Méthode d'analyse de l'ozone très dilué : fondée sur l'action catalytique exercée par ce gaz dans l'oxydation des aldéhydes

Autor(en): **Briner, E. / Perrottet, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **19 (1937)**

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-741821

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

en 1886, et fit de nombreuses photographies qui illustrent la brochure que l'ingénieur Davy publia à cette occasion. Il prit part aussi à l'excursion préhistorique que dirigea la même année Gabriel de Mortillet.

Après un voyage en Extrême-Orient, Flournoy se fixa définitivement à Genève. Nature timide et peu sociable, il mena une existence très retirée; mais il s'intéressa toujours, de la manière la plus fidèle et la plus généreuse, à un grand nombre d'œuvres philanthropiques. Plusieurs institutions consacrées à l'avancement des sciences, notamment la Société auxiliaire du Musée d'Histoire naturelle, bénéficièrent aussi des libéralités d'Edmond Flournoy. Il collabora, avec le Comptoir minéralogique suisse, à l'édition de la Carte géologique du Massif du Mont-Blanc.

Au cours de ses voyages et de ses nombreuses excursions dans les environs de Genève, il avait amassé une collection de fossiles à laquelle il voua son intérêt jusqu'à ses derniers jours. Il est mort à 74 ans, le 6 juillet 1936, après une courte maladie.

H. FLOURNOY.

Séance du 4 février 1937.

E. Briner et E. Perrottet. — *Méthode d'analyse de l'ozone très dilué, fondée sur l'action catalytique exercée par ce gaz dans l'oxydation des aldéhydes.*

L'analyse de l'ozone très dilué présente un intérêt spécial depuis que l'on a reconnu la présence, à l'état permanent, de ce gaz dans l'atmosphère. Pour déterminer les proportions d'ozone dans l'air, on tire parti des bandes d'absorption que possède ce gaz et dont la plus marquée — qui est spécialement intense — se trouve dans l'ultra-violet, dans la région de 2.500 Å. La sensibilité de ces méthodes est assez grande pour permettre d'évaluer des concentrations de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} auxquelles se trouve l'ozone dans l'air. Mais l'appareillage (spectrographe, monochromateur, compteur d'électrons) qu'elles nécessitent est compliqué et coûteux, et de plus, les mesures sont particulièrement délicates. Il serait donc utile de disposer

d'une méthode chimique suffisamment sensible, basée sur une réaction spécifique de l'ozone; cette méthode rendrait service en fournissant un contrôle des résultats donnés par les mesures optiques, lesquelles peuvent être faussées par la présence de substances absorbantes dans la même région spectrale que l'ozone.

Pour le dosage chimique de l'ozone, on utilise la réaction de ce gaz sur l'iodure de potassium; elle convient bien jusqu'à des concentrations de 10^{-4}, mais, au delà, il faut introduire des facteurs correctifs, notamment pour tenir compte de l'iode entraîné par le courant gazeux [1]. Pour analyser l'ozone à des concentrations très faibles, nous avons pensé à mettre à profit la propriété [2] que possède ce gaz de catalyser l'oxydation de certains corps chimiques tels que les aldéhydes, les sulfites, etc. Cette action s'exerce selon un mécanisme de réactions en chaînes, de telle sorte qu'une molécule d'ozone mobilise pour l'oxydation un plus ou moins grand nombre de molécules d'oxygène, lesquelles seraient restées inactives en l'absence de l'ozone. L'amplification de sensibilité ainsi réalisée paraît bien convenir au but poursuivi, car, comme il l'a été démontré dans les travaux signalés, elle augmente notablement avec la dilution croissante de l'ozone. Mais la production des chaînes de réactions étant un phénomène assez capricieux, il importait de soumettre le procédé à l'épreuve expérimentale.

Les essais, dont la description détaillée sera donnée dans une autre publication, ont consisté à faire barboter, à un débit bien déterminé, un gaz (air ou oxygène) renfermant de l'ozone dans un flacon rempli d'une solution d'aldéhyde benzoïque dans le tétrachlorure de carbone, et à mesurer l'accroissement de l'acidité de cette solution par rapport à celle enregistrée dans un essai à blanc. Pour assurer la reproductibilité des résultats, il faut prendre la précaution de maintenir le flacon barboteur à température constante et d'empêcher l'accès de

[1] Voir sur ce sujet: E. Briner et H. Paillard, Helv. Chim. Acta, *18*, 234 (1935).

[2] Elle a été établie et étudiée dans toute une série de recherches publiées dans les Helv. Chim. Acta et émanant du Laboratoire de chimie technique, théorique et d'électrochimie.

lumière, celle-ci accélérant fortement l'auto-oxydation de l'aldéhyde.

L'action catalytique de l'ozone peut être mesurée par le nombre de molécules d'oxygène mobilisées par molécule d'ozone se trouvant dans le mélange gazeux. Le calcul se fait, en admettant que l'oxygène réagit, selon les processus:

$$C_6H_5COH + O_2 = C_6H_5CO_3H \qquad (1)$$

$$C_6H_5CO_3H + C_6H_5COH = 2\,C_6H_5CO_2H\ , \qquad (2)$$

selon lesquels une molécule d'oxygène produit deux acidités normales. La valeur ainsi obtenue est un minimum, car l'acide perbenzoïque, que l'on trouve en certaines proportions, est produit à raison d'une acidité normale par molécule d'oxygène; de plus et surtout, une partie de l'ozone traverse, ainsi qu'il a été reconnu antérieurement, la solution d'aldéhyde sans être retenue. Mais les nombres ainsi établis ont la signification de coefficients d'amplification, exprimant bien la sensibilité atteinte dans les conditions des expériences. Le tableau suivant renferme les résultats obtenus. Dans la première colonne se trouvent les concentrations volumétriques absolues de l'ozone ajouté dans le gaz; dans la deuxième colonne, ces concentrations en %; les deux colonnes suivantes se rapportent à l'air; dans la colonne désignée par *cm³ acide*, sont donnés les accroissements en cm³ $\frac{N}{10}$ de l'acidité par rapport à l'essai fait sur un gaz non additionné d'ozone; dans la colonne désignée par mol. O_2 mobilisées, on trouvera le nombre de molécules d'oxygène mobilisées, calculé comme il a été exposé plus haut; les deux colonnes suivantes se rapportent, avec les mêmes significations, au mélange oxygène-ozone. Tous ces résultats ont été obtenus au débit de 10 l/h.

Conc. abs. O_3	Conc. O_3 en %	Air-ozone		Oxygène-ozone	
		cm³ acide	Mol. O_2 mobilisées	cm³ acide	Mol. O_2 mobilisées
10^{-7}	0,00001	—	—	6,5	7280
10^{-6}	0,0001	2,5	280	11	1232
10^{-5}	0,001	18	201	50	560
10^{-4}	0,01	43	48	127	142
10^{-3}	0,1	65	7	161	18

Comme on le voit, l'amplification est beaucoup plus forte dans l'oxygène que dans l'air, et elle s'accroît avec la dilution, ce qui avait déjà été établi par les recherches antérieures. Les courbes construites en portant en abscisses le logarithme des concentrations et en ordonnées l'accroissement d'acidité constituent un étalonnage du procédé. Elles sont très régulières et presque rectilignes jusqu'à la dilution 10^{-6}. Au delà, il intervient sans doute des actions perturbatrices. En particulier, l'ozone contenu dans le gaz servant à l'essai à blanc doit occasionner des variations; à ce sujet se pose le problème de la désozonation complète de l'air ou de l'oxygène utilisés.

L'application de la méthode au dosage de l'ozone très dilué consistera à faire circuler, au même débit, dans le barboteur, le gaz (air ou oxygène) renfermant l'ozone, et à relever sur les courbes la concentration correspondant à l'acidité trouvée. Le procédé peut être employé pour des volumes de gaz inférieurs à 10 litres, en opérant au débit de 10 litres-heure pendant un temps t plus court qu'une heure, et ramenant ensuite l'acidité trouvée à celle qui aurait été enregistrée pendant une heure; une expérience à blanc, faite dans le temps t, est naturellement nécessaire. C'est ainsi que l'on a trouvé, pour la teneur en ozone de l'air aspiré dans le voisinage d'une lampe à mercure, les concentrations:

2.10^{-6} pendant une heure et 2.10^{-5} pendant 6 minutes. Ces résultats prouvent que la lampe à vapeur de mercure produit de l'ozone surtout pendant les premières minutes après l'allumage, alors qu'elle est encore froide.

La sensibilité du procédé que nous avons exposé ci-dessus n'est pas encore assez grande pour l'étude des concentrations de l'ozone dans l'air ; nous comptons pouvoir l'augmenter notablement en nous servant d'une solution d'aldéhyde butyrique dans l'hexane, qui est beaucoup plus sensible à l'action de l'ozone que la solution d'aldéhyde benzoïque dans le tétrachlorure de carbone [1].

Laboratoire de chimie technique, théorique et d'électrochimie de l'Université de Genève.

[1] E. Briner et A. Lardon, Helv. Chim. Acta, *19*, 850 (1936).