

Spectres Raman d'un peroxyde (peroxyde de benzoyle) et d'un anhydride (anhydride benzoïque) solides

Autor(en): **Susz, Bernard / Berenstein, Moïse**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **24 (1942)**

PDF erstellt am: **11.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741789>

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.

Bernard Susz et Moïse Berenstein. — *Spectres Raman d'un peroxyde (peroxyde de benzoyle) et d'un anhydride (anhydride benzoïque) solides.*

Désirant établir une méthode de détermination du spectre Raman des poudres cristallines, nous avons étudié le peroxyde de benzoyle $((C_6H_5CO)_2O_2)$ et l'anhydride benzoïque $((C_6H_5CO)_2O)$ solides. Ces substances sont intéressantes par l'analogie de leurs formules de constitution et les différences que présentent leurs spectres pour la fréquence du radical carbonyle. Nous désirions également comparer à nouveau leurs spectres à ceux des ozonides étudiés précédemment dans ce laboratoire¹. D'autre part, nous n'avons pas trouvé de mesures du spectre Raman de ces composés à l'état solide. Pour le peroxyde, il existe des travaux de Kohlrausch, Pongratz et Seka² sur des solutions dans le chloroforme et de Berezowskaja et Kurnossova³ dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Ces mesures ne concordent d'ailleurs pas parfaitement entre elles. Pour l'anhydride, on trouve une série de valeurs due à Kohlrausch, Pongratz et Seka^r sur la substance liquide surfondue.

Notre dispositif utilise deux filtres complémentaires pour diminuer autant que possible la diffusion de la lumière excitatrice provenant d'une lampe à vapeur de mercure. Cette lumière, dont l'intensité est renforcée par un réflecteur métallique, traverse le filtre d'entrée qui est contenu dans un réfrigérant cylindrique argenté extérieurement de manière à former un second réflecteur concentrant la lumière sur la substance en expérience. La substance est elle-même placée dans un tube de verre d'environ 1 cm de diamètre fixé dans l'axe du réfrigérant. Ce tube porte vers son extrémité une glace

¹ E. BRINER, E. PERROTTET, H. PAILLARD et B. SUSZ, *Helv.*, 19, 558 et 1158, 1936; E. BRINER, S. DE NEMITZ et E. PERROTTET, *Helv.*, 21, 762, 1938.

² *B.*, 66, 1, 1933, cité K-P-S (tableau 1).

³ *Russ. Journ. fis. Chimy*, 6, 125, 1935, cité par *Chemisches Zentralblatt*, II, 3755, 1936 et par *Amer. Chemical Abstracts*, 31, 4207, 1937, cité B-K (tableau 1).

à faces parallèles, le plus souvent remplacée par un disque de verre spécial formant filtre de sortie et une lentille destinée à concentrer la lumière diffusée par la substance sur la fente d'un spectrographe Steinheil GH à trois prismes. Le maintien d'une température suffisamment basse (l'anhydride fond à 42° C.) est obtenu à l'aide d'un ventilateur et d'une circulation du filtre d'entrée dans un thermosiphon refroidi par de l'eau courante.

Notre filtre d'entrée, adapté de celui de Taboury¹, est une solution aqueuse d'éosine (0,15 g/litre) et de nitrite de sodium (200 à 400 g/litre) sous une épaisseur d'un centimètre ; il est destiné à l'absorption des longueurs d'onde inférieures à 5200 Å, tout en laissant passer les radiations bleues du mercure vers 4300 Å, qui servent à l'excitation du spectre Raman. Les radiations violettes vers 4000 Å et le continu entre 4500 et 5000 Å sont ainsi très fortement absorbés. Le filtre de sortie peut être une solution de para-nitrophénol dans la soude caustique selon Taboury ou mieux un verre GG 3 de Schott und Gen., Iéna, sous une épaisseur de 0,2 cm, placé comme il a été dit, vers l'extrémité du tube contenant la substance. Ce dernier filtre retient, après diffusion, les radiations excitatrices vers 4300 Å. L'ensemble des deux filtres ne laisse donc passer théoriquement dans le domaine des longueurs d'onde étudiées que la lumière diffusée Raman.

Les spectrogrammes sont obtenus à partir d'un demi-gramme de substance entièrement récupérable et inaltérée grâce au filtre d'entrée qui absorbe les radiations ultra-violettes.

Le peroxyde de benzoyle, purifié par recristallisation, a été contrôlé par la méthode de Gelissen et Hermans²: nous avons ainsi retrouvé 99% de la quantité théorique de l'oxygène actif. L'anhydride benzoïque, préparé d'après Houben³ et recristallisé par le procédé des Organic Syntheses¹, avait un point de fusion de 42 à 42,5° C.⁴

¹ Bull., 5, 1394, 1938.

² B., 59, 63, 1926.

³ HOUBEN, *Die Methoden der organischen Chemie*, 3^{me} éd., 3, 937.

⁴ Organic Syntheses, III, 21.

Point de fusion: 42° C. d'après Beilstein, 43° C. d'après Organic Syntheses.

Le tableau 1 donne le résultat de nos mesures (S-B), comparé à ceux des auteurs cités, ainsi que l'interprétation des principales fréquences. Les valeurs données sont les fréquences Raman de la lumière diffusée exprimées en cm^{-1} ; l'estimation

TABLEAU 1.

Peroxyde de benzoyle				Anhydride benzoïque			Interprétation des fréquences
S-B solide	I	K-P-S dissous	B-K dissous	S-B solide	I	K-P-S dissous	
			221			170	
			551				
615	f	616	612	611	f	615	C — C, déformation du noyau benzénique monosubstitué
				705	ff	703	
802	ff			791	f	776	
851	f	842					O — O ? ¹
894	m	888	879	872	m	871	
1000	F	1003	1003	996	F	997	Pulsation du noyau benzénique
		1025					
1083	ff		1069				
		1160		1157	m	1162	C — H, déformation du noyau
1174	m			1174	m		
1232	F		1214	1213	m	1208	
1264	m						
1289	ff		1305	1281	F	1275	
1324	ff			1315	f	1306	
1351 ?	f						
1451	ff						
1598	FF	1595	1603	1594	FF	1598	C = C, noyau benzénique
				1714	F	1722	C = O, anhydride en chaîne ouverte
1775	FF	1781	1796	1771	FF	1776	C = O, carbonyle
			3013				
3070 (env.)	F		3065	3070 (env.)	F	3074	C — H, vibration de valence

¹ Cette fréquence pourrait correspondre à 877 cm^{-1} de l'eau oxygénée (A. SIMON et F. FEHER, Z. El. Ch., 41, 210, 1935).

de l'intensité (I) d'après les microphotogrammes n'a qu'une valeur d'indication ¹.

On remarquera que les spectres du peroxyde de benzoyle et de l'anhydride benzoïque solides sont très semblables à ceux des mêmes composés liquides ou dissous. Cependant, quelques raies nouvelles, en général faibles, sont visibles dans le spectre du peroxyde solide. Au-dessous de 600 cm^{-1} , la diffusion de la raie bleue excitatrice 4358 \AA a empêché une bonne étude des spectrogrammes.

D'autre part, à l'état solide aussi, les spectres du peroxyde et de l'anhydride restent très voisins. Ils présentent les fréquences caractéristiques des dérivés benzéniques monosubstitués et celle du radical carbonyle $\text{C} = \text{O}$. Cette dernière fréquence conserve les valeurs élevées (1771 et 1775 cm^{-1}) remarquées par Kohlrausch, Pongratz et Seka ² et discutées par Kahovec et Kohlrausch ³. L'anhydride, mais non le peroxyde, possède une deuxième fréquence, moins intense, due au radical carbonyle à 1714 cm^{-1} . Il est intéressant de constater que la différence de ces deux fréquences, soit 57 cm^{-1} , est exactement, pour l'anhydride solide, la différence moyenne obtenue par Kahovec et Kohlrausch pour les anhydrides en chaîne ouverte. Nos mesures confirment donc pour ces solides cristallisés, qui n'ont pu subir aucun effet de solvatation, les observations des auteurs précédents.

L'absence dans le spectre du peroxyde de benzoyle de la fréquence 1713 cm^{-1} semble montrer la plus grande indépendance des deux groupes carbonyle, qui n'entrent plus en résonance, et la symétrie plus élevée de cette molécule. Cette fréquence n'est pas remplacée dans le domaine des doubles liaisons par une autre fréquence d'intensité notable. Il y a une analogie avec le spectre de l'eau oxygénée, et ces faits sont en faveur d'une structure moléculaire dans laquelle deux atomes

¹ FF: intensité très forte; F: forte; m: moyenne; f: faible; ff: très faible. Nous remercions M. le professeur Weigle, qui a mis à notre disposition son microphotomètre.

² *Loc. cit.*

³ *Z. El. Ch.*, 43, 285, 1937.

d'oxygène ne sont pas liés par une double liaison du type habituel, mais forment un « pont d'oxygène » de deux atomes.

Certains ozonides étudiés dans ce laboratoire¹ réagissent à la fois comme des peroxydes et comme des anhydrides. Il était donc indiqué de rechercher si quelque analogie se manifeste entre les spectres Raman de ces composés. Plusieurs des fréquences caractérisant les ozonides sont voisines de fréquences d'autre origine présentes dans les spectres que nous étudions. Il ne nous paraît donc pas encore possible de prendre une position définie à ce sujet.

Nous précisons en terminant que ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie théorique, technique et d'Electrochimie de l'Université de Genève et nous tenons à remercier M. le professeur Briner, qui a montré constamment le plus grand intérêt pour ces recherches.

Marc Vuagnat. — *Sur l'origine du matériel volcanique des grès de Taveyannaz du Val d'Illicz (Valais).*

En 1941 L.-W. Collet et M. Gysin (1) ont attiré l'attention sur la présence de grès de Taveyannaz dans le Flysch du Val d'Illicz et sont arrivés aux conclusions suivantes:

Certains grès et conglomérats du Val d'Illicz sont caractérisés par les débris de porphyrites qui appartiennent à deux groupes:

1. Des porphyrites feldspathiques à phénocristaux et microlites d'albite, d'habitus andésitique, analogues aux types de roches 2*b*, 2*c*, 5*a* décrits par de Quervain dans son ouvrage sur les grès de Taveyannaz (2).

2. Des porphyrites arborescentes essentiellement feldspathiques, soit très fines, soit plus grossières. Ces deux types de roche sont analogues à certaines porphyrites, variolites et laves du col des Gêts et de Jouplane décrites par Michel-Lévy, puis par W. Schroeder, qui a découvert que dans plusieurs cas il s'agissait de coulées sous-marines. Après avoir constaté cette

¹ En particulier E. BRINER et S. DE NEMITZ, *Helv.*, 21, 748, 1938.