

**68. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. Sensibilité des réactifs aldéhydiques aux actions post-photochimiques et à la présence de divers corps, notamment de l'hémine et de l'oxyde d'azote**

par E. Briner et G. Papazian.

(1. IV. 40.)

Comme l'ont constaté de nombreux expérimentateurs<sup>1)</sup>, l'oxydation des corps dits autoxydables, tels que les aldéhydes et les sulfites, subit fortement l'influence de divers facteurs. La grande sensibilité des substances autoxydables, notamment des aldéhydes, à l'égard de l'ozone ayant été établie dans les travaux de ce laboratoire sur le sujet, il nous a paru utile d'examiner dans quelle mesure cette sensibilité pouvait être affectée par certains de ces facteurs. Ci-après nous exposons brièvement les résultats de cet examen; ajoutés aux autres constatations faites précédemment, ils mettent en relief les précautions qu'il importe de prendre pour éviter que l'action de l'ozone ne soit atténuée, ou même complètement masquée, lorsqu'on étudie les propriétés de ce corps à l'état de très grande dilution.

*Action post-photochimique.* — Comme on l'a rappelé dans les publications antérieures, la lumière accélère fortement les réactions d'autoxydation. Cette action photochimique a fait l'objet d'études approfondies de la part de plusieurs auteurs; son intensité apparaît notamment par la grandeur des rendements quantiques (nombre de molécules d'oxygène mobilisées par quantum de lumière) enregistrés par *Bäckström*<sup>2)</sup> dans le cas des aldéhydes benzoïque et oenanthyl-ique et du sulfite de sodium; pour le premier de ces corps, ce rendement atteint l'ordre de 10 000. Cette valeur est d'autant plus significative qu'elle représente la longueur de la chaîne de réaction induite par un quantum.

Pour se prémunir contre l'action de la lumière, nous avons dû, dans nos études sur les réactifs aldéhydiques, prendre diverses mesures qui ont été signalées dans le mémoire précédent<sup>3)</sup>. Mais cet effet immédiat, qui est très marqué, peut, à un degré bien affaibli, mais néanmoins appréciable, se prolonger après interruption de la lumière. Une telle action post-photochimique a été observée par *Bäckström* dans les recherches auxquelles il vient d'être fait allusion<sup>4)</sup> et par *Raymond*<sup>5)</sup> dans son étude approfondie de l'autoxydation

1) Certains de leurs résultats seront rappelés plus loin.

2) Am. Soc., **49**, 1460 (1927).

3) Helv. **23**, 497 (1940).

4) loc. cit.

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

de l'aldéhyde benzoïque. Ce dernier auteur suppose que les chaînes de réaction ne s'arrêtent pas instantanément lorsque la lumière est supprimée, les molécules ainsi activées s'oxydant encore pendant un certain temps en excitant à leur tour quelques molécules voisines.

Nous avons été amenés à consacrer quelques essais à l'étude d'une action post-photochimique sur la solution d'aldéhyde butyrique dans le tétrachlorure de carbone. Si minime que soit le résidu d'activité laissé par la lumière, on conçoit en effet qu'il puisse occasionner des perturbations notables dans les mesures effectuées sur les corps auxquels on demande d'être sensibles à l'action de traces d'ozone. Ces essais ont montré que, effectivement, les réactifs à base d'aldéhyde butyrique — qui sont spécialement sensibles à l'action de l'ozone — acquièrent une autoxydabilité accrue après que, placés dans des éprouvettes de verre ou de quartz, ils ont été éclairés par la lumière solaire ou la lampe à mercure.

L'activité qui résulte de cette action post-photochimique est particulièrement gênante pour l'étude des gaz à des teneurs faibles en ozone; car elle est persistante et donne lieu, dans les réactifs aldéhydiques, à des accroissements d'acidité de l'ordre de ceux que l'on observe avec de l'air renfermant l'ozone à des concentrations de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$ .

Sur la nature de l'altération subie par l'aldéhyde, les essais, bien que nombreux, auxquels nous avons procédé, n'ont pas apporté de renseignements suffisamment nets. Cependant — et c'est la constatation qu'il importe de retenir pour l'étude des mélanges ozonés avec les réactifs aldéhydiques — il a été reconnu qu'on restitue à l'aldéhyde butyrique ses propriétés normales, et par conséquent sa sensibilité sélective à l'égard de l'ozone, en le soumettant à un fractionnement sous atmosphère d'azote et en n'utilisant que les premières fractions pour les mesures<sup>1)</sup>; les fractions de queue où s'accumulent les impuretés, manifestent une autoxydabilité anormalement élevée.

*Action accélératrice de divers corps, notamment de l'hémine.* — Plusieurs expérimentateurs ont constaté les accélérations de la vitesse d'autoxydation qu'accusent les aldéhydes en présence de composés métalliques. L'addition, même en très petites quantités, de sels de cuivre, de nickel, de fer, de manganèse, agit très fortement sur la vitesse de fixation de l'oxygène<sup>2)</sup>. Ainsi, l'existence d'impuretés de cette nature dans les réactifs aldéhydiques pourra occasionner des erreurs et même masquer l'action de l'ozone, si celui-ci est en très faibles proportions dans le gaz étudié. Mais, généralement, une distillation soi-

<sup>1)</sup> C'est ainsi qu'a été traité l'aldéhyde butyrique utilisé dans les recherches exposées dans le mémoire précédent.

<sup>2)</sup> Voir notamment les résultats obtenus sur l'aldéhyde benzoïque, par R. Kuhn et R. Meyer (Naturwiss. **16**, 1028 (1928); Wieland et Richter, A. **486**, 226 (1931); Raymond, loc. cit.

gnée, dans les conditions indiquées plus haut, suffit à éliminer ces corps dans les fractions de tête.

La nature du radical auquel est lié le métal peut modifier beaucoup l'activité du composé. Dans le cas de l'hémine, où le métal est particulièrement actif<sup>1)</sup>, nous avons trouvé, en opérant à des teneurs très faibles du réactif aldéhydique en hémine, que l'ozone de l'air ajoute son effet à celui de l'hémine.

Dans les conditions habituelles de nos essais — passage, pendant une heure, de l'air au débit de 10 litres/heure dans le barboteur obscurci contenant le réactif aldéhydique — 5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde butyrique dans 20 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone — on a trouvé, avec l'air désazoné, agissant sur le réactif aldéhydique seul, un accroissement d'acidité de 1,3 cm<sup>3</sup> 0,1-n.<sup>2)</sup> et, avec le réactif aldéhydique additionné d'hémine, à la concentration de 10<sup>-5</sup> (ce qui représente à peu près 10<sup>-6</sup> en poids pour le fer contenu dans l'hémine), un accroissement d'acidité de 7,1. En opérant avec de l'air non désazoné (provenant d'un tube d'air comprimé), on a trouvé, avec le réactif aldéhydique sans hémine, un accroissement d'acidité de 10,5<sup>3)</sup> et avec hémine, de 16,3. La différence de 5,8, constatée dans ce cas, montre que l'ozone et l'hémine ont bien ajouté leurs actions propres.

*Action inhibitrice de l'hydroquinone et de l'oxyde d'azote.*

*Action de l'hydroquinone.* — Dans leurs importants travaux<sup>4)</sup>, Moureu et Dufraisse ont spécialement étudié l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque pour mesurer, par le ralentissement de cette autoxydation, les propriétés inhibitrices de divers corps qu'ils ont désignés du nom d'anti-oxygène. L'hydroquinone étant un des anti-oxygènes les plus fréquemment utilisés, nous avons pu nous rendre compte de son action sur le réactif aldéhyde butyrique-tétrachlorure de carbone, dont la sensibilité à l'égard de l'ozone a été établie pour toute la gamme des teneurs de l'air en ozone<sup>5)</sup>.

Nous avons introduit dans nos réactifs de l'hydroquinone à des concentrations de 10<sup>-3</sup> (1/1000), 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-6</sup>. Faisant passer, dans les conditions habituelles, au travers du réactif aldéhydique de l'air provenant d'un tube d'air comprimé, nous avons reconnu que,

<sup>1)</sup> R. Kuhn et R. Meyer (loc. cit.) avaient déjà constaté, dans leurs études sur la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, que le fer incorporé dans le complexe de l'hémine est 50 fois plus actif que dans un sel minéral.

<sup>2)</sup> Ce petit accroissement est dû au résidu d'ozone laissé dans l'air (voir le mémoire précédent).

<sup>3)</sup> Ce qui correspond, d'après la courbe donnée dans le mémoire précédent, à une concentration de  $4,5 \times 10^{-8}$ .

<sup>4)</sup> Ils ont fait l'objet d'un exposé d'ensemble dans le volume « Rapports présentés au Congrès de chimie Solvay », 1925, p. 524.

<sup>5)</sup> Voir les courbes du mémoire précédent.

dans le réactif sans hydroquinone, l'air donnait lieu à un accroissement d'acidité de 8,5 cm<sup>3</sup> 0,1-n.; dans le réactif aldéhydique additionné d'hydroquinone, nous avons observé un arrêt total de l'oxydation jusqu'à la concentration 10<sup>-5</sup> en hydroquinone. L'influence de l'hydroquinone se fait encore sentir d'une manière marquée à la concentration 10<sup>-6</sup>, car nous n'avons enregistré qu'un léger accroissement d'acidité (2,3 cm<sup>3</sup> 0,1-n.).

La présence d'anti-oxygène, même en très faibles proportions, dans les réactifs aldéhydiques est donc de nature à les priver de leur sensibilité pour l'étude de l'ozone à de fortes dilutions.

*Influence de l'oxyde d'azote.* — Il y a quelques années, on a reconnu à ce corps<sup>1)</sup> le pouvoir de briser les chaînes de réaction selon lesquelles se décomposent, par la chaleur, les vapeurs de divers composés organiques (alcools, éthers, aldéhydes, cétones). Bien que, dans nos essais, il s'agisse de processus d'oxydation et non de processus de destruction, nous avons jugé intéressant d'examiner l'action éventuelle de l'oxyde d'azote qui — et c'est là une autre raison de cette étude — peut se trouver occasionnellement dans l'air. On pourrait penser, il est vrai, que, par suite de son aptitude à se peroxyder en présence d'oxygène — et même à se transformer en pentoxyde d'azote en présence d'ozone — l'oxyde d'azote disparaîtrait rapidement comme tel. Or, le peroxyde d'azote, qui serait ainsi engendré, est considéré<sup>2)</sup> comme un accélérateur des réactions d'oxydation des hydrocarbures. Mais, aux très fortes dilutions — de l'ordre de celles de l'ozone — auxquelles nous comptions l'employer, les vitesses de peroxydation sont extrêmement réduites<sup>3)</sup>, si bien que, dans les conditions de nos essais, la majeure partie de l'oxyde d'azote parvient bien à cet état au contact du réactif aldéhydique. En fait, comme le montrent les résultats relatés ci-après, l'oxyde d'azote manifeste sur le réactif aldéhydique des propriétés fortement inhibitrices jusqu'à des concentrations très faibles de l'ordre de 10<sup>-9</sup> en NO dans l'air.

Dans nos mesures, la dilution de l'oxyde d'azote dans l'azote se fait dans un nitromètre de *Lunge*. Puis, le mélange NO—N<sub>2</sub> est transvasé dans une burette graduée faisant partie de l'appareil décrit dans le mémoire précédent. De là, le mélange NO—N<sub>2</sub> est refoulé, selon la technique pratiquée, dans le gaz traversant le réactif aldéhydique.

Avant l'introduction d'oxyde d'azote, l'air (provenant d'un tube à air comprimé) a donné, avec le réactif aldéhydique, un accroissement d'acidité de 8,5 cm<sup>3</sup> 0,1-n. (ce qui correspond à une concen-

<sup>1)</sup> *Staveley et Hinshelwood*, Proc. Roy. Soc. [A] **154**, 335 (1936) et *Hinshelwood*, Z. El. Ch. **42**, 445 (1936).

<sup>2)</sup> *Norrish*, Proc. Roy. Soc., [A] **150**, 36 (1935).

<sup>3)</sup> Ainsi, d'après les tables données dans une étude de la peroxydation de l'oxyde d'azote (*E. Briner, W. Pfeiffer et G. Mallet*, J. chim. phys. **21**, 41 (1924)), la peroxydation à 50% de l'oxyde d'azote demande 7 heures à la concentration en oxyde d'azote 10<sup>-5</sup>, 70 heures à la concentration 10<sup>-6</sup>, et 700 heures à la concentration 10<sup>-7</sup>.

tration en ozone de  $3 \times 10^{-8}$ ). Après l'introduction de l'oxyde d'azote à des concentrations de  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$  et  $10^{-8}$ , nous avons enregistré un arrêt complet de l'oxydation. Ce n'est qu'à la concentration en oxyde d'azote de  $10^{-9}$  que l'oxydation s'est manifestée à nouveau par un accroissement d'acidité de  $4,1 \text{ cm}^3 \text{ 0,1-n}$ . Ces expériences prouvent donc que l'action anti-oxygène de l'oxyde d'azote, aux fortes dilutions, est plus élevée que l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone, à des concentrations du même ordre que celles de l'oxyde d'azote.

Une autre constatation mettant en évidence l'effet inhibiteur de l'oxyde d'azote sur ces processus d'oxydation est celle que nous avons faite en opposant l'oxyde d'azote à l'hémine. Dans le réactif aldéhydique contenant l'hémine à la concentration de  $10^{-5}$ , nous avons constaté un accroissement d'acidité de  $19,2 \text{ cm}^3 \text{ 0,1-n}$  avec l'air sans oxyde d'azote; après introduction d'oxyde d'azote à la concentration  $10^{-7}$ , l'accroissement de l'acidité est tombé à  $6,2$ .

Dans ces essais, nous avons opposé l'action anti-oxygène de l'oxyde d'azote, à forte dilution, à l'action de corps favorisant l'oxydation, ces corps étant également pris à des dilutions élevées. Mais il va de soi que si la concentration de ces derniers était beaucoup plus grande, l'influence prédominante de l'oxyde d'azote disparaîtrait. Ce serait le cas, par exemple, si l'on opérait à des concentrations en ozone de  $10^{-5}$  et au-dessus, correspondant à des accroissements d'acidité du réactif aldéhydique supérieures à  $50 \text{ cm}^3 \text{ 0,1-n}$ .

Nous avons fait une constatation de ce genre en faisant circuler l'air avec ou sans oxyde d'azote à la concentration  $10^{-6}$  dans le barboteur non obscurci; l'influence de la lumière, dont l'intensité a souvent été relevée dans les mémoires précédents, a masqué alors complètement l'action de l'oxyde d'azote, car les accroissements ont été du même ordre dans les deux cas.

Quant à l'origine des propriétés anti-oxygènes de l'oxyde d'azote, elle doit se trouver dans la nature non saturée de ce corps et dans son extrême oxydabilité; ce sont là en effet des caractères assez généralement reconnus aux substances anti-oxygènes<sup>1)</sup>.

*Absence de l'oxyde d'azote dans l'air désozoné par chauffage.* — Après les observations relatées ci-dessus, la question s'est posée de savoir si l'arrêt de l'oxydation du réactif aldéhydique parcouru par l'air, après chauffage de celui-ci pour réaliser la désozonation, n'était pas dû à la production d'oxyde d'azote. La réponse à cette question a été donnée déjà par la constatation que la réintroduction, dans l'air désozoné par chauffage, d'ozone — dans les proportions mêmes qui sont indiquées par les accroissements d'acidité — a donné lieu à

---

<sup>1)</sup> Nous pensons revenir ultérieurement sur cette action antioxygène de l'oxyde d'azote très dilué.

nouveau à des accroissements d'acidité égaux; ces accroissements sont donc bien fonction de la teneur en ozone. Il faut en conclure que le chauffage, tel que nous l'avons pratiqué, n'a pas engendré d'oxyde d'azote.

Cette conclusion paraît au premier abord en contradiction avec les valeurs représentant les concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote dans l'air aux différentes températures; ces concentrations sont en effet relativement élevées aux températures auxquelles on a opéré la désozonation. Voici ces valeurs, telles qu'on peut les calculer par la formule<sup>1)</sup>

$$\log x = \frac{-4725}{T} + 2,41$$

où  $x$  désigne les concentrations d'équilibre de NO en % et  $T$  les températures absolues.

Température centigrade	850	1100	1200	1600 <sup>2)</sup>
$x$ . . . . .	0,016	0,093	0,16	0,78

A en juger par le pouvoir anti-oxygène de l'oxyde d'azote, si ces teneurs avaient été atteintes aux températures auxquelles nous avons opéré la désozonation (850 à 1100<sup>0</sup>), il se serait produit un arrêt complet de l'oxydation dû à l'oxyde d'azote; mais cet arrêt se serait manifesté aussi après la réozonation de l'air. Ainsi, pour la raison qui vient d'être donnée, l'oxyde d'azote n'a pas dû prendre naissance, sauf à l'état de traces inopérantes, lors du chauffage de l'air.

Pour nous assurer de l'absence d'oxyde d'azote, nous avons procédé à des contrôles en nous servant du réactif d'*Hosway* (acide sulfanilique -  $\alpha$ -naphtylamine)<sup>3)</sup>. A cet effet, nous avons établi une gamme d'échantillons colorimétriques qui permet de déceler et d'évaluer l'oxyde d'azote dans l'air jusqu'à des teneurs de 10<sup>-8</sup>. Les résultats obtenus avec l'air chauffé aux températures (850 à 1100<sup>0</sup>) et dans les conditions mêmes des opérations de désozonation ont été complètement négatifs, ce qui est ainsi en accord avec les mesures faites au moyen du réactif aldéhydique. D'ailleurs, la lenteur extrême de l'établissement de l'équilibre dans le sens de la formation de l'oxyde d'azote pouvait être prévue d'après les données expérimentales fournies par les recherches de *Jellinek*<sup>4)</sup>. Les observations de *Jellinek*, qui se rapportent à des températures supérieures à 1600<sup>0</sup>, démontrent

<sup>1)</sup> Cette formule est tirée du théorème de *Nernst*; sa validité a été constatée antérieurement dans une série de mesures faites au laboratoire (*E. Briner, Boner et A. Rothen*, J. chim. phys. **23**, 804 (1926) et *Helv.* **9**, 634 (1926).

<sup>2)</sup> Nous indiquons cette température qui est bien supérieure à celles du chauffage désozonant; mais c'est à 1600 centigrades que la vérification ci-dessus rappelée a été faite.

<sup>3)</sup> Cette méthode colorimétrique est utilisée d'une façon courante pour la détermination de très faibles proportions de NO dans les gaz industriels.

<sup>4)</sup> *Z. anorg. Ch.* **49**, 229 (1906).

en effet la très forte décroissance, avec l'abaissement de température, de la vitesse de formation d'oxyde d'azote (cette décroissance étant beaucoup plus marquée que celle de la vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote).

En définitive, la destruction thermique de l'ozone aux températures inférieures à 1200° bénéficie de constantes de vitesse incomparablement plus élevées que celles de la formation de l'oxyde d'azote.

#### RÉSUMÉ.

1. L'action post-photochimique constatée est une cause de perturbation dans l'étude, au moyen des réactifs aldéhydiques utilisés, des gaz ozonés à très faible teneur; l'aldéhyde butyrique reprend une sensibilité normale par un fractionnement approprié.

2. L'hémimine exerce une action accélératrice sur la vitesse d'oxydation du réactif aldéhydique; aux faibles teneurs de l'air en ozone, cette action s'ajoute à celle de l'ozone.

3. On a étudié les actions inhibitrices de l'hydroquinone et de l'oxyde d'azote sur la sensibilité du réactif aldéhydique à l'égard de l'ozone; l'action inhibitrice de l'oxyde d'azote est particulièrement intense et se manifeste jusqu'à des concentrations en ce corps de l'ordre de  $10^{-9}$ .

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

---

### 69. Über afrikanische Pfeilgiftpflanzen.

1. Mitteilung.

**Adenium somalense Balf. fil.**

von M. Hartmann und E. Schlittler.

(2. IV. 40.)

Die Pfeilgifte der Kenya-Kolonie entstammen zu überwiegendem Teil *Acokanthera longiflora* und *A. Friesiorum*. In einem kleineren Teil der Kolonie jedoch verwenden die Eingeborenen *Adenium somalense* Balf. fil. (Fam. Apocynaceae). Neben den bekannten Pfeilgiftpflanzen *Strophanthus*, *Acokanthera* und *Strychnos* tritt die Gattung *Adenium* allerdings in den Hintergrund, doch sind einwandfreie Beispiele für die Verwendung von *Adenium*arten auch durch andere Eingeborenenstämme bekannt.