

Résultats complémentaires sur l'action catalytique de l'ozone dans l'oxydation des aldéhydes : influence du peracide

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

Objektyp: **Article**

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

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

PDF erstellt am: **13.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741854>

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.

maintenu à 200°; on agite après la première minute pour éviter les soubresauts. On laisse de nouveau déposer 45 minutes, en couvrant l'erlenmeyer avec un verre de montre. On filtre au moyen d'une baguette microfiltrante en verre d'Iéna (surface filtrante G4; longueur de la baguette 11 cc¹) en aspirant doucement avec la trompe.

Le lavage, la dissolution et le titrage se poursuivent comme indiqué dans notre méthode en milieu acétique¹ (loc. cit.), tenant compte cependant des remarques 2, 3, 4 et 5 indiquées à propos des micro-séparations du zinc.

Cette méthode donne des résultats presque aussi précis que la méthode acétique, tout en étant plus délicate.

N. B. — Nous poursuivons l'étude des séparations du zinc encore avec d'autres éléments soit en milieu acétique soit en milieu alcalin.

*Laboratoire d'Analyse microchimique
de l'Université de Genève.*

E. Briner et E. Perrottet. — *Résultats complémentaires sur l'action catalytique de l'ozone dans l'oxydation des aldéhydes; influence du peracide.*

Comme il l'a été exposé dans les précédentes communications², l'autoxydation des aldéhydes est accélérée par l'addition à l'air ou à l'oxygène de très faibles proportions d'ozone. Cette action augmentant avec la dilution de l'ozone a pu être mise à profit pour déceler ce gaz et mesurer les minimales concentrations auxquelles il se trouve dans l'air. La méthode expérimentale consiste à faire barboter, à une vitesse de 10 litres à l'heure, le gaz renfermant l'ozone dans une solution d'aldéhyde butyrique (dissolvants: hexane ou pétrole) contenue dans un récipient noirci (pour éviter l'action de la lumière) immergé dans de la glace fondante (pour maintenir la température constante). On

¹ Cette baguette est décrite sous modèle B dans notre travail: *Contribution à l'étude microanalytique du potassium*, Mikrochemie, 20, 26 (1936).

² E. BRINER et E. PERROTTET, C. R. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, séance du 4 février 1937, p. 14; séance du 18 mars 1937, p. 57 et 60; Helv., 20, 293, 451 et 458 (1937).

enregistre ainsi une diminution de l'accroissement d'acidité de la solution aldéhydique lorsqu'on passe de l'air ordinaire à l'air désozoné¹ par un chauffage préalable à 800-850°.

Nous avons voulu nous rendre compte si un comportement différent de l'air désozoné et de l'air ordinaire pouvait être observé en suivant l'oxydation du réactif aldéhydique par la mesure de l'oxygène absorbé; c'est en effet ce procédé qu'ont employé généralement les auteurs qui ont étudié l'autoxydation des aldéhydes en présence d'air ou d'oxygène. Grâce à l'obligeance de M. le professeur Fernand Chodat et de son collaborateur, M. le Dr G. Carrisson, nous avons pu procéder à quelques séries de mesures en nous servant de l'appareil Warburg de l'Institut de Botanique générale.

Après quelques essais préliminaires, qui ont montré que, pour la commodité des mesures, il y avait lieu d'opérer sur des solutions relativement diluées d'aldéhyde, nous avons obtenu des résultats comparatifs dont nous transcrivons dans le tableau ci-dessous les plus caractéristiques:

Les auges (noircies) renfermant le réactif aldéhydique en présence d'air désozoné, d'air ordinaire ou d'air désozoné additionné d'ozone, de même que l'auge thermo-baromètre, sont agitées à la cadence de 83 battements par minute. Les auges sont placées dans un thermostat, dont la température est maintenue constante à $\frac{1}{10}$ de degré près. Dans le tableau, n désigne le nombre de mm³ d'oxygène absorbé.

Comme le montrent ces valeurs, la désozonation de l'air (concentration en O₃, 10⁻⁸ environ à l'altitude 400 m) a pour effet de diminuer la vitesse d'absorption de l'oxygène, alors que l'addition d'ozone portant la concentration à 10⁻⁷ augmente notablement cette vitesse. L'influence de l'ozone est apparue plus nettement encore dans le premier essai du tableau en suivant la marche de l'absorption après un certain temps (une dizaine de minutes), la période initiale comportant toujours des perturbations. Il a été constaté alors que l'absorption de l'oxygène dans le récipient contenant l'air désozoné cesse tandis

¹ Pour les raisons indiquées dans les publications précédentes, il n'est pas possible de désozoner complètement l'air.

Réactif	Température	Durée	Air désozoné	Air ordinaire	Air désozoné additionné d'ozone. Conc. O ₃ 10-7
5 cm ³ d'une solution à 20% d'ald. benz. dans le pétrole ¹ . . .	29°,8	31 min.	$n = 23,4$	$n = 36,5$	—
Idem	31°	55 min.	—	$n = 20,5$	$n = 61$
Sol. d'ald. butyrique à 10% dans le pétrole	26°,4	50 min.	$n = 25,9$	$n = 51,2$	—

qu'elle se poursuit régulièrement dans le récipient contenant l'air ordinaire.

Dans les essais ultérieurs, effectués par la méthode du barbotage, nous avons été conduits à tenir compte de l'influence exercée par le peracide initialement présent dans le réactif aldéhydique, ce peracide se produisant d'ailleurs par l'autoxydation même². Il a été reconnu qu'en éliminant par chauffage ce peracide, la sensibilité du réactif aldéhydique à l'oxydation est diminuée. Ainsi, pour améliorer la reproductibilité des mesures, il convient d'utiliser des solutions aldéhydiques renfermant au début une teneur donnée et toujours la même en peracide.

Comme il l'a été établi par de nombreux auteurs, la présence, dans l'aldéhyde, de divers corps (sels de fer ou corps anti-oxygène) accélère ou retarde l'autoxydation; mais l'action de l'ozone présente un intérêt spécial du fait que ce corps est un des constituants de l'atmosphère et qu'il est capable d'agir

¹ Ce dissolvant a été préparé par traitement à l'acide sulfurique (en vue d'éliminer les composés éthyléniques) d'un pétrole ordinaire; le produit a été ensuite distillé en présence d'un corps desséchant (sulfate de soude anhydre).

² Nos observations à ce sujet sont à rapprocher de celles faites par Beckström (publication du Nobel Institut, 6, n° 15, p. 23, 1927), qui admet que le peracide allonge les chaînes de réaction.

comme catalyseur d'oxydation dans des conditions déterminées sur des réactions telles que l'oxydation des aldéhydes, même à la teneur extrêmement faible à laquelle il existe dans l'air.

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

D. Monnier, B. Susz et E. Briner. — *Communication préliminaire sur les spectres Raman de l'acide acrylique et du méthacrylate de méthyle non polymérisé et polymérisé*¹.

Nous avons étudié le spectre Raman de l'acide acrylique et du méthacrylate (α -méthacrylate de méthyle monomère et polymère). Les spectres de ces deux derniers corps sont nouveaux. Quant au spectre de l'acide acrylique, Bourguel, qui l'a étudié, indique quatre fréquences². Nous avons utilisé le spectrographe Steinheil GH, dispersion de 30 Å/mm pour $\lambda = 4600$ Å; excitation par la longueur d'onde $\lambda = 4358$ Å. Pour éviter le fond continu, nous avons eu recours au filtre Schott GG3. Dans chaque cas le temps de pose a été de 48 heures environ. Dans le tableau suivant, les fréquences mesurées sur les microphotogrammes sont exprimées en cm^{-1} . Les intensités I ont été estimées d'après les microphotogrammes, en attribuant arbitrairement le coefficient 5 à la raie caractérisant le groupe C = O.

En comparant ces spectres, on constate que la fréquence due au groupe C = O subit un important déplacement lorsque l'on passe de l'acide acrylique aux méthacrylates. Les fréquences de la double liaison éthylénique (1637-1633) et celle qui provient de la vibration du groupe $\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ (1405) disparaissent dans le spectre du méthacrylate polymérisé. Par contre, nous observons

¹ Nous tenons à exprimer ici notre reconnaissance à la Direction de la maison Röhm et Haas A.G., à Darmstadt, qui a bien voulu mettre à notre disposition les produits étudiés dans cette note.

² BOURGUEL, C. r., 194, 1739, 1932.