Action de l'oxygène ozoné sur les éthers oxydes : détermination des spectres infrarouges des solutions ozonées des éthers éthylique, dichloréthylique, butylique n, hexylique n, et du dioxane : note préliminaire

Autor(en): **Dallwigk, Edouard**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **6 (1953)**

Heft 6

PDF erstellt am: **05.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-740042

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

	Ma cm	Me cm	σ	%
Pont, 250 m .	81	80	34	—
Barres 207 cm	100	100	15	48
» 143 »	85	80	22	60
» 100 »	67	60	28,6	67
» 63 »	50	45	28,8	79
» 30 »	34	30	21	113
» 15 »	14	13	7,6	93
» 5 »	5	4	4,3	100
» 2 »	1,6	1,5	0,9	80
Sou, 1,7 cm .	1,4	1,5	0,2	82

Ils sont arrêtés par l'envergure de leurs bras et l'allongeraient s'ils pouvaient.

Un phénomène de réduction de l'image par rapport à l'objet n'est manifeste qu'à partir de la barre de 63 cm, mais pas chez tous les sujets. Les uns conservent la tendance à montrer très grand jusqu'à la présentation de la barre de 5 cm. Les autres affirment soudain un besoin de montrer très petit. Ces deux tendances expliquent les forts écarts étalons enregistrés et le caractère assez fictif des moyennes. Ces résultats laissent supposer que l'enfant est peu capable entre 6 et 7 ans de prendre réellement possession de l'un des aspects de ses images mentales visuelles. Notons encore que l'enfant accuse un accroissement des dimensions de l'image lorsque nous passons de la représentation du pont de 250 m à celle de la barre. C'est probablement là un effet de l'emprise du concret immédiat. Ce même phénomène s'était déjà présenté chez l'adulte (voir communication I).

Edouard Dallwigk. — *Action de l'oxygène ozoné sur les éthers oxydes: Détermination des spectres infrarouges des solutions ozonées des éthers éthylique, dichloréthylique, butylique* n, *hexylique* n, *et du dioxane. (Note préliminaire.)*

La réactivité des éthers oxydes envers l'oxygène et l'ozone est une propriété remarquable de cette classe de corps relativement inertes. L'étude de ces réactions est susceptible de

conduire à des constatations intéressantes concernant l'autoxydation et l'action de l'ozone d'un point de vue général.

En évaporant de l'éther ozoné on obtient un résidu sirupeux, dangereux à manipuler, car son explosion est très brisante et se produit souvent inopinément [1].

L'éther ordinaire traité par l'ozone donne lieu à une forte réaction d'oxygène actif. Cette constatation fut faite déjà par C. F. Schönbein [2].

Le pouvoir oxydant de l'ozone consommé se retrouve pour 75 à 90% dans l'éther. Une molécule d'ozone donne un atome d'oxygène actif. Sous quelles formes se trouve cet oxygène actif dans les solutions d'éther ozonées ?

Nous savons déjà que l'oxygène est moins solidement fixé par les éthers oxydes que par les corps à double et triple liaison; les solutions d'éthers ozonés traitées par des catalyseurs comme MnO_2 lâchent de l'oxygène moléculaire, ce qui n'est pas le cas en général des ozonides des corps éthyléniques et acétyléniques [7]. Parmi les produits formés par l'oxydation des éthers oxydes, il faut relever l'H_2O_2. Mais cette eau oxygénée ne correspond qu'à une partie de l'oxygène actif de la solution ozonée. D'autre part, après réduction de l'éther ozoné, on peut isoler l'aldéhyde correspondant au radical de l'éther. Or les aldéhydes et l'eau oxygénée peuvent réagir en formant les dioxyalcoylperoxydes, suivant la réaction $2\ RCHO + H_2O_2 = RCH(OH)O.O\ CH(OH)R$. Ces peroxydes pourraient être responsables de la réaction d'oxygène actif de l'éther ozoné (F. G. Fischer [4]).

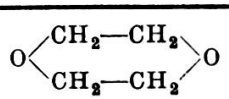
Une autre réaction a lieu, c'est la formation d'esters [6]. Ils pourraient se former par la réaction $R\text{-}CH_2OCH_2R + O_3 = RCOOCH_2R + H_2O_2$. Pour expliquer cette réaction il faut faire appel à des corps intermédiaires.

On obtient encore parmi les fractions qui ont été identifiées, les esters formiques, $R.CH_2.O.CHO$ [4].

Je me suis proposé d'étudier de plus près ces réactions en utilisant la spectrographie d'absorption infrarouge.

L'ozonation a été faite sur différents éthers en solution diluée dans le CCl_4 (concentrations 0,5 à 2 molaires). L'ozonation contrôlée suivant la méthode rappelée dans nos précédents mémoires [5] concernant les corps à double liaison éthylénique,

TABLEAU 1

$C_2H_5OC_2H_5$		$ClC_2H_4OC_2H_4Cl$		$CH_3(CH_2)_3O.(CH_2)_3CH_3$		$CH_3.(CH_2)_5.O(CH_2)_5.CH_3$			
Sol. 2 m. dans CCl_4	Solution ozonée à 30 %	Sol. 1 m. dans CCl_4	Solution ozonée à 30 %	Sol. 1 m. dans CCl_4	Solution ozonée à 40 %	Sol. 0,5 m. dans CCl_4	Solution ozonée à 50 %	Sol. 2 m. dans CCl_4	Solution ozonée à 70 %
844 f	843 ff	844 ff	844 ff						
934 f	—	885 ff	885 ff	898 ff	898 ff			870 } F	870 } F
1023 f	—	967 f	967 f	962 ff	961 ff	976 ff	976 ff	887 } F	887 } F
1042 f	—								913 ff
									925 f
—	1048 M	1001 f	1001 f	978 f	978 f				
1076 M	—	1023 f	1023 f	1007 f	1007 f	1007 ff	1007 ff		991 f
1112 FF	1112 M	1042 m	1042 m	1037 m	1037 m			1010 f	1010 f
1145 Msh	1147 f	1052 m	1052 m	1107 } F	1107 } F	1108 M	1107 M	1049 F	1049 F
1177 sh	1177 ff	1110 } F	1110 } F	1112 } F	1112 } F			1086 F	1086 F
—	1239 M	1125 } F	1125 } F	1147 sh	—			1110 } F	1110 } F
1297 ff	—	1187 f	1187 f	—	1178 M	—	1167 M	1120 } F	1120 } F
1348 m	—	1202 m	1202 m	1235 ff	1235 ff	1217 f	1217 f	1220 f	1220 m
1378 M	1376 m	1255 m	1255 m	1254 f	1253 f	1248 f	1243 f	—	1238 sh
1437 m	—	1299 M	1299 M	1300 f	1300 f			1253 F	1253 F
		1341 ff	1341 ff	1342 f	1342 f			1290 M	1290 F
		1362 m	1362 m	1363 sh	1363 sh			1322 f	1322 f
								1340 ff	1340 ff
		1400 ff	1400 ff	1378 m	1378 m	1378 m	1378 m	1365 M	1365 M
		1427 m	1427 m	1418 ff	1418 ff			1397 f	1397 f
		1452 m	1452 m	1430 ff	1430 ff			1452 F	1452 F
						1455 } M	1455 } M		
—	1755 F	—	1730 m	1458 } M	1458 } M	1460 } M	1460 } M	—	1700 sh
		—	1760 sh	1460 } M	1460 } M	—	1700 sh	—	1735 F
				—	1730 F	—	1722 F	—	1755 sh
								1950 f	1950 f
								1985 f	1985 f

Les abréviations, relatives à l'intensité (estimée) des bandes, sont celles qui sont couramment employées: FF, très fortes; F, fortes; M, moyenne; m, moyenne faible; f, faible; ff, très faible; sh, side-hill (épaulement).

a été réalisée à des degrés plutôt modérés afin de saisir autant que possible les corps primairement formés. Les spectres ont été enregistrés immédiatement après ozonation à l'aide d'un spectrophotomètre, Perkin-Elmer modèle 12 C, muni du prisme NaCl, avec des couches absorbantes de 50 μ ou 100 μ et en utilisant le dispositif d'ouverture de fente automatique.

On observe un certain nombre de bandes nouvelles après ozonation; ces fréquences nouvelles ont été soulignées dans le tableau n° 1. Les spectres infrarouges observés sont caractérisés par l'apparition d'une bande très intense dans la région de 1720-1760 cm^{-1}. La densité optique de cette bande s'accroît lorsqu'on prolonge l'action de l'ozone et ceci proportionnellement à la quantité d'ozone consommée. Cette bande se trouve dans la région spectrale caractéristique des fréquences des oscillations de tension entre atomes reliés par une double liaison. Il s'agit soit d'un groupement $\overset{|}{\underset{|}{O}} = O$, soit d'un groupe carbonyle $\overset{|}{\underset{|}{C}} = O$.

BIBLIOGRAPHIE

1. Berthelot, *C. R.*, *92*, 895 (1881).
2. C. F. Schönbein, *J. pr.*, *66* (3), 273 (1855).
3. Harries, *A.*, *343*, 311.
4. F. G. Fischer, *Ann.*, *476*, 233 (1929).
5. E. Dallwigk et E. Briner, *Helv.*, *36*, 1166 (1953); *33*, 2186 (1950).
6. Clover, *J. Am. chem. Soc.*, *46*, 419.
7. A. Rieche, *Angew. Chemie*, *45*, 441, 1932; *Alkylperoxyde und Ozonide*, Verl. Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1931.
8. R. Criegee, « Org. Peroxyde A », *Fortschr. chem. Forsch.*, Bd. 1, S. 508-566 (1950).

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

En séance particulière, MM. G. Béné et P. Denis sont élus membres ordinaires de la Société.