

oberen Teile des Chromatogramms liessen graubraune bis orangebraune Zonen erkennen, unter denen eine hellgelbe Schicht lag. Die letztere wurde eluiert. Diese Fraktion war nach Analyse und Absorptionsspektrum das gesuchte 2-Phytyl-naphtochinon-1,4.

$C_{30}H_{44}O_2$	Ber. C 82,5	H 10,16%
	Gef. „ 82,35	„ 10,23%

Die potentiometrische Titration mit Natriumdithionit führte zum Molekulargewicht 448 (Ber. 436).

Das Absorptionsspektrum der Verbindung in Hexan stimmt praktisch mit demjenigen des Phyllochinons überein.  $E_1^{1\%}$  für die Wellenlänge 248 m $\mu$  betrug 328.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 75. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. Interprétation, basée sur les lois de l'adsorption, de l'effet favorable exercé par la dilution de l'ozone

par E. Briner.

(4. V. 40.)

Dans les publications précédentes, on a particulièrement insisté sur l'intensification de l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone lorsqu'on augmente la dilution de ce gaz. Cet effet, qui constitue un des caractères particuliers au phénomène, a été notamment mis à profit pour le dosage de l'ozone aux concentrations extrêmement faibles; comme il est fondé maintenant sur des expériences nombreuses et variées, nous croyons le moment venu de chercher à l'expliquer.

A plusieurs reprises, dans les mémoires antérieurs, nous avons relevé que les réactions — oxydation des aldéhydes, des sulfites, etc. — sur lesquelles l'ozone exerce son action catalytique, sont des processus dits « d'autoxydation », pour lesquels on admet généralement un mécanisme de réaction en chaînes. Dans cette conception, l'ozone, en se montrant capable de mobiliser des molécules d'oxygène qui, en son absence, seraient restées inactives, fonctionnerait comme un amorceur de chaînes. On peut alors, ainsi que nous l'avons fait pour quelques-unes de nos séries de recherches, apprécier, dans son efficacité, le rôle de catalyseur d'oxydation de l'ozone par le nombre de molécules d'oxygène qu'il a contribué à mobiliser; en admettant qu'une molécule d'oxygène mobilisée correspond à un chaînon, on obtient une valeur pour la longueur de la chaîne. Mais ce dernier calcul ne représente qu'un mode d'évaluation; il ne préjuge rien quant à l'interprétation théorique de l'effet de dilution.

Pour cette interprétation, on peut supposer, en premier lieu, que les réactions s'accomplissent dans le sein du liquide, ce qui conduit à faire appel aux lois relatives aux systèmes homogènes. Mais on arrive ainsi à des conséquences inconciliables avec les résultats expérimentaux. En effet, dans les réactions entre un corps autoxydable (par exemple, un aldéhyde), l'oxygène et l'ozone, la vitesse de la réaction provoquée par l'ozone doit être proportionnelle à sa concentration, à la première puissance ou à une puissance plus élevée, suivant qu'il participe à la réaction par une ou plusieurs molécules. Quant à l'oxygène et au corps autoxydable (ce dernier utilisé pur ou en solution), ils sont en tel excès du fait que l'on opère toujours avec de l'ozone très dilué, que les variations de leurs concentrations sont négligeables par rapport à celles de l'ozone; ces concentrations figureraient donc comme constantes dans les relations. Ce serait alors la concentration de l'ozone dans le liquide qui jouerait le rôle prépondérant, et cette concentration est proportionnelle à celle de l'ozone dans le gaz (loi de *Henry*).

Qu'en est-il en réalité? Les nombreuses déterminations faites dans un intervalle étendu de concentrations en ozone ont toutes montré que la vitesse de réaction provoquée par l'ozone diminue beaucoup plus faiblement que la concentration en ozone du gaz en contact avec le liquide renfermant le corps autoxydable. Citons à ce propos, parmi les mesures anciennes, celles qui ont porté sur l'ozonation des solutions de bisulfite<sup>1)</sup>; elles seront d'ailleurs utilisées plus loin. Le résultat montre que la vitesse d'oxydation est réduite d'un peu plus de la moitié lorsque la concentration en ozone du gaz est abaissée au  $1/10$ . Pour ce qui concerne les essais sur les aldéhydes, nous envisagerons tout spécialement ceux qui ont fait l'objet d'un mémoire précédent<sup>2)</sup>. Dans ces essais, la faible diminution des vitesses d'oxydation par rapport aux accroissements de dilution de l'ozone a conduit, en vue d'une représentation graphique commode, à porter les vitesses d'oxydation (mesurées par les augmentations d'acidité) en fonction des logarithmes des concentrations en ozone. Mais les courbes ainsi obtenues sont en chaque point un peu plus ascendantes que des droites, ce qui prouve que les vitesses diminuent un peu plus qu'en progression arithmétique lorsque les concentrations s'élèvent en progression géométrique. Nous remarquerons ici que c'est précisément cet affaiblissement, moins accentué qu'on ne pouvait le prévoir, de la vitesse de la réaction provoquée par l'ozone, qui a permis de doser ce corps à des dilutions extrêmes. Ainsi, l'allure des variations de la vitesse de réaction en fonction des variations de concentration d'ozone ne peut s'expliquer par une absorption de

<sup>1)</sup> E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **16**, 548 (1933).

<sup>2)</sup> E. Briner et G. Papazian, *Helv.* **23**, 497 (1940).

l'ozone dans le liquide régie par la loi de *Henry*, et par les lois de la cinétique chimique des systèmes homogènes. En revanche, les particularités du phénomène, telles qu'elles se sont présentées dans nos recherches, nous ont paru revêtir le caractère d'actions de surface et relever de ce fait des lois de l'adsorption.

*Application de la formule de Freundlich.*

Pour l'étude des phénomènes d'adsorption, on a recours le plus souvent à des formules du type de celle proposée par *Freundlich*<sup>1)</sup>:

$$q = a p^{\frac{1}{n}} = a c^{\frac{1}{n}}$$

Dans ces formules, la quantité  $q$  d'un gaz adsorbée à la surface d'une phase condensée est proportionnelle ( $a$  coefficient de proportionnalité) non pas simplement à la pression partielle du gaz  $p$  (ou à sa concentration  $c$ ), mais à cette pression (ou à cette concentration) élevée à une puissance inférieure à l'unité; car  $n$  est toujours plus grand que l'unité, sauf dans le cas de l'absorption simple (loi de *Henry*), où  $n = 1$ . Il conviendra donc d'examiner jusqu'à quel point la relation ci-dessus est applicable à nos essais.

On accordera notamment une attention particulière à une conséquence de la formule de *Freundlich* avec  $n > 1$ , selon laquelle le rapport  $q/c$  augmente indéfiniment lorsque  $c$  tend vers zéro.

Pour procéder à ces vérifications, il suffit d'admettre que dans nos expériences la réaction se poursuit principalement dans la couche liquide en contact avec le gaz. Il doit bien en être ainsi dans les déterminations des vitesses d'autoxydation telles qu'on les étudie, soit en faisant barboter le gaz dans le liquide, comme nous l'avons fait dans la plupart de nos mesures, soit en utilisant les appareils comportant une agitation mécanique, par exemple l'appareil de *Warburg* auquel nous avons eu recours dans quelques expériences<sup>2)</sup>. Dans l'une ou l'autre de ces méthodes, on s'efforce de produire des renouvellements aussi intenses que possibles des surfaces de contact entre le liquide et le gaz. Partant de ces considérations, on écrira simplement que la vitesse de réaction  $v$  provoquée par l'ozone est proportionnelle à la concentration de ce gaz adsorbé dans les couches superficielles du liquide; or cette concentration est précisément la concentration  $c$ , qui figure dans la relation de *Freundlich*, qui devient alors:

$$v = a c^{\frac{1}{n}}$$

<sup>1)</sup> Consulter sur le sujet: *Freundlich*, *Kapillarchemie*, Leipzig (1930); *J. Duclaux*, *Leçons de chimie physique appliquée à la biologie*, Paris 1934; *Dubrisay*, *Phénomènes colloïdaux*, Paris (1936).

<sup>2)</sup> *E. Briner* et *E. Perrotet*, *Helv.* **20**, 1523 (1937).

L'application de cette formule à certains des résultats que nous avons enregistrés montrera que l'effet favorable dû à la dilution de l'ozone se produit bien dans le sens prévu par cette formule et à peu près au degré attendu. Les deux constantes  $a$  et  $n$  seront déduites de deux équations:

$$\log v = \log a + \frac{1}{n} \log c$$

pour lesquelles  $v$  et  $c$  seront donnés par l'expérience.

Les premières séries de recherches faites sur le sujet dans ce laboratoire se prêtent mal à des vérifications, car elles n'intéressent qu'un intervalle restreint de concentrations en ozone. Cependant, nous avons pu nous servir, pour un contrôle, du groupe d'essais portant sur l'ozonation du bisulfite et auquel nous avons déjà fait allusion plus haut<sup>1)</sup>. Nous donnons ci-après les résultats de cette application; les constantes trouvées ont les valeurs  $\log a^2) = 2,48$ ,  $n = 2,5$ . Les concentrations  $c$  de l'ozone dans le gaz sont exprimées en %. Les vitesses observées  $v_0$  et calculées  $v_c$  sont représentées par le nombre de  $\text{cm}^3$  0,1-n. d'acide sulfurique formé<sup>3)</sup>.

$c$	$v_0$	$v_c$
0,086	114	114
0,039	79	85
0,0086	45	45

L'examen des valeurs correspondantes de  $c$  et de  $v$  met en évidence le caractère du phénomène tel que nous l'avons déjà indiqué plus haut dans ce sens que la réduction au  $\frac{1}{10}$  de la concentration de l'ozone donne lieu à une réduction d'un peu plus de la moitié de la vitesse d'autoxydation. Les valeurs extrêmes ont servi au calcul des constantes  $a$  et  $n$ . Les vitesses observées et calculées pour la concentration 0,039 sont respectivement 79 et 85. Bien qu'il y ait un certain écart entre ces deux valeurs, on peut conclure que l'allure du phénomène répond bien à une formule du type utilisé.

Nous envisagerons plus spécialement les mesures dont les résultats ont été relatés dans une publication récente<sup>4)</sup>, car ils intéressent des intervalles très étendus de concentration en ozone. Les ozonations ont porté sur l'aldéhyde benzoïque ou l'aldéhyde butyrique dans le tétrachlorure de carbone.

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

<sup>2)</sup> Nous donnons  $a$  par son log.

<sup>3)</sup> Pour dégager dans la réaction la part qui revient à l'ozone, on a défalqué, des vitesses d'autoxydation trouvées, celles qui ont été mesurées en l'absence d'ozone.

<sup>4)</sup> *E. Briner et G. Papazian*, loc. cit. Mais les nombreuses séries de mesures faites antérieurement (*E. Briner et E. Perottet*, mémoires précédents dans les *Helv.*) conduisent à des conclusions semblables.

Les vitesses sont mesurées par le nombre de  $\text{cm}^3$  0,1-n. d'acide formé par l'action d'un gaz ozoné barbotant dans la solution d'aldéhyde; les concentrations  $c$  du gaz en ozone sont rapportées ici, non pas au volume 100, mais au volume 1.

Ozonations de l'aldéhyde benzoïque par l'air ozoné. Les constantes de la formule, déterminées pour les concentrations  $c = 10^{-6}$  et  $10^{-4}$ <sup>1)</sup> sont:  $\log a = 3,1$ ,  $n = 2,9$ . On trouve pour  $c = 10^{-5}$ :  $v_0 = 30$ ;  $v_c = 25$ .

Ozonations de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène ozoné. Les constantes de la formule, déterminées pour les concentrations  $10^{-6}$  et  $10^{-4}$ , sont:  $\log a = 3,4$ ,  $n = 2,9$ . On trouve pour  $c = 10^{-5}$ :  $v_0 = 56$ ,  $v_c = 50$ .

Ozonations de l'aldéhyde butyrique par l'air ozoné. Les constantes, déterminées pour les concentrations  $10^{-9}$  et  $10^{-7}$ , sont:  $\log a = 4$ ,  $n = 2,5$ . On trouve, pour  $c = 10^{-8}$ :  $v_0 = 5,9$ ;  $v_c = 6,1$ .

Malgré qu'elles présentent un caractère de première approximation, ces vérifications montrent bien que l'on peut rendre compte de l'effet favorable exercé par la dilution de l'ozone en appliquant aux phénomènes les lois de l'adsorption.

Une autre constatation, qui est aussi une conséquence de l'effet de dilution, vient à l'appui de ce mode d'interprétation. Il a été relevé plus haut que, d'après la formule de *Freundlich*, les quantités adsorbées d'un gaz, rapportées à la concentration  $c$  de ce gaz dans l'atmosphère en contact, tendent vers l'infini lorsque  $c$  tend vers zéro. En admettant, comme nous l'avons fait plus haut, que la vitesse d'oxydation provoquée par l'ozone est proportionnelle à la quantité d'ozone adsorbé, on déduit que le rapport  $v/c$  tend vers l'infini lorsque  $c$  tend vers zéro. Or la vitesse  $v$ , qui est mesurée par la quantité d'oxygène fixé, représente aussi le nombre de molécules d'oxygène mobilisées. Comme, d'autre part,  $c$  est proportionnel au nombre de molécules d'ozone contenues dans la phase gazeuse, le rapport  $v/c$  est une mesure du nombre de molécules d'oxygène mobilisées par une molécule d'ozone. Or ce rapport, que nous avons évalué pour plusieurs de nos séries d'essais, augmente effectivement d'une manière très marquée avec la dilution de l'ozone. Pour ne citer que les dernières mesures faites sur les aldéhydes<sup>2)</sup>, nous noterons que, dans le cas de l'aldéhyde benzoïque en solution dans le tétrachlorure de carbone, le nombre des molécules d'oxygène mobilisées par molécule d'ozone augmente graduellement de 73 pour la concentration  $10^{-4}$  à 3 600 pour la concentration  $10^{-7}$ . Dans le cas de l'aldéhyde buty-

<sup>1)</sup> Dans le mémoire cité, nous avons indiqué les raisons pour lesquelles l'exactitude des valeurs trouvées pour la concentration  $10^{-7}$  laissait à désirer.

<sup>2)</sup> *E. Briner et G. Papazian*, loc. cit. Voir aussi, par ex., les séries de résultats exposés précédemment; (*E. Briner et E. Perrotet*, *Helv.* **20**, 296 et 297 (1937).

rique en solution dans le tétrachlorure de carbone (réactif qui est plus sensible), les nombres de molécules mobilisées  $n$  sont, aux différentes concentrations  $c$ :

$c$	$10^{-7}$	$5.10^{-8}$	$10^{-8}$	$5.10^{-9}$	$10^{-9}$
$n$	18 500	26 000	74 000	100 000	200 000

Ces forts accroissements avec la dilution sont bien ceux que font prévoir l'interprétation étudiée ici. En s'appuyant sur celle-ci, l'effet de dilution serait dû, non pas à un allongement des chaînes de réaction, mais aux concentrations en ozone plus élevées dans la couche de liquide en contact avec le gaz.

L'intervention prépondérante des actions de surface rend bien compte aussi de la sensibilité des phénomènes étudiés à toute une série de facteurs dont plusieurs, notamment la nature du dissolvant, ont fait l'objet de diverses observations au cours des recherches précédentes. D'ailleurs, on pouvait bien s'attendre à rencontrer des effets particuliers à l'adsorption dans les actions provoquées en système hétérogène, par un corps, comme l'ozone, dont le pouvoir adhésif est considérable. Ce pouvoir est tel qu'il a pu servir à l'extraction de l'ozone de l'air, où ce gaz se trouve à un très haut degré de dilution, en ayant recours à du gel de silice fortement refroidi<sup>1)</sup>. En rapport avec le mode opératoire que nous avons utilisé le plus souvent (barbotage du gaz ozoné dans les réactifs), il convient de signaler les recherches d'*Alty*<sup>2)</sup>, qui observa spécialement l'adsorption de l'ozone à la surface de bulles d'oxygène ozoné se dégageant dans l'eau.

Ainsi, la plupart des constatations que nous avons faites dans nos études, — en particulier l'énorme disproportion entre l'effet produit par l'ozone et les dilutions extrêmes en ozone auxquelles ces effets ont été enregistrés, — peuvent s'expliquer rationnellement lorsqu'on les envisage comme le résultat d'actions de surface relevant des lois de l'adsorption<sup>3)</sup>.

#### RÉSUMÉ.

L'effet favorable de la dilution de l'ozone dans l'action catalytique d'oxydation exercée par ce corps a été considérée comme résultant de phénomènes de surface, relevant des lois de l'adsorption.

En admettant que la réaction provoquée par l'ozone s'accomplit dans la couche de liquide en contact avec le gaz ozoné de concentration  $c$  en ozone et que la vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration de l'ozone dans cette couche de contact, on a pu

<sup>1)</sup> *E. Briner*, *Helv.* **21**, 1218 (1938); *Reynolds, Paneth et Edgar*, *Nature*, **142**, 112 (1938).

<sup>2)</sup> *Proc. Roy. Soc. [A]* **110**, 178 (1926).

<sup>3)</sup> Les intenses effets physiologiques (dont certains ont trouvé des applications thérapeutiques), que l'ozone est capable d'exercer à l'état très dilué, s'expliquent par la même raison.

utiliser la relation  $v = ac^n$  qui est du type de la formule de *Freundlich* appropriée aux phénomènes d'adsorption.

Les applications de cette relation montrent que les processus se déroulent bien dans le sens prévu; notamment le nombre de molécules d'oxygène mobilisées par molécule d'ozone contenue dans le gaz augmente très fortement avec la dilution de l'ozone.

Genève, avril 1940,

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

---

## 76. Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Stärkekorns

von R. Haller.

(4. V. 40.)

Es ist bekannt, dass Stärke, es handelt sich im Folgenden ausschliesslich um Kartoffelstärke, durch die Behandlung mit Oxydationsmitteln mehr oder weniger weitgehende Veränderungen im chemischen Verhalten erleidet. Natriumhypochlorit beispielsweise reagiert in konz. Lösung von ca. 25° Bé. mit Stärke nach einigem Stehen ausserordentlich heftig. Man erhält eine viskose Masse, welche keine Stärke-reaktion mehr mit Jodlösung gibt und bei der Dialyse eine gelbe Masse in der Dialysierhülse zurücklässt, welche Ähnlichkeit mit Kordofangummi besitzt<sup>1</sup>). Verdünntere Natriumhypochloritlösungen führen die Stärke in eine Form über, welche man als lösliche Stärke bezeichnet und die in der Technik, insbesondere in der Appretur, ausgiebig Verwendung gefunden hat. Das Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chloramids (Aktivin) gibt ähnliche Produkte, die aber mit Jodlösung immer noch die blaue Jod-Stärke-Reaktion geben. Auch Wasserstoffperoxyd gibt ähnliche Produkte, wobei aber offenbar auch Hydrolyse stattfindet<sup>2</sup>). Zweck der vorliegenden Arbeit ist aber nicht, neue Oxydationsprodukte der Stärke herzustellen, sondern das Verhalten der Stärke gegenüber Oxydationsmitteln in bezug auf deren Einfluss auf die Struktur der Stärkekörner zu studieren. Wir wissen, dass die Stärkesubstanz als hochmolekulares Kohlehydrat verwandt ist mit der Cellulose und ähnliche Reaktionen, wie letztere Substanz zeigt. Es ist ja bekannt, dass Stärke wie Cellulose zur Xanthogenatbildung befähigt ist. Nun ist weiter bekannt, dass Cellulose in Gegenwart von Oxydationsmitteln, beispielsweise Hypochloriten, Hypobromiten, Wasserstoffperoxyd, Kaliumpermanaganat, Perboraten und anderen mehr, in ihrem Verhalten gegenüber

<sup>1</sup>) Koll. Z. 41, 84 (1926).

<sup>2</sup>) Gattin-Gruzewicka, C. 1892, II, 867.