

L'ozonation des aldéhydes et la théorie des molécules actives

Autor(en): **Briner, E. / Demolis, A. / Paillard, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **13 (1931)**

PDF erstellt am: **25.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742091>

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.

Il ne faut pas vouloir aller trop vite et verser trop de bain de potasse à la fois; il faut procéder lentement, et ne pas arrêter le balancement de la cuve.

e) Au bout d'un temps variant de 30 minutes à 1 heure environ (suivant les conditions de température), un miroir de 100 cm de diamètre est bien argenté. On surveille très facilement l'argenture par transparence du verre, puisque la deuxième face du verre n'est pas baignée.

On fait alors basculer la cuve, et on lave abondamment. Puis on laisse sécher le miroir en plaçant la cuve debout sur un des côtés. On polira le miroir le lendemain.

On voit aisément en quoi le *procédé Schaer* se distingue essentiellement des autres:

1° La face à argenter est tournée vers le bas, ce qui évite les dépôts noirs sur la surface argentée.

2° On ne verse le bain de potasse qu'en dernier lieu, lorsque la solution de nitrate et la solution sucrée sont bien mélangées à l'eau de la cuve.

E. Briner, A. Demolis et H. Paillard. — *L'ozonation des aldéhydes et la théorie des molécules actives.*

Comme suite à de nombreuses séries de recherches¹ faites au Laboratoire de chimie technique et théorique de l'Université de Genève sur l'utilisation de l'ozone comme agent d'oxydation, nous avons entrepris, en janvier dernier, un travail d'ensemble sur l'ozonation des aldéhydes. Les premiers essais nous fournirent des résultats particulièrement intéressants en ce qui touche le rôle joué par l'ozone dans les phénomènes d'oxydation. Bien qu'ils ne soient pas définitifs, nous croyons cependant pouvoir les communiquer dès maintenant, car des auteurs allemands annoncent des résultats semblables dans une récente publication dont nous venons de prendre connaissance².

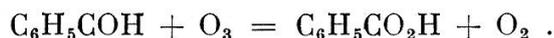
¹ La plupart de ces recherches ont fait l'objet de diverses publications dans les *Helvetica Chimica Acta*.

² F.-G. FISCHER, H. DÜLL et J.-L. VOLZ, *Ueber die Einwirkung von Ozon auf Aldehyde*. *Liebig's Annalen*, t. 468, p. 80, 21 mars 1931

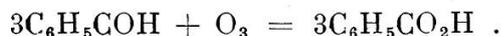
La plupart des aldéhydes jouissent de la propriété bien connue de s'oxyder spontanément plus ou moins facilement lorsqu'ils sont en présence d'oxygène. Cette oxydation est facilitée par certains corps et entravée par d'autres; Moureu et ses collaborateurs, dans leurs belles recherches sur l'autoxydation, appellent les premiers de ces corps des pro-oxygènes, et les seconds, des anti-oxygènes. Il nous a paru intéressant d'étudier ce qui se passe lorsqu'on soumet les aldéhydes à l'action de l'oxygène contenant de l'ozone. Voici comment les essais ont été effectués:

Dans une première opération, on conduit de l'oxygène au travers d'une solution d'aldéhyde benzoïque. L'analyse de l'acide benzoïque formé (corps représentant le terme final stable produit par oxydation de l'aldéhyde) donne le pouvoir oxydant de l'oxygène seul. Dans une autre opération, on se sert de l'oxygène ozoné par passage dans une série d'effluveurs. Le dosage, avant et après, de la teneur en ozone de l'oxygène indique l'ozone consommé, auquel on rapporte l'acide benzoïque formé, défalcation faite de l'acide produit par l'action de l'oxygène seul. Le rendement d'utilisation de l'ozone peut être évalué de deux façons:

1° En supposant que l'ozone oxyde à raison d'un atome par molécule O_3 ; soit, selon:



2° En supposant que l'ozone oxyde à raison de 3 atomes d'oxygène par molécule O_3 ; soit, selon la réaction globale:



Dans le premier cas, 33% au maximum de l'oxygène contenu dans l'ozone sont utilisés; dans le second, les 100% de l'oxygène contenu dans l'ozone sont utilisés.

Voici, à titre d'exemple, quelques-uns des résultats que nous avons obtenus: Débit de l'oxygène seul ou de l'oxygène ozoné (3,6% de O_3) 10 litres/heure. Durée des essais: 1 heure. Température: 0°.

Solution de 4 gr de C_6H_5COH	$C_6H_5CO_2H$ trouvé	$C_6H_5CO_2H$ calculé d'après O_3 consommé	Utilisation de O de O_3
Dans 20 cm ³ de tétra- chlorure de carbone	2,88	2,2	130 %
Dans 20 cm ³ d'hexane	3,68	1,37	270 %

On voit que l'oxygène de l'ozone est utilisé à raison de plus de 100%. Dans la solution d'hexane, le coefficient d'utilisation a dépassé 200 %¹. Les auteurs allemands ont enregistré dans certains cas des coefficients d'utilisation du même ordre (270 % pour l'aldéhyde butyrique).

Pour interpréter ces résultats, MM. Fischer, Düll et Volz admettent une série de réactions comportant une régénération continue de l'ozone consommé.

A côté d'un mécanisme explicatif de ce type, qui s'est montré satisfaisant dans d'autres cas, et sur lequel nous reviendrons ailleurs, il y a lieu de rappeler ici la théorie des molécules actives, invoquée par Moureu et ses collaborateurs comme base d'interprétation de l'autoxydation. Selon cette théorie, un système réactionnel est formé de molécules à des niveaux énergétiques différents; seules les molécules dépassant un certain niveau — ce sont les molécules actives — sont susceptibles de réagir. D'autre part, les molécules actives A' sont en équilibre avec les molécules normales A , selon le processus $A \rightleftharpoons A'$; elles se régénèrent donc constamment à partir de A . Mais cette régénération exige l'emprunt d'une certaine énergie (complément critique, chaleur d'activation) qui est nécessaire pour porter les molécules au niveau réactionnel. Cette énergie est prise au système lui-même, c'est-à-dire aussi, en plus ou moins grande partie, à l'énergie dégagée par la réaction. Or dans les phénomènes étudiés ici l'énergie libérée dans l'oxydation est plus grande lorsqu'on

¹ Des essais postérieurs à ceux relatés ci-dessus nous ont montré que la concentration de l'ozone dans l'oxygène, jouait un rôle prépondérant. C'est ainsi que, les autres conditions expérimentales restant les mêmes, le coefficient d'utilisation de l'ozone a dépassé 1000 % pour la concentration en ozone 1,6 % environ.

utilise comme agent d'oxydation l'ozone au lieu de l'oxygène. Sans préjuger le mécanisme de l'oxydation, on se fera une idée de ce supplément d'énergie en considérant les chaleurs dégagées par l'oxydation de l'aldéhyde en acide benzoïque opérée avec l'oxygène : 70 Cal. et avec l'ozone : 80 Cal. On peut donc penser que la régénération des molécules actives de l'oxygène se fait plus rapidement lors des oxydations produites par l'ozone. Ainsi l'ozone, à côté de son action oxydante intrinsèque, exercerait encore une action activante sur l'oxygène ordinaire; dans la conception de Moureu, l'ozone serait ainsi un pro-oxygène.

Quant au rôle du dissolvant, on pourra toujours, dans la même conception, rapporter les rendements relativement inférieurs observés dans le tétrachlorure de carbone aux propriétés nettement anti-oxygènes de ce corps.

Du point de vue de l'utilisation de l'ozone comme agent d'oxydation, on peut dire que son action favorisant la participation de l'oxygène, dans lequel il est toujours dilué, ne pourra que contribuer à augmenter les rendements réalisés dans l'emploi de ce corps.

Séance du 7 mai 1931.

Albert-H. Du Bois — *Variations des albumines du sérum sanguin sous l'influence du blocage réticulo-endothélial.*

Certaines données cliniques et sérologiques qui se dégagent de l'étude de la néphrose lipoïdique (abaissement de la pression colloïdo-osmotique du sérum sanguin, troubles des métabolismes de l'eau et de la cholestérine, passage dans les urines néphrotiques du rouge Congo injecté selon la technique de Adler et Reimann¹) peuvent laisser supposer a priori une participation du réticulo-endothèle au syndrome de cette affection.

Les méthodes cliniques d'examen fonctionnel du système réticulo-endothélial sont à l'heure actuelle manifestement insuf-

¹ Ztschr. f. d. ges. exp. Med., Vol. 47, 5/6, p. 617-633 (1925).