

La figure 2 est une microphotographie d'un corps de fond à 3 phases solides (essai N° 8), tandis que la figure 3 montre un corps de fond du point invariant I avec les phases solides Ca^{I} , NH_4^{I} , NH_4^{O} et $\text{NH}_4^{\text{(III/IX)}}$.

RÉSUMÉ.

Nous communiquons la composition de solutions appartenant au système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ et qui, à 25°, sont saturées simultanément en phosphate monocalcique, phosphate monoammonique et nitrate d'ammonium.

Nous indiquons, pour l'isotherme de 25° de ce système, les coordonnées des points invariants suivants:

Point I: solution saturée de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique, de nitrate d'ammonium et de phosphate acide d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$.

Point II: solution saturée de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique, de nitrate d'ammonium et de sel double $5\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, 4\text{CaHPO}_4, 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$.

Laboratoire de Chimie minérale et analytique de l'Université
Lausanne.

42. Recherches sur les spectres d'absorption infrarouges des ozonides I

par E. Briner, B. Susz et E. Dallwigk.

(14 XII 51)

Au cours de diverses séries de travaux effectués dans ce Laboratoire sur les ozonides, nous avons appliqué à l'étude de ces corps plusieurs méthodes physiques et physico-chimiques, dont certaines, notamment les déterminations des spectres *Raman* et des constantes diélectriques, n'avaient pas encore été utilisées dans ce cas. Cet article et les suivants portent plus spécialement sur la détermination des spectres d'absorption infrarouges¹⁾ des ozonides, cette méthode n'ayant pas non plus, à notre connaissance du moins, été appliquée jusqu'à présent à cette classe de composés²⁾. Le but général de toutes

¹⁾ Le spectrophotomètre que nous avons utilisé a pu être acquis grâce aux importantes subventions accordées par la *Rockefeller Foundation* de New-York, le *Syndicat Suisse de la Chimie* et la *Société Académique de Genève*; nous tenons à en exprimer notre sincère gratitude aux généreux donateurs.

²⁾ Deux communications préliminaires ont été faites sur le sujet à la séance du 7 juin 1951 de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève; voir E. Briner, B. Susz & E. Dallwigk, *Arch. Sci.* **4**, 199 (1951) et B. Susz, E. Dallwigk & E. Briner, *ibid.* **4**, 202 (1951).

ces mesures était de recueillir des données physiques et physico-chimiques sur les ozonides et, en prenant aussi en considération les résultats des études purement chimiques, d'en déduire des indications sur la constitution de cette classe de corps.

Dans ce mémoire, en partie de caractère introductif, nous rappellerons, tout d'abord, les conditions expérimentales que nous avons été amenés à élaborer et à adopter dans ce Laboratoire pour les mesures faites sur les ozonides; il a fallu notamment tenir grand compte de l'instabilité particulière aux ozonides, telle qu'elle a été caractérisée dans l'étude énergétique qui lui a été consacrée¹). Comme on le verra plus loin, ces conditions s'adaptent spécialement bien aux recherches sur les ozonides, faites à l'aide de la spectrographie infrarouge.

Dans les diverses transformations subies par les ozonides, en raison de leur instabilité, le processus de scission²) a spécialement retenu notre attention; il consiste en une coupure de l'ozonide, donnant différents produits, par ex. pour citer deux corps que nous avons étudiés à l'aide de la spectrographie infrarouge et dont il sera question dans l'article suivant: l'ozonide de *trans*-stilbène se scinde en aldéhyde et acide benzoïques³); l'ozonide d'anéthol se scinde en aldéhyde anisique et acide acétique ou en acide anisique et aldéhyde acétique⁴). Or, d'après l'étude énergétique citée plus haut, la scission d'un ozonide peut s'accomplir spontanément, et c'est bien ce qui a été établi dans les recherches qui viennent d'être signalées.

Envisageant maintenant l'intervention de la réaction de scission dans les mesures faites sur les ozonides, on peut prévoir que les résultats obtenus seront modifiés d'une façon plus ou moins marquée selon la vitesse de réaction; cette vitesse variera d'un ozonide à l'autre et, pour un même ozonide, avec les conditions de température et de concentration. En opérant à température à peu près constante, c'est donc la concentration de l'ozonide qui sera déterminante; ainsi, d'après les lois de la cinétique chimique, la vitesse de réaction augmentera avec la concentration, c'est-à-dire avec le degré d'ozonation des composés traités.

La préparation des produits, à des degrés d'ozonation variés, et parfaitement déterminés, est donc un problème expérimental d'une certaine importance dans ce genre d'étude; il a été résolu par la méthode d'ozonation quantitative mise au point⁵) dans ce labora-

¹) *E. Briner*, *Helv.* **22**, 531 (1939) et Mémoire d'ensemble Bl. [5] **15**, 1 (1948).

²) Au sujet de ce processus, il y a lieu de remarquer qu'il conduit au même résultat que «l'ozonolyse», opération pratiquée par les chimistes organiciens lorsqu'ils traitent un ozonide par un agent approprié, l'eau par exemple; ce dernier agent n'intervient en fait que pour accélérer la vitesse de la réaction.

³) *E. Briner & L. Agudisch*, *Helv.* **32**, 1505 (1949); thèse *L. Agudisch*, Genève 1949.

⁴) *E. Briner & S. de Némitz*, *Helv.* **21**, 748 (1938).

⁵) *E. Briner & E. Biedermann*, *Helv.* **15**, 1227 (1932), et *E. Briner*, Mémoire d'ensemble, loc. cit.

toire. Elle permet d'établir, à chaque moment de l'ozonation, la quantité d'ozone fixée sur le produit, et ceci indépendamment des variations de régime de l'appareil producteur d'ozone (effluveur ou électrolyseur). De la quantité d'ozone fixée, on déduit facilement le degré d'ozonation, pour autant cependant qu'il n'est pas intervenu d'oxydation parasite consommant de l'ozone; il sera question ci-après de ces oxydations. Le degré d'ozonation déterminé, c'est à lui qu'on rapportera les résultats des mesures, aussi bien chimiques que physiques ou physico-chimiques.

Outre les effets dus à la scission, d'autres phénomènes peuvent encore motiver une limitation dans l'ozonation. Il y a notamment l'action oxydante qu'exerce l'ozone sur diverses parties de la molécule à ozoner, lorsqu'il n'est plus suffisamment sollicité par son affinité pour la double ou la triple liaison. Dès ce moment, si l'on opère sur une solution, certains des dissolvants employés, insuffisamment résistants à l'égard de l'ozone, pourront subir des altérations. De plus, il importe de remarquer, comme on l'a relevé dans de précédentes recherches¹⁾, que les ozonides peuvent se comporter également comme des oxydants, et cela naturellement, d'autant plus qu'ils seront plus concentrés.

Ces oxydations parasites sont surtout à redouter quand on emploie de l'ozone concentré et dans les ozonations poussées; elles se manifestent, assez souvent, comme nous l'avons constaté, par des dégagements de gaz carbonique, corps aisément décelable et dosable, et aussi par le fait que l'ozone qui circule continue à être consommé, alors que le composé traité est déjà entièrement ozoné. Pour éviter ces diverses causes d'erreur, nous nous en tenons généralement, dans les ozonations pratiquées dans ce Laboratoire, à des concentrations d'ozone ne dépassant pas 3 à 4 %.

Pour ce qui touche aux mesures faites sur les ozonides, il est dès lors bien évident que les scissions et les autres phénomènes perturbateurs sont de nature à fausser les résultats; en particulier, dans les déterminations des spectres d'absorption infrarouges on pourra se trouver en présence de bandes qui n'appartiendront nullement aux ozonides eux-mêmes.

Ainsi, d'une façon générale, pour toutes les mesures portant sur les ozonides, on évitera ces causes d'erreur en opérant sur des produits répondant à des degrés d'ozonation modérés.

Un deuxième point, qu'il y a lieu de relever ici, a trait aux résultats obtenus dans les travaux précédents à l'aide des deux méthodes citées au début de cet article: les mesures des constantes diélectriques et les déterminations des spectres *Raman*, certains de ces résultats

¹⁾ E. Briner & S. de Némitz, loc. cit.; E. Dallwigk & E. Briner, Helv. 33, 2186 (1950) et 34, 405 (1951).

pouvant se relier, en les complétant, à ceux que fournit la spectrographie infrarouge.

En ce qui concerne d'abord les constantes diélectriques, les premières mesures sur les ozonides¹⁾ ont montré que l'ozonation provoque une faible variation de la constante diélectrique, mais que celle-ci augmente notablement avec le temps; ainsi au degré d'ozonation voisin de 100%, l'ozonide de méthylisoeugénol accuse un accroissement de la constante diélectrique de près de 30% après 3 jours. Cette augmentation provient surtout de la scission; en effet, celle-ci donne lieu à la formation d'aldéhydes ou de cétones et d'acides, corps dont les constantes diélectriques sont généralement beaucoup plus élevées que celles du produit soumis à l'ozonation. Cependant, des variations sensibles de la constante diélectrique ont été aussi enregistrées lors d'ozonations moins poussées; par ex. pour le stilbène²⁾, composé dont l'ozonation a été étudiée aussi à l'aide de la spectrographie infrarouge (voir les 2 articles suivants), un produit répondant au degré d'ozonation 76% a donné lieu à un accroissement de la constante diélectrique de plus de 30% après 3 jours; pour un autre produit, ozoné à 96%, l'accroissement, après le même laps de temps, a été de près de 50%.

Mais il convient de s'arrêter un peu plus longuement aux spectres *Raman* des ozonides étudiés dans ce laboratoire³⁾; on sait en effet combien les spectres *Raman* et les spectres d'absorption infrarouges peuvent être utilisés concurremment, et fréquemment avec succès dans les problèmes touchant à la constitution des molécules.

Dans ces déterminations de spectre *Raman*, les degrés d'ozonation des ozonides étudiés étaient voisins de 100%, afin d'obtenir, aussi marquées que possible, les raies *Raman* caractéristiques des ozonides. Mais, du fait des scissions spontanées et des oxydations dont il a été question plus haut, certaines des raies, apparues à la suite de l'ozonation, peuvent ne pas appartenir aux ozonides.

Dans les présentes recherches, nous avons pu établir avec certitude, pour deux des cas étudiés auparavant, l'appartenance aux ozonides de certaines des raies *Raman* observées, et cela en nous aidant aussi des données fournies par la spectrographie infrarouge.

Nous considérons ici l'ozonation du méthylisoeugénol. Le produit, ozoné au degré 100% environ, avait donné lieu à un spectre *Raman*⁴⁾ présentant, après une durée de pose de 48 h., un assez grand nombre de raies, absentes dans le spectre du méthylisoeugénol. Parmi celles-ci, une raie d'intensité moyenne, répondant à la fréquence 1688 cm^{-1} avait été retenue comme pouvant caractériser l'ozonide. En effet, on trouve aussi une fréquence voisines dans les spectres *Raman* des ozonides d'autres dérivés de l'eugénol⁴⁾ ainsi que de l'anéthol et de l'estragol⁵⁾. Mais, pour les raisons qui ont été exposées, on pouvait être dans le doute. C'est pourquoi, nous avons procédé à de nouvelles mesures des spectres *Raman*, dans des conditions où l'intervention d'une scission de l'ozonide ou d'oxydations parasites ne seraient plus à craindre.

¹⁾ E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard & B. Susz, Helv. 19, 1354 (1936); 20, 762 (1937).

²⁾ E. Briner & L. Agudisch, loc. cit.

³⁾ La première de ces études a porté sur les spectres *Raman* des ozonides d'éthyl-eugénol, de méthyleugénol, de méthylisoeugénol et des maléate et fumarate d'éthyle; E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard & B. Susz, Helv. 19, 558 (1936).

⁴⁾ E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard & B. Susz, loc. cit.

⁵⁾ E. Briner, S. de Némitz & E. Perrottet, Helv. 21, 762 (1938).

L'ozonation a porté sur une solution de méthylisoeugénol dans CCl_4 , concentration 2-m.; elle a été arrêtée au degré d'ozonation 50%. Ainsi, la concentration d'ozonide a été beaucoup plus faible que dans les anciens essais. En outre, la pose, pour la prise du spectre *Raman*, a été réduite à 2 h. Enfin, pour nous convaincre que le produit n'avait pas subi de transformation durant le temps de l'exposition à la lumière intense de la lampe à vapeur de mercure, le spectre d'absorption infrarouge a été déterminé avant et après la prise du spectre *Raman*; or les deux spectrogrammes se sont montrés identiques.

L'examen du spectre *Raman* a donné les résultats suivants: à côté de la raie encore forte, due à la double liaison propénylique du méthylisoeugénol, est apparue une raie beaucoup plus faible, et cependant très nette; elle est certainement attribuable à l'ozonide. D'après les mesures, faites au microcomparateur¹⁾, on a trouvé, pour la fréquence correspondant à cette raie, la valeur 1682 cm^{-1} ; une seconde détermination de spectre *Raman* a donné 1688 cm^{-1} ; rappelons ici la valeur 1688 cm^{-1} , trouvée antérieurement dans le travail signalé plus haut. On peut donc bien conclure à l'attribution à l'ozonide de cette fréquence.

En outre, on a relevé sur le spectrogramme d'absorption infrarouge déterminé sur le même produit, c'est-à-dire ozoné à 50%, la fréquence 1688 cm^{-1} . Cette concordance vient encore à l'appui de l'attribution à l'ozonide de la fréquence déjà trouvée en *Raman*; elle souligne aussi l'avantage que l'on peut retirer d'utiliser concurremment ces deux méthodes spectrographiques.

En comparant les spectres d'absorption infrarouges des maléate et fumarate d'éthyle, après ozonation à 50%, aux spectres *Raman* de ces mêmes corps, mais ozonés à 100% environ, on a constaté une concordance de fréquence, entre des bandes infrarouges et des raies *Raman*²⁾. Mais une étude plus complète portant sur les ozonides des maléate et fumarate d'éthyle, est entreprise en utilisant conjointement les spectrographies *Raman* et infrarouge; les spectres *Raman* de ces ozonides ont présenté³⁾ en effet des particularités assez inattendues qui appellent de nouvelles mesures; les résultats de ces déterminations seront communiqués dans un autre article.

Dans les 2 mémoires suivants sont exposés les résultats obtenus dans les déterminations des spectres d'absorption infrarouges d'une série d'ozonides de composés à double liaison⁴⁾, appartenant à différents groupes de composés organiques. Ils montrent aussi que la détermination des spectres d'absorption infrarouges, grâce à la rapidité et à la commodité des mesures, constitue une méthode de choix pour l'étude des ozonides ou d'autres corps qui, comme eux, accusent une instabilité plus ou moins marquée.

RÉSUMÉ.

On relève les conditions à observer dans la détermination des spectres d'absorption infrarouges et dans les autres mesures effectuées sur les ozonides. En raison de leur instabilité — cette propriété a été étudiée théoriquement et expérimentalement dans des mémoires

¹⁾ Par comparaison avec les deux raies correspondant à la fréquence de la double liaison aromatique et de la double liaison propénylique; les valeurs de ces deux fréquences, déterminées dans un travail précédent (*B. Susz, E. Perrottet & E. Briner, Helv. 19, 548 (1936)*), sont respectivement 1597 cm^{-1} et 1653 cm^{-1} .

²⁾ Sur la comparaison entre les spectres infrarouges et les spectres *Raman* des maléate et fumarate d'éthyle, voir encore plus loin le mémoire III.

³⁾ *E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard & B. Susz, Helv. 19, 558 et 1163 (1936)*.

⁴⁾ Une étude des spectres d'absorption infrarouges de composés à triple liaison a déjà été commencée; ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

précédents — les ozonides sont le siège de diverses transformations chimiques, notamment d'une scission d'autant plus marquée que l'ozonation a été plus poussée. Ce sont alors les résultats se rapportant à des ozonations modérées — telles qu'on peut les réaliser par la méthode d'ozonation quantitative établie dans ce Laboratoire — qui seront à prendre en considération comme caractéristiques des ozonides. La spectrographie d'absorption infrarouge, à cause de la commodité et de la rapidité des mesures, se prête particulièrement bien à ce genre d'études.

On a relié pour certains ozonides les résultats obtenus antérieurement à l'aide de la spectrographie *Raman*, à ceux enregistrés dans les déterminations actuelles des spectres d'absorption infrarouges. La concordance obtenue par les deux méthodes autorise à attribuer aux ozonides les fréquences observées.

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

43. Recherches sur les spectres d'absorption infrarouges des ozonides.

II. Détermination des spectres d'absorption infrarouges des ozonides de *trans*-stilbène et de styrène

par B. Susz, E. Dallwigk et E. Briner.

(14 XII 51)

L'article précédent rappelle les conditions expérimentales particulières qu'il convient d'adopter lorsqu'on soumet les ozonides à des mesures physico-chimiques. Nous exposons ici les résultats obtenus, lors de l'ozonation du *trans*-stilbène et du styrène, par l'étude de l'absorption dans le domaine infrarouge du spectre lumineux.

Nous avons désiré étudier à la fois la variation de l'intensité d'absorption des fréquences caractéristiques du composé examiné au cours de l'addition de l'ozone et l'apparition de bandes d'absorption nouvelles. Nous avons donc procédé à des séries de déterminations, en faisant varier systématiquement le *degré d'ozonation*, défini comme le rapport du nombre des molécules-grammes d'ozone réellement absorbées au nombre des molécules-grammes du composé étudié.

La scission spontanée de ces ozonides posant un problème expérimental délicat en raison de l'évolution possible de ces corps instables en fonction du temps, on trouvera aussi dans ce mémoire des déterminations de spectres d'absorption sur des solutions d'âges différents.