mobilisées, rapporté à une molécule d'ozone consommée;  $N$  représente donc une valeur approximative de la longueur des chaînes<sup>4)</sup>.

Nous croyons utile de donner ici un exemple de calcul relatif au passage, dans les conditions précisées plus haut, d'un mélange air-ozone à la concentration en ozone  $10^{-4}$ .

Les 10 litres d'air qui ont circulé en une heure contenaient un  $\text{cm}^3$  d'ozone, soit 1/22,4 millimolgr. On a mesuré un accroissement d'acidité totale représenté par 50,7  $\text{cm}^3$  0,1-n. et un accroissement de peracidité représenté par 29,2  $\text{cm}^3$  thiosulfate 0,1-n. Ces deux valeurs correspondent respectivement à 5,07 et à 1,46 milliatomgr. d'oxygène fixé, soit à 3,26 millimolgr. d'oxygène mobilisé, d'où pour le nombre de molécules d'oxygène mobilisées par molécule d'ozone ayant circulé:

$$n = 3,26 \times 22,4 = 73.$$

<sup>1)</sup> E. Briner et E. Perrottet, Helv. **20**, 293 (1937).

<sup>2)</sup> Voir notamment sur ce sujet, Bäckström, Z. physikal. Ch. [B] **25**, 99 (1934) et Z. physikal. Ch. [B] **12**, 151 (1931).

<sup>3)</sup> C'est le cas par exemple dans le mécanisme proposé par Bodenstein pour expliquer l'oxydation de l'aldéhyde acétique.

<sup>4)</sup> Dans les estimations des longueurs de chaîne de réactions, on ne vise en général qu'à la connaissance d'un ordre de grandeur, cette longueur étant sujette à varier considérablement sous l'influence de multiples facteurs; les grandeurs obtenues suffisent d'ailleurs à caractériser le phénomène.

D'autre part, la méthode du double barboteur a montré qu'après le passage dans le premier barboteur le 45% seulement de l'ozone avait été retenu, d'où :

$$N = \frac{n \times 100}{45} = 162$$

Le rendement d'oxydation (RO) et le coefficient d'utilisation ( $\alpha$ ) dont les significations ont été rappelées plus haut, se rattachent à  $N$  par les relations :

$$N = \frac{RO}{100} \cdot \frac{3}{2} \quad N = \frac{\alpha}{2}$$

Dans les tableaux qui suivront,  $C_1$  et  $C_1'$  désignent les accroissements d'acidité totale (en  $\text{cm}^3$  0,1-n.) et de peracidité (en  $\text{cm}^3$  0,1-n. thiosulfate) dans le barboteur 1;  $C_2$  et  $C_2'$ , avec les mêmes significations, se rapportent au deuxième barboteur;  $\text{conc}(1)\text{O}_3^1$  et  $\text{conc}(2)\text{O}_3$  représentent les concentrations en ozone du gaz à l'entrée du premier barboteur et à l'entrée du second;  $n$  et  $N$  ont la signification donnée plus haut.

*Influence de la teneur en oxygène.*

Il nous a paru utile d'examiner d'abord dans quelle mesure la teneur du gaz en oxygène, à concentration constante en ozone, influençait l'oxydation des solutions aldéhydiques traversées. A cet effet, nous avons étudié deux solutions d'aldéhyde benzoïque, l'une dans l'hexane, l'autre dans le tétrachlorure de carbone, soumises à l'action de mélanges gazeux azote-oxygène à teneur croissante en oxygène, mais à une concentration constante en ozone de  $10^{-4}$ .

Le tableau I contient les résultats enregistrés.

Tableau I.

		Conc. O <sub>2</sub> en %						
		5	10	20	40	60	80	100
5 cm <sup>3</sup> ald. benz. dans 20 cm <sup>3</sup> hexane	$C_1$	14,1	27,9	38,3	39,7	46,2	45,5	49,6
	$C_1'$	14,4	20,6	27,7	35,1	33,3	34,2	37,2
	$C_2$	9,6	21,1	21,9	24,8	27,3	26,5	28,9
	$C_2'$	9,6	14,3	19,3	23,5	22,0	24,5	24,0
	$n$	24	42	58	64	70	71	76
5 cm <sup>3</sup> ald. benz. dans 20 cm <sup>3</sup> CCl <sub>4</sub>	$C_1$	26,9	38,4	50,7	64,8	76,6	97,8	106,3
	$C_1'$	6,4	10,3	29,6	51,6	70,0	85,6	99,4
	$C_2$	22,4	35,3	44,9	60,7	71,5	88,4	89,6
	$C_2'$	3,6	6,5	23,3	47,4	63,7	75,5	82,2
	$n$	34	49	73	99	125	157	175

Les valeurs sont représentées par les courbes de la figure 2 tracées en portant en abscisse les concentrations en oxygène et en ordonnée les accroissements d'acidité; les courbes 1 et 2 se rapportent respectivement aux barboteurs 1 et 2 renfermant les solutions dans l'hexane;

<sup>1)</sup> Dans nos mesures, ces concentrations sont des concentrations volumétriques; par ex., la concentration  $10^{-4}$  correspond à 1 vol. d'ozone dans 10.000 vol. de gaz, soit 0,01%.

les courbes 3 et 4, aux barboteurs 1 et 2 renfermant les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

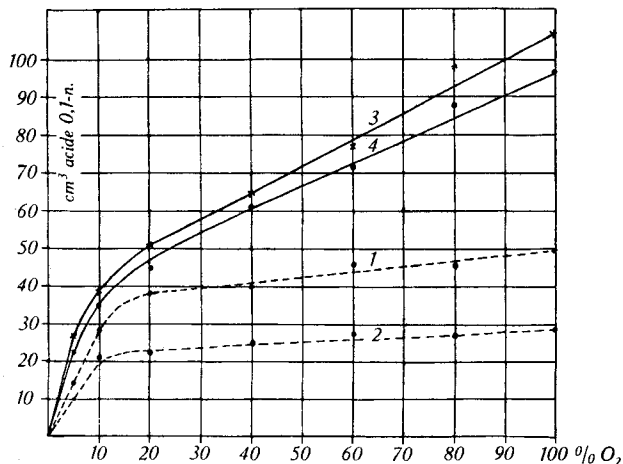


Fig. 2.

Comme le montre l'allure de toutes les courbes de la figure 2, l'accroissement de la concentration en oxygène se fait sentir d'une manière beaucoup plus marquée, lorsque la teneur du mélange en ce gaz est faible. Ainsi, dans le cas de solutions dans le tétrachlorure de carbone, pour doubler l'accroissement d'acidité du barboteur 1, il faut doubler la teneur en oxygène lorsqu'on part de la concentration 5 %, alors qu'il faut la quintupler lorsqu'on part de la concentration 20 %.

La forte diminution des rendements d'oxydation aux faibles teneurs du mélange en oxygène a déjà été relevée précédemment<sup>1)</sup>.

La comparaison des résultats fait ressortir l'influence du dissolvant. On constate d'abord que l'hexane est moins favorable que le tétrachlorure de carbone, surtout aux teneurs élevées (valeurs de  $n$  plus faibles). L'écart entre les accroissements d'acidité entre le barboteur 1 et le barboteur 2 est beaucoup plus marqué pour l'hexane que pour le tétrachlorure de carbone.

On remarque, en outre, que, dans le tétrachlorure, les proportions de peracide trouvées sont bien plus faibles que dans l'hexane. On peut rattacher cette observation aux particularités de la vitesse de réaction, dans ces deux dissolvants, de l'aldéhyde benzoïque avec l'acide perbenzoïque. Comme on l'a reconnu, en effet<sup>2)</sup>, dans une étude de la cinétique de cette réaction, cette vitesse est plus élevée dans l'hexane: le peracide disparaît donc plus vite dans ce dissolvant.

<sup>1)</sup> E. Briner et H. Biedermann, Helv. 15, 1228 (1932).

<sup>2)</sup> E. Briner et A. Lardon, Helv. 19, 1062 (1936).

D'une façon générale, ainsi qu'on l'a constaté pour les accroissements d'acidité ou de peracidité enregistrés tant dans le premier barboteur que dans le second, les valeurs varient beaucoup plus régulièrement en fonction de la teneur en oxygène pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

On notera en particulier la décroissance bien progressive des proportions de peracide, lorsque la teneur en oxygène diminue. Il a déjà été relevé antérieurement<sup>1)</sup> que l'action de l'ozone, en absence d'oxygène, donnait très peu de peracide, comme si, dans ces conditions, l'oxygène actif de l'ozone se fixait stoechiométriquement sur l'aldéhyde.

Les résultats réguliers enregistrés avec le tétrachlorure de carbone nous ont engagés à nous servir de ce liquide de préférence à d'autres dissolvants pour les séries d'essais dont il sera question plus loin. Comme preuve de cette reproductibilité nous relèverons que l'accroissement d'acidité totale enregistrée dans les barboteurs 1 et 2 (50,7 et 44,9), à la teneur 20 % d'oxygène (air artificiel), sont très voisins de ceux trouvés plus tard pour le mélange d'air et d'ozone à la concentration  $10^{-4}$  (50,5 et 45,3).

*Action sur le système aldéhyde benzoïque - tétrachlorure de carbone, de l'air ou de l'oxygène renfermant de l'ozone aux concentrations de  $10^{-4}$  à  $10^{-7}$ .*

Pour étudier l'action des mélanges ozonés à des concentrations de plus en plus faibles en ozone, nous avons été amenés, par suite des exigences expérimentales, à répartir les essais sur deux intervalles de concentration en ozone, de  $10^{-4}$  à  $10^{-7}$  et de  $10^{-7}$  à 0. Pour le premier intervalle, nous avons utilisé le réactif aldéhydique: 5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Tableau II.

Nature du gaz	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> '	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> '	conc.(1)O <sub>3</sub>	conc.(2)O <sub>3</sub>	n	N
Air	50,5	26,0	45,3	18,3	$10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-5}$	73	163
	30,1	28,0	26,4	22,6	$10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-6}$	490	1370
	11,2	11,5	8,4	9,9	$10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-7}$	1900	5300
	2,2	2,0	—	—	$10^{-7}$	—	3600	—
O <sub>2</sub>	101,2	118,0	89,8	108,5	$10^{-4}$	$7,8 \times 10^{-5}$	180	815
	56,7	62,2	43,2	50,7	$10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-6}$	980	1750
	22,4	21,3	15,9	17,2	$10^{-6}$	$5,9 \times 10^{-7}$	3700	9000
	4,3	3,9	3,6	4,3	$10^{-7}$	$8,6 \times 10^{-8}$	7000	50,000

<sup>1)</sup> E. Briner et H. Biedermann, loc. cit.

Les accroissements d'acidité totale enregistrés dans le premier barboteur ont servi à établir les courbes de la figure 3; elles ont été tracées en portant en abscisse les logarithmes des concentrations en ozone et en ordonnée les accroissements d'acidité. Ce mode de représentation graphique est suggéré par le fait que les accroissements d'acidité diminuent beaucoup moins que les concentrations en ozone; on a insisté précédemment sur cet effet particulier de dilution qui est la caractéristique principale du phénomène étudié ici.

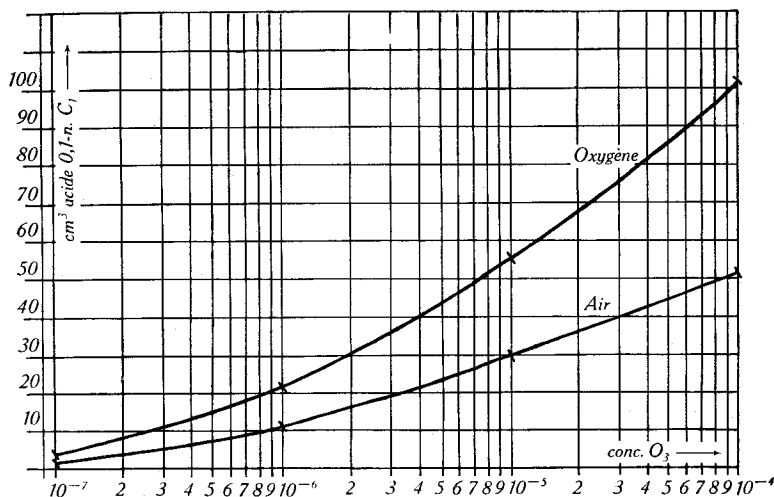


Fig. 3.

En se servant de cette courbe, on calcule les valeurs de  $N$ , nombre de molécules d'oxygène mobilisées par molécule d'ozone,  $N$  représentant la longueur de la chaîne de réaction induite par une molécule d'ozone. Pour le système aldéhyde benzoïque - tétrachlorure de carbone, on constate qu'après le premier barboteur, le gaz renferme encore de fortes proportions d'ozone; de ce fait, les valeurs de  $N$  sont bien supérieures<sup>1)</sup> à celles de  $n$  (nombre de molécules mobilisées par molécule d'ozone ayant circulé). En passant de l'air à l'oxygène, comme on pouvait déjà le prévoir par les valeurs de  $n$ , les chaînes s'allongent très fortement.

Mais aux concentrations de  $10^{-7}$ , les accroissements d'acidité se réduisent à quelques  $\text{cm}^3$  0,1-n; les irrégularités dont il a été question plus haut interviennent alors pour une part plus importante, d'où imprécision des valeurs de  $N$ . Nous avons fait cependant le calcul de cette grandeur pour l'oxygène ozoné, qui donne lieu à des accroissements d'acidité plus grands que l'air ozoné. La chaîne a, dans ce cas, une longueur de l'ordre de 50.000.

<sup>1)</sup> Cependant en raison de l'entraînement, signalé plus haut, de l'oxychlorure de carbone, qui augmente un peu l'acidité du deuxième barboteur,  $N$ , ainsi calculé, représente une valeur supérieure de la longueur de la chaîne.

*Action sur le système aldéhyde butyrique - tétrachlorure de carbone de l'air renfermant de l'ozone aux concentrations de  $10^{-7}$  à 0.*

Aux concentrations très faibles en ozone, le système aldéhyde benzoïque - tétrachlorure de carbone n'est plus suffisamment sensible. Dans ces conditions, et comme on l'avait déjà fait auparavant<sup>1)</sup>, nous avons remplacé l'aldéhyde benzoïque par l'aldéhyde butyrique. Dans les recherches qui viennent d'être rappelées on avait utilisé comme dissolvant le pétrole, l'hexane et l'isooctane; le système aldéhyde butyrique-isooctane s'était montré le plus sensible. Nous avons pu nous rendre compte de l'accroissement de sensibilité réalisé, lorsqu'on passe d'un système aldéhydique à l'autre, en procédant à quelques essais; ces essais se rapportent à la concentration d'ozone  $10^{-4}$ :

	$C_1$	$C_2$
aldéhyde benzoïque- $CCl_4$ . . . . .	50,5	44,8
aldéhyde butyrique-isooctane . . . . .	{ 97,1	10,1
	{ 99,4	9,6

Si, pour le deuxième système, l'accroissement d'acidité est presque le double dans le premier barboteur, la chute observée en passant au barboteur 2 est bien plus forte; la majeure partie de l'ozone paraît donc avoir été consommée dans le premier barboteur. Ce fait, qui a déjà été constaté pour le système aldéhyde benzoïque - hexane, comparé au système aldéhyde benzoïque - tétrachlorure de carbone, paraît être particulier aux dissolvants hydrocarbonés.

Cependant, pour la série d'essais aux très faibles teneurs d'ozone dans l'air, nous avons été conduits à conserver, comme dissolvant, le tétrachlorure de carbone. La sensibilité atteinte avec lui est d'ailleurs un peu meilleure qu'avec l'isooctane. De plus, le tétrachlorure de carbone peut être obtenu plus facilement et, après purification, il présente une qualité d'une constance satisfaisante.

Dans la série dont les résultats sont indiqués ci-après nous avons préparé le mélange air-ozone à partir de l'air désazoné; car aux concentrations très faibles la teneur de l'air en ozone n'est plus négligeable<sup>2)</sup>. Nous avons jugé utile de partir d'un même air provenant d'un tube le renfermant à l'état comprimé. Cet air contient un peu plus d'ozone<sup>3)</sup>, comme le prouve l'accroissement d'acidité auquel il donne lieu ( $8,5 \text{ cm}^3$ ); après désazonation, selon la technique décrite, cet accroissement est tombé à 1,0; ce résidu doit être attribué à l'ozone encore contenu dans le gaz. Cet air est ensuite réozoné de manière à obtenir des concentrations croissantes de  $10^{-9}$  à  $10^{-7}$ . Les résultats sont consignés dans le tableau III.

**Tableau III.**

Conc. $O_3$ en %	$C_1$	$C_1'$	$n$
$10^{-7}$	15,1	2,8	18,500
$5 \times 10^{-8}$	10,8	1,6	26,000
$10^{-8}$	6,1	1,2	74,000
$5 \times 10^{-9}$	4,0	0,6	100,000
$10^{-9}$	1,8	0,1	200,000

<sup>1)</sup> E. Briner et E. Perrottet, Helv. **20**, 253 et 1523 (1937).

<sup>2)</sup> Cependant, pour réaliser des concentrations de  $10^{-7}$ , il n'est pas indispensable d'utiliser de l'air désazoné, car, comme nous l'avons reconnu, les variations, subies de ce fait par les accroissements d'acidité, sont peu appréciables.

<sup>3)</sup> La raison en a été indiquée plus haut.

Dans cette série, nous n'avons utilisé qu'occasionnellement la méthode du double barboteur, qui comporte des causes d'erreur grandissant avec la dilution en ozone. L'accroissement, avec la dilution, de la longueur des chaînes de réaction a d'ailleurs été suffisamment mis en évidence par la série précédente. Le tableau ne renferme donc pas de colonne consacrée aux valeurs de  $N$ .

La série débute par la concentration  $10^{-7}$  à laquelle se termine la série précédente. L'accroissement correspondant à l'acidité totale est 15,1; la comparaison de cette valeur avec celle (2,2) qui a été observée avec le réactif aldéhyde benzoïque-tétrachlorure de carbone, met en évidence l'amélioration de sensibilité.

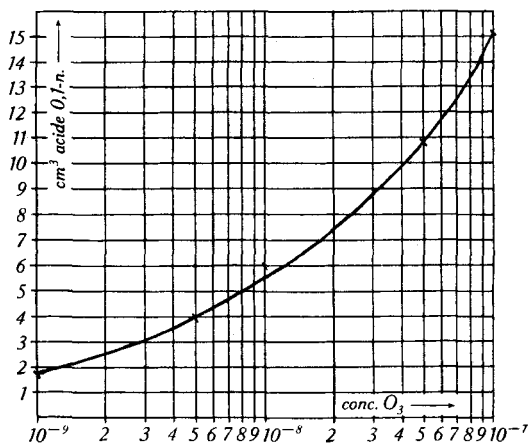


Fig. 4.

La courbe a été établie comme celle de la figure 3, en portant en abscisse les logarithmes des concentrations en ozone et en ordonnée les accroissements d'acidité totale. Sa régularité étant bonne, elle se prête à la détermination de la concentration de l'air en ozone. Une mesure, faite le 19 décembre 1939, a donné un accroissement de 4,2 ce qui correspond à une concentration comprise entre  $0,5$  et  $0,6 \times 10^{-8}$ . Antérieurement<sup>1)</sup> on a trouvé (en mars 1937) la concentration  $0,7 \times 10^{-8}$ , en se servant d'un réactif moins sensible, dont la courbe a été établie avec une technique simplifiée. La faible différence entre les deux valeurs est de l'ordre des variations saisonnières et même journalières de la teneur de l'air en ozone.

L'accroissement de sensibilité du réactif, par rapport aux déterminations de la série précédente, apparaît dans les grandeurs de  $n$ , qui représente, comme on l'a dit, une valeur inférieure de la longueur des chaînes<sup>2)</sup>;  $n$ , qui croît bien régulièrement avec la diminution de

<sup>1)</sup> E. Briner et E. Perrotlet, Helv. **20**, 458 (1937).

<sup>2)</sup> Dans le cas du réactif aldéhyde butyrique-isooctane, les valeurs de  $N$  ne sont que de peu supérieures à celles de  $n$ , car, ainsi qu'on l'a fait remarquer plus haut, la

concentration en ozone, dépasse 70.000 à la concentration  $10^{-8}$  et atteint 100.000 à la concentration  $5 \times 10^{-9}$ , qui est l'ordre de celle que l'on a trouvée dans l'air, à Genève, dans la détermination signalée ci-dessus.

#### RÉSUMÉ.

Nous décrivons les appareils et la technique pour la préparation, la mise en circulation et le barbotage dans les réactifs aldéhydiques, de mélanges gazeux à proportions variées et bien déterminées d'ozone, d'oxygène et d'azote. Les concentrations en ozone ont été abaissées progressivement de  $10^{-4}$  à 0; aux fortes dilutions en ozone, les mélanges étaient préparés avec un air préalablement désozoné par la chaleur dans un dispositif spécial.

Pour la détermination de l'ozone consommé, on a eu recours au procédé du double barboteur, le second barboteur donnant la concentration de l'ozone après le passage dans le premier; on peut ainsi estimer la longueur des chaînes de réaction d'oxydation induites par les molécules d'ozone.

Les essais sur les mélanges à concentration constante en ozone et à teneur variable en oxygène ont montré que l'accroissement de la teneur en oxygène accélère toujours la vitesse d'oxydation; l'effet est beaucoup plus marqué lorsque le gaz est pauvre en oxygène.

Avec le réactif aldéhyde benzoïque - tétrachlorure de carbone on a déterminé, jusqu'à la concentration  $10^{-7}$  en ozone, les rapports du nombre de molécules d'oxygène mobilisées par les molécules d'ozone consommées. Les longueurs des chaînes, mesurées par ce rapport, augmentent fortement et régulièrement avec la dilution de l'ozone.

Aux concentrations inférieures, on a eu recours au réactif aldéhyde butyrique - tétrachlorure de carbone, qui, plus sensible, a permis d'étudier les gaz ozonés aux dilutions extrêmes, jusque, et en dessous, des concentrations auxquelles l'ozone se trouve dans l'air. Les longueurs des chaînes dépassent alors 100.000.

A l'aide des résultats enregistrés, on a tracé les courbes reliant les accroissements d'acidité des solutions aldéhydiques aux teneurs en ozone du gaz qui les traverse; ces courbes, qui correspondent à des

---

majeure partie de l'ozone est déjà absorbée dans le barboteur 1. Des mesures faites en collaboration avec *E. Perrottet*, en se servant d'aldéhyde benzoïque ou d'aldéhyde butyrique dissous dans l'isooctane, ont donné, pour l'air ordinaire, dans le deuxième barboteur, un accroissement d'acidité qui n'est que le dixième de celui enregistré dans le premier; la correction à ajouter à  $n$  pour avoir  $N$  sera donc faible quand on utilise les systèmes aldéhydiques indiqués.

D'après nos mesures, dans le cas du tétrachlorure de carbone la correction à ajouter pour passer de  $n$  à  $N$  serait de  $\frac{1}{3}$  de la valeur de  $n$  dans la région des concentrations de 1 à  $3 \times 10^{-8}$  en ozone. Comme il a été dit (note 1, page 509),  $N$  ainsi obtenu représente une valeur supérieure de la longueur de la chaîne.



fonctions logarithmiques, sont très régulières et peuvent être utilisées pour la mesure, avec les réactifs aldéhydiques, des concentrations en ozone les plus faibles.

Nous tenons à remercier M. le Dr. *E. Perrottet*, Chef de travaux de Chimie physique, du concours qu'il nous a apporté dans ce travail.

Genève, Laboratoire de chimie technique, théorique et d'électrochimie, mars 1940.

## 64. Über Steroide und Sexualhormone

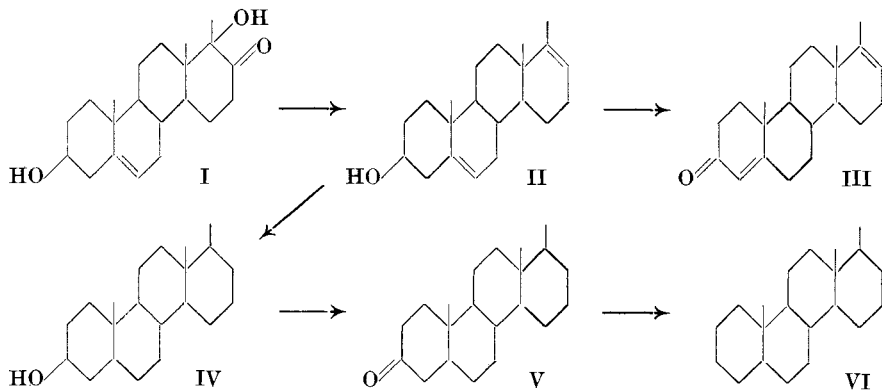
(62. Mitteilung)<sup>1)</sup>

### $\Delta^{5;17}$ -3-trans-Oxy-17a-methyl-D-homo-androstadien und einige Umwandlungsprodukte desselben

von *L. Ruzicka* und *H. F. Meldahl*.

(30. III. 40.)

Erhitzt man  $\Delta^5$ -3-trans,17a-Dioxy-17a-methyl-D-homo-androstenon-(17)<sup>2)</sup> (I) mit Hydrazinhydrat in einer Natriumamylat-Lösung auf 200°, so wird die Ketogruppe in Stellung 17 reduziert und gleichzeitig unter Bildung einer neuen Doppelbindung die tertiäre Hydroxylgruppe in Stellung 17a abgespalten. Es entsteht ein doppelt ungesättigter Alkohol vom Smp. 162—164°, in welchem mit grosser Wahrscheinlichkeit das  $\Delta^{5;17}$ -3-trans-Oxy-17a-methyl-D-homo-androstadien (II) vorliegt. Durch Oxydation nach *Oppenauer* erhielten wir daraus das  $\Delta^{5;17}$ -17a-Methyl-D-homo-androstadienon-(3) (III), das bei 156—158° schmilzt.



<sup>1)</sup> 61. Mitt. Helv. **23**, 385 (1940).

<sup>2)</sup> Helv. **21**, 1760 (1938). Über die Konstitution vgl. Helv. **22**, 626, 707 (1939) und **23**, 364 (1940).