

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Description d'un micro-ozoniseur de laboratoire

Les générateurs classiques d'ozone sont le plus souvent fixes et encombrants. Les appareils commerciaux les mieux conçus, compacts, procurent une économie relative de place mais restent lourds à manier. Au surplus, quelle que soit la maniabilité de ces appareils, il est peu recommandé, en raison de leur capacité productrice d'ozone, de les installer ailleurs que dans des locaux spécialement ventilés.

Le chimiste qui doit utiliser l'ozone n'effectue donc généralement pas ses expériences dans son propre laboratoire. Cette obligation entraîne des pertes de temps particulièrement illogiques lorsque les essais nécessitent la mise en œuvre de petites quantités d'ozone. Ce cas s'est présenté à nous et il nous a paru peu opportun d'utiliser pour nos travaux un ozoniseur classique dont le débit aurait été démesuré relativement aux nécessités de l'expérience.

C'est pourquoi, nous avons¹ construit un ozoniseur très simple qui, grâce à sa faible puissance et son encombrement extrêmement réduit, peut être utilisé sans

inconvéniement au laboratoire. Dans cet appareil, la production et la consommation de l'ozone s'effectuent à quelques centimètres d'intervalle.

L'appareil (voir la figure 1) est en pyrex d'épaisseur standard. Il comporte une électrode centrale *E* de 12 cm de longueur et de 6 mm de diamètre extérieur dans sa partie efficace. Cette électrode est remplie de mercure et connectée à la source de haute tension par l'intermédiaire d'un fil de nickel-chrome de 2 mm de diamètre. Le manchon réfrigérant *R*, mis à la terre, constitue l'électrode neutre. Cette disposition procure une grande sécurité pour l'expérimentateur puisque aucune partie extérieure de l'appareil n'est sous tension en cours de fonctionnement. L'espace annulaire libre compris entre les deux électrodes est de 1,5 mm. Pour les autres dimensions de l'appareil voir la figure 1. Les parties rodées doivent être légèrement lubrifiées avec une graisse à la silicone. Le ballon *B* contient la solution de la substance à ozoniser.

La quantité d'ozone produite (mesurée à l'extrémité du capillaire *C* par titrage iodométrique d'après BOELTER *et al.*²) varie, comme on sait, en fonction de trois paramètres principaux :

¹ E. DEMOLE, Thèse de Doctorat, Paris 1958.

² E. D. BOELTER, G. L. PUTNAM et E. I. LASH, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1533.

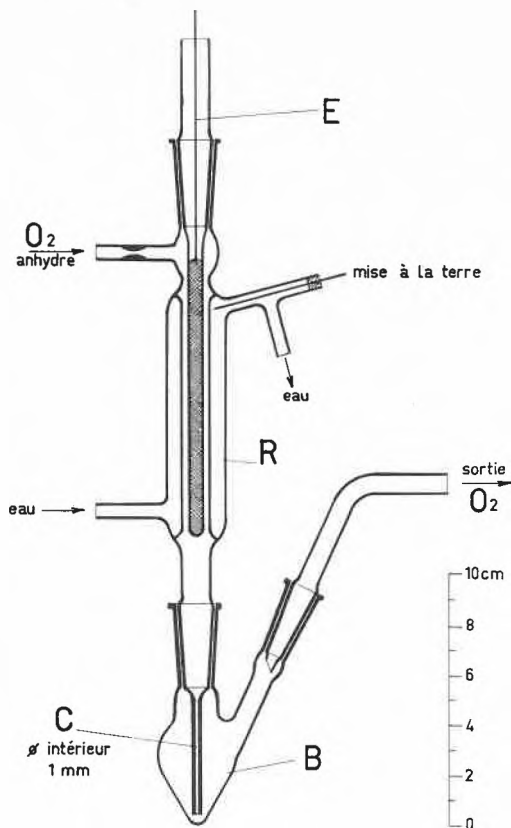


Fig. 1. Micro-ozoniseur de laboratoire

1. la tension appliquée (voir figure 2);
2. le débit gazeux (voir figure 3); la concentration du gaz effluent en ozone diminue lorsque le débit augmente, alors que le rendement en valeur absolue continue de croître jusqu'à la limite approximative de 73 mg O₃/h sous 12 kV;
3. la température de l'eau constituant l'électrode extérieure R, la production d'ozone diminuant avec l'élévation de la température. Pour notre appareil, la variation de la production d'ozone entre 0° et 20° est petite comme le montrent les chiffres suivants :

Température de l'eau de refroidissement	1°	10°	20°
Production relative d'ozone	1,05	1,00	0,95

Dans des conditions moyennes de fonctionnement (tension d'alimentation de 12 kV, débit gazeux de 1000 cm³/h et température de l'eau de refroidissement de 10°), le gaz effluent contient 4,25% de O₃ en poids, ce qui correspond à une productivité de 53,5 mg O₃/h (1,1 mM). Ce rendement favorable est dû en grande partie aux dimensions très réduites de l'appareil (trajet très court de l'ozone et refroidissement efficace par le manchon R).

Le rendement en O₃ de l'ozoniseur est suffisamment reproductible pour qu'on puisse choisir les conditions de son fonctionnement de manière à obtenir une teneur déterminée en ozone. Toutefois, le rendement de l'appareil tend à varier lentement en fonction du nombre d'heures d'utilisation (avec notre ozoniseur nous avons observé

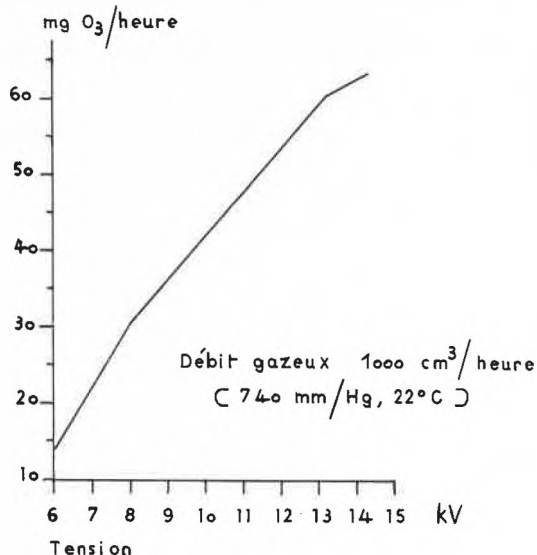


Fig. 2. Quantité d'ozone produite en fonction de la tension appliquée

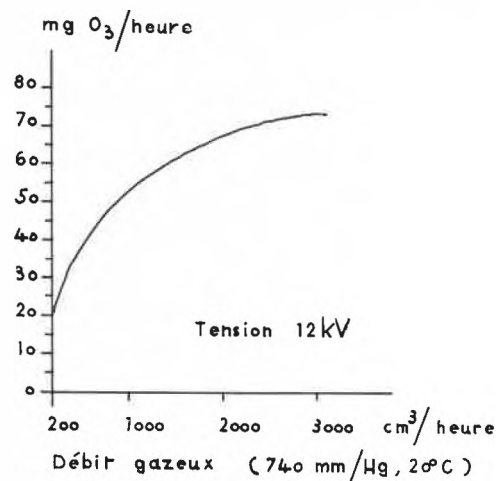


Fig. 3. Quantité d'ozone produite en fonction du débit gazeux

une lente augmentation de productivité) et il est par conséquent nécessaire de procéder de temps à autre à un nouvel étalonnage. On sait par ailleurs que chaque ozoniseur possède un comportement qui lui est propre³. Aussi les chiffres que nous indiquons pour notre appareil ne prétendent-ils pas s'appliquer rigoureusement aux autres ozoniseurs de même construction.

Nous utilisons ce micro-ozoniseur pour le traitement de quantités de substances variant de quelques milligrammes à quelques grammes et pouvons le recommander comme appareil de laboratoire peu coûteux à construire. La puissance électrique consommée est de l'ordre du watt.

Les auteurs remercient la Direction de la maison Firmenich & Cie pour l'autorisation de publier ce travail.

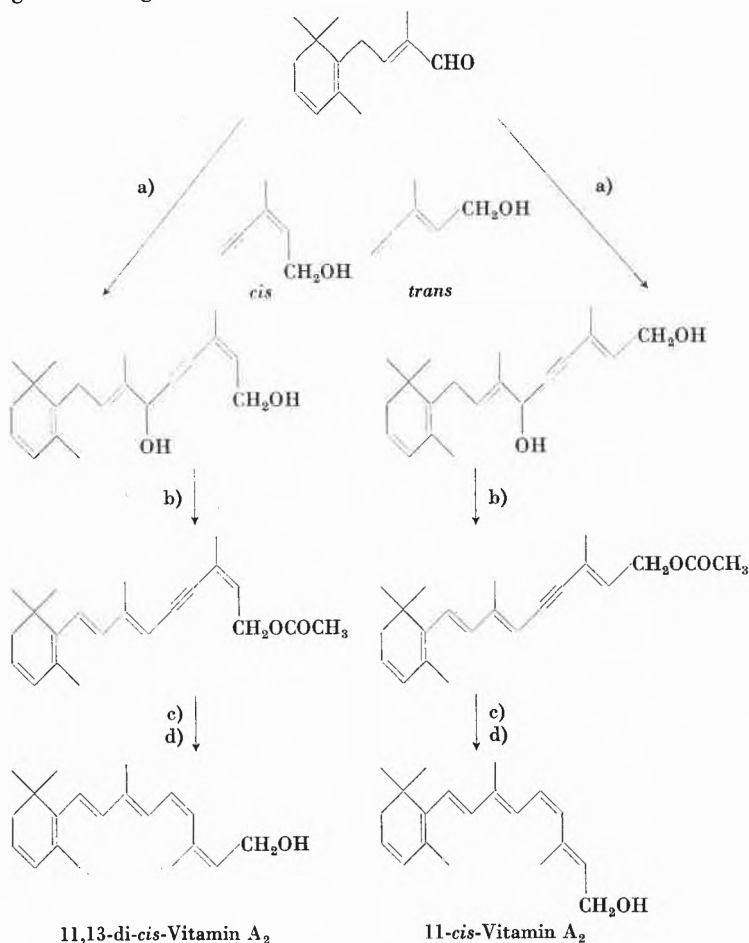
E. DEMOLE et H. WUEST

Firmenich & Cie, Genève, Laboratoires de Recherches
(Direction : Dr M. STOLL)

³ L. I. SMITH, F. L. GREENWOOD et O. HUDRLIK, *Org. Synth.* 26 (1946) 70.

Sterisch gehinderte Raumformen der Vitamine A und A₂*

11-*cis*(neob)- und 11,13-di-*cis*(neoc)-Vitamin A₂ wurden ausgehend von Dehydro-β-C₁₄-aldehyd¹ und den *cis-trans*-isomeren 3-Methyl-2-penten-4-in-1-olen auf folgendem Wege erhalten:



a) Grignard-Reaktion
b) Acetylierung, Dehydratisierung

c) Hydrierung
d) Verseifung

Die der technischen Vitamin-A-Synthese² entsprechende Umkehrung obiger Reaktionsfolge a) → c) → b) → d) gab die höhere schmelzende Kristallform des all-*trans*-Vitamins A₂ und seines Phenylazo-benzoates. Alle früher von uns beschriebenen Präparate von niederem Schmelzpunkt³ konnten in die höher schmelzenden Formen übergeführt werden.

Bei der analogen Darstellung der Vitamin-A-Isomeren⁴ ist es uns gelungen, das 11,13-di-*cis*-Vitamin A in kristalliner Form zu erhalten (Smp. 86–88°). Es ist auffallend, daß von den je 6 Isomeren der Vitamin-A- und A₂-Reihe die 11,13-di-*cis*-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt aufweisen.

O. ISLER, R. RÜEGG und U. SCHWIETER

Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

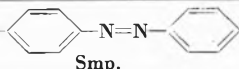
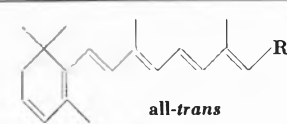
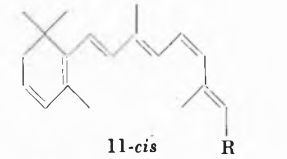
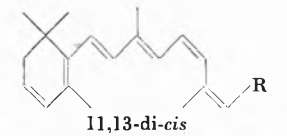
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 11. Februar 1961 anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg.

¹ O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 259.

² O. ISLER, W. HUBER, A. RONCO und M. KOFLER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1911.

³ U. SCHWIETER, *Chimia* 14 (1960) 362.

⁴ W. OROSHNIK, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2651.

	R = CH ₂ OH Smp.	R = CH ₂ OCO-  Smp.	R = CHO Smp.
 all- <i>trans</i>	63–65°	96–98°	77–78°
 11- <i>cis</i>	ölig	36–38°	ölig
 11,13-di- <i>cis</i>	91–93°	82–83°	ölig (sehr instabil)