

Particularités de la réactivité chimique de l'ozone en l'absence d'oxygène

Autor(en): **Briner, E. / Biedermann, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **14 (1932)**

PDF erstellt am: **11.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740829>

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.

sulfurique a pour effet d'augmenter les proportions non dissociées de l'acide nitrique, ce qui explique en partie la forte activité nitrante des mélanges sulfonitriques.

Nous terminerons ici en faisant ressortir combien les méthodes physico-chimiques appliquées à l'étude des réactions chimiques peuvent rendre de grands services. C'est, en effet, à l'aide du calcul des constantes d'équilibre, des vitesses de réaction, et enfin grâce aux spectres d'absorption en lumière ultra-violette que nous avons pu énoncer les quelques conclusions auxquelles ont abouti ces recherches.

E. Briner et H. Biedermann. — *Particularités de la réactivité chimique de l'ozone en l'absence d'oxygène.*

Le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation a été défini dans de précédentes publications¹. Il consiste en une mobilisation, pour l'oxydation, de molécules d'oxygène qui, en l'absence d'ozone, n'eussent pas réagi. L'origine de cette activation de l'oxygène a été recherchée dans l'énergie qui devient disponible en plus grande quantité lorsque, dans un processus d'oxydation, on remplace l'oxygène par l'ozone, lequel, comme on sait, est un composé endothermique.

Un point important restait à préciser: la réactivité chimique propre à l'ozone en l'absence d'oxygène. Cette réactivité n'a pas été étudiée jusqu'à présent car, selon son mode de production habituel — effluation de l'oxygène ou de l'air — l'ozone est toujours accompagné d'un très grand excès d'oxygène. Dans ce but, les auteurs se sont servis des basses températures, réalisées avec l'air liquide, pour liquéfier l'ozone et le séparer de l'oxygène par fractionnement dans une atmosphère d'azote en dépression. L'ozone a ensuite été entraîné dans un courant d'azote dans le ballon à réaction où se trouvait le corps, aldéhyde

¹ C. R. Soc. Phys. et Hist. natur., Genève, 27 avril 1931; Helv. chim. Acta, Vol. 14, p. 794 (1931); E. BRINER, S. NICOLET et H. PAILLARD, *ibid.*, Vol. 14, p. 804 (1931); E. BRINER, A. DÉMOLIS et H. PAILLARD, *ibid.*, Vol. 15, p. 201 (1932).

benzoïque, dont l'oxydation par l'ozone dilué dans l'oxygène avait été étudiée dans les précédentes recherches.

Voici entre autres et à titre d'exemple quelques résultats mettant en évidence l'action particulière de l'ozone; d'autres résultats, ainsi que des détails sur le mode opératoire et sur les corrections à faire intervenir seront communiqués dans un mémoire plus étendu.

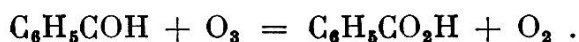
Composition du mélange gazeux en % en volume			Supplément d'acide benzoïque.	Supplément d'acide perbenzoïque.	Rendement d'utilisation de l'ozone.
N ₂	O ₂	O ₃			
0,9	99	—	361 mgr.	79 mgr.	300%
0,8	49-50	49-50	196 »	74 »	180%
1,0	5	94	181 »	33 »	60%
1,0	< 0,5	98-99	107 »	0 »	51%

Sous la désignation de supplément d'acides benzoïque et perbenzoïque, on entend les quantités de ces acides formés en plus de celles qui sont produites par un gaz de même composition en oxygène et en azote mais ne renfermant pas d'ozone; ces suppléments donnent ainsi une mesure de l'activité exercée par l'ozone. Quant au rendement d'utilisation, il exprime le supplément d'oxygène fixé rapporté à la quantité d'oxygène contenu dans l'ozone consommé; le rendement 100% correspond ainsi à un supplément d'oxygène fixé égal à l'oxygène de l'ozone consommé.

De ces deux expériences, conduites dans des conditions identiques (débit du mélange gazeux 10 litres/heure; durée une heure; système à oxyder 4 grammes d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de pétrole), sauf la teneur en ozone du gaz, on peut déduire les points suivants: la présence de l'ozone dans l'oxygène détermine une forte participation des molécules d'oxygène à l'oxydation puisque le supplément d'oxygène fixé dépasse de plus de trois fois l'oxygène contenu dans l'ozone consommé. En l'absence d'oxygène, le rendement d'utilisation est inférieur à 100% et il ne se forme que très peu d'acide perbenzoïque.

Il faut conclure de ces résultats: 1° que la formation de l'acide perbenzoïque est due, non pas à l'ozone, mais à l'oxygène; 2° que l'ozone réagit pour transformer l'aldéhyde benzoïque en

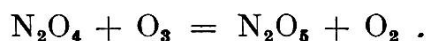
acide benzoïque par un seul de ses trois atomes, soit par conséquent ici selon l'équation :



Ainsi, en présence d'ozone, c'est l'énergie fournie par cette réaction qui contribuerait à activer les molécules d'oxygène et à les mobiliser pour les processus d'oxydation aboutissant à l'acide benzoïque et à l'acide perbenzoïque.

D'après ces données, l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone se manifesterait dès que le rendement d'utilisation est supérieur, non pas à 100%, mais déjà à 33%.

Ainsi, dans des réactions telles que l'ozonation des aldéhydes ¹ l'action catalytique de l'ozone dilué dans l'oxygène ou dans l'air est très marquée; elle l'est un peu moins dans l'oxydation de l'acide sulfureux ou des sulfites ²; elle est nulle dans l'oxydation du peroxyde d'azote en anhydride nitrique qui se fait selon l'équation ⁴:



Dans les réactions de l'ozone sur les composés à double liaison, le comportement de l'ozone est différent: il donne lieu, comme on le sait, à la formation de corps d'addition (ozonides) qui se décomposent ensuite en corps oxygénés ³.

Les essais dont il a été rendu compte ici, effectués avec de l'ozone en l'absence d'oxygène, apportent donc quelques précisions sur la réactivité chimique particulière à l'ozone.

¹ Voir travaux signalés ci-dessus et en outre F. J. FISCHER, H. DÜLL et J. L. VOLZ, A. 286, 80 (1931).

² BRINER, NICOLET et PAILLARD, Helv., V. 14, p. 804 (1931); un travail est en cours actuellement pour étudier à ce point de vue l'action catalytique d'oxydation de l'ozone dans l'oxydation du bornéol et de l'iso-bornéol en camphre, oxydation qui a déjà fait l'objet d'une publication (BRINER, T. EGGER, H. PAILLARD, Helv., 7, 1018 (1924)).

³ Réaction vérifiée par E. BRINER et H. PAILLARD.

⁴ Par exemple, l'éthylène donne l'ozonide d'éthylène, qui se décompose en formant de l'aldéhyde et de l'acide formiques (voir les travaux de HARRIES et E. BRINER et P. SCHNORF, Helv., 12, 154 (1929)).