

der auch nach dem Impfen mit *l*-Gulonsäure-lacton und längerem Stehen nicht krystallisierte. 100 mg davon wurden in 0,5 cm³ absolutem Alkohol mit 10 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Es entstanden reichlich farblose Krystalle, die nach dem Erkalten abgenutscht und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 201—202° korr. Eine Probe authentisches *d*-Gluconsäure-phenylhydrazid sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Institutes (Leitung Priv.-Doz. Dr. *M. Furter*) ausgeführt.

Laboratorium für Organische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

137. Adsorption et dosage de l'ozone de l'air au moyen du gel de silice refroidi

par **E. Briner**.

(24. VIII. 38.)

Comme de nombreuses études l'ont démontré, l'ozone est un constituant de l'atmosphère. Sa concentration moyenne dans l'air — d'ailleurs toujours très faible — varie selon les régions et les époques; elle croît, avec l'altitude, tout au moins jusqu'à une certaine hauteur¹⁾; à Genève (altitude 400 m.), elle a été trouvée égale à $0,7 \times 10^{-8}$ par une méthode¹⁾ basée sur une amplification de sensibilité par réactions en chaînes. L'ordre de grandeur de cette teneur est en accord avec les mesures faites par des méthodes optiques fondées sur la mesure de l'absorption ultraviolette de l'air, qui est due à l'ozone; par exemple, à Zurich²⁾, à l'altitude de 500 m., on a trouvé $1,0 \times 10^{-8}$ environ. Comparée à la concentration des gaz rares de l'air: néon 10×10^{-6} , hélium 5×10^{-6} , krypton 1×10^{-6} , xénon 9×10^{-8} , cette teneur est donc — à l'altitude de 400—500 m. — à peu près 10 fois plus faible que celle du moins abondant d'entre eux, le xénon.

A la suite des applications des gaz rares à l'industrie des lampes à incandescence et des tubes luminescents, on a beaucoup perfectionné les procédés d'extraction de ces gaz. Pour l'obtention du krypton et du xénon notamment, on a recours à l'adsorption sélective par le charbon actif ou le gel de silice³⁾; car, du fait de leurs poids

¹⁾ Voir quelques données numériques à ce sujet dans *E. Briner* et *E. Perrottet*, *Helv.* **20**, 293, 451, 458 et 1200 (1937).

²⁾ *Stoll*, thèse Bâle (1935).

³⁾ Comme l'a indiqué *A. Lepape*, *C. r.* **187**, 231, (1928).

moléculaires (respectivement 84, 131) et de leurs températures normales d'ébullition (-152° et -109°), ces deux gaz sont mieux retenus que les autres.

Pour retirer l'ozone de l'air, il nous a paru que l'on pourrait mettre en œuvre un procédé semblable. Par son poids moléculaire (48) et son point d'ébullition ($-112,5^{\circ}$)¹⁾, l'ozone se placerait après le xénon dans l'ordre des adsorbabilités; mais, en raison de sa constitution et de la réactivité qui en est la conséquence, on peut s'attendre néanmoins à une adsorbabilité marquée. Nous avons maintes fois observé, par exemple, le grand pouvoir de rétention du coton et des tissus en général pour l'ozone; ces substances, imprégnées d'ozone, conservent en effet son odeur pendant longtemps. Il était donc à prévoir qu'en faisant passer simplement de l'air sur un gel de silice suffisamment refroidi, on retiendrait une bonne partie, sinon la totalité, de l'ozone contenu²⁾.

L'expérience a été conduite de la manière suivante. L'air, aspiré par une trompe, traverse d'abord deux tours contenant de la potasse caustique destinée à retenir l'anhydride carbonique et l'humidité. Dans un premier essai, on avait utilisé des tours à chaux, mais la dessiccation préliminaire était insuffisante. On sait bien que la potasse exerce une action destructrice sur l'ozone, même à l'état très dilué³⁾; cependant, à cet état, il faut un contact prolongé; or, dans notre expérience, l'air circule trop vite, pour que l'on ait à craindre, de ce fait, une perte notable de l'ozone. L'air passe ensuite dans un compteur à gaz, d'où il parvient dans le dispositif absorbeur.

Celui-ci se compose d'un faisceau de tubes (longueur 30—40 cm., diamètre 2—3 cm.) reliés l'un à l'autre, que l'air traverse successivement: deux tubes vides, destinés à retenir la plus grande partie de l'humidité ayant échappé à l'action de la potasse — il a fallu en effet vidanger à plusieurs reprises ces tubes au cours de l'opération —; deux tubes remplis de granules de silica-gel — ce corps a été préalablement chauffé selon les prescriptions indiquées pour son emploi —; deux tubes chargés de granules de charbon actif. Au sujet de ce dernier, qui exerce aussi une action réductrice, nous l'avons placé en queue de l'appareil, en pensant bien que son utilisation pourrait être peu indiquée pour adsorber un corps aussi fortement oxydant que l'ozone. Le faisceau de tubes est immergé dans un vase Dewar contenant un mélange alcool-glace sèche (CO_2 solide), ce qui a permis par renouvellement fréquent de la glace sèche⁴⁾ de maintenir des températures de -75° à -65° pendant l'expérience.

¹⁾ Sous 730 mm Hg, *E. Briner et E. Biedermann*, *Helv.* **16**, 207 (1932).

²⁾ Lors de l'extraction du krypton et du xénon, l'ozone a dû être adsorbé aussi; mais il a été détruit ensuite par le traitement (passage sur du cuivre chauffé à 500°) auquel on soumet le mélange gazeux pour éliminer l'oxygène.

Cependant dans les usines pratiquant le fractionnement de l'air en vue d'en retirer les gaz rares, on a constaté maintes fois l'accumulation, dans les fractions à points d'ébullition plus élevés de corps tels que l'acétylène et l'ozone considérés comme des impuretés occasionnelles (*G. Claude*, *Chim. et Industrie*, janvier 1938, p. 8 et 9). L'acétylène proviendrait des postes de soudure autogène à proximité et l'ozone de l'électricité dégagée par le frottement des courroies ou d'autres causes intervenant dans les salles de machines, l'ozone n'ayant plus été constaté d'une manière appréciable lorsque l'air est aspiré de l'extérieur (Renseignements communiqués par *M. G. Lefort des Ylouses*).

³⁾ *E. Briner et E. Perrottet*, *Helv.* **20**, 454 (1937).

⁴⁾ Au cours de l'essai définitif, plus de 20 kilos de glace sèche ont été consommés.

L'opération a duré 10 jours; le compteur indiquant un volume d'air passé de 11,7 m³, le débit moyen a été 49 litres/heure. A la concentration rappelée plus haut, la quantité d'ozone — au cas d'une adsorption à peu près complète — est suffisante pour être mesurée par le dosage classique au moyen de l'iodure de potassium et du thiosulfate.

Pour essayer de récupérer et doser cet ozone, nous avons tout d'abord laissé se réchauffer le système adsorbeur, relié par le côté tubes à silica-gel (pour éviter l'action réductrice du charbon actif sur O₃) à un flacon laveur renfermant une solution d'iodure de potassium. Aucune coloration jaune, qui aurait décelé un dégagement de l'ozone des tubes adsorbants n'a été observée. Nous avons alors, sans plus de succès, fait circuler pendant assez longtemps, un lent courant d'air, à la température ordinaire, dans les tubes et le flacon à iodure. Ces constatations conduisent à conclure, soit que l'ozone n'a pas été adsorbé, soit qu'il l'a été, mais qu'il est retenu par une forte adsorption, même à la température ordinaire. Admettant que le second cas s'est produit, comme il est naturellement contre-indiqué de chauffer les agents d'adsorption (ce qui aurait risqué de détruire l'ozone), nous avons tenté d'extraire le gaz par solubilisation dans l'eau. A cet effet, nous avons sorti des tubes le silica-gel et le charbon actif et avons fait macérer ces corps séparément dans l'eau pendant un certain temps. L'addition d'iodure de potassium à l'eau de macération — après filtration — n'a pas non plus révélé la présence d'ozone. Toujours dans l'idée que l'ozone a été réellement retenu par les agents d'adsorption utilisés, il ne restait plus qu'à mettre en œuvre un moyen plus énergique qu'une solubilisation; soit une réaction chimique: celle précisément de l'iodure de potassium sur l'ozone. Dans cette pensée, le silica-gel d'une part et le charbon actif d'autre part, ont été traités par des solutions d'iodure de potassium. Nous avons alors reconnu que le filtrat de silica-gel était très nettement teinté en jaune, le filtrat de charbon actif restant incolore. Un essai de traitement à blanc d'un échantillon frais de silica-gel par l'iodure n'ayant donné aucune coloration, on peut bien considérer comme prouvé que de l'ozone de l'air a été retenu par le silica-gel dans les conditions de l'essai.

L'analyse de l'iode libéré a été faite au moyen d'une solution de thiosulfate 0,01-N, avec une burette divisée en $\frac{1}{20}$ cm³. La solution d'iodure a naturellement été acidulée (acide sulfurique dilué) et additionnée d'amidon pour augmenter la sensibilité du virage.

On a trouvé ainsi un volume de thiosulfate de $\frac{16}{20}$ de cm³ 0,01-N, soit 0,8 cm³ 0,01-N. Cette quantité équivaut à $0,8 \times 0,112$ cm³ d'ozone gazeux à la pression et à la température normales. En le rapportant au volume 11,7 m³ qu'il faut ramener à la pression et

à la température normales: température de l'air 18° (l'expérience a eu lieu dans une salle du sous-sol de l'Ecole de Chimie), pression moyenne 730 mm. Hg, on trouve par m³

$$\frac{0,8 \times 0,112}{10,9} = 0,0082 \text{ cm}^3 \text{ O}_3$$

soit, en chiffres ronds, une concentration de $0,8 \times 10^{-8}$.

L'ordre de grandeur de cette valeur concorde bien avec les résultats cités plus haut. Elle en constitue même une confirmation si l'on admet, ce qui paraît légitime, que l'ozone a été entièrement retenu par le gel de silice refroidi. Mais, vu le fort pouvoir adsorbant¹⁾ du silica-gel pour l'ozone, il n'est pas possible d'extraire ce gaz et de le déceler autrement que par une réaction chimique, qui permet bien de le doser, mais en le détruisant.

Nous tenons à remercier M. le Dr H. Paillard, chef de travaux, et M. Parcher, mécanicien, dans nos laboratoires, du concours qu'ils nous ont prêté pour la préparation et la surveillance des essais.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Août 1938.

138. Naphthalinderivate I.

Über die Einwirkung von Alkalisulfiten auf o-Diazonaphtholsulfonsäuren

von Adolf Krebsler und Franco Vannotti.

(24. VIII. 38.)

Bekanntlich reagieren schweflige Säure Salze mit aromatischen Diazoniumverbindungen ganz verschieden, je nach ihrer Natur und den Reaktionsbedingungen.

In der Benzolreihe entstehen mit Alkalisulfiten Phenyl-diazosulfonate²⁾, welche durch weitere Reduktion, z. B. mit schwefliger Säure in Phenylhydrazin-sulfonsäuren übergehen³⁾. Mit freier schwefliger Säure dagegen bilden sich — besonders leicht in Gegenwart von Kupfer — Benzolsulfinsäuren⁴⁾.

In der Naphthalinreihe wird teilweise ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet. Im allgemeinen entstehen Hydrazine schwie-

¹⁾ Il y aura lieu de rechercher ultérieurement jusqu'à quel point l'ozone plus ou moins dilué est retenu par le silica-gel déjà à la température ordinaire.

²⁾ Schmitt und Glutz, B. 2, 51 (1869); Streckler und Römer, B. 4, 784 (1871); E. Fischer, A. 190, 67 (1878). ³⁾ E. Fischer, loc. cit.

⁴⁾ Nach L. Landsberg (B. 23, 1454 (1890)) sollen nach dieser Methode, unter bestimmten Bedingungen, ca. 20% Benzolsulfonsäuren erhalten werden. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, dass diese aus primär entstandenen Sulfinsäuren durch Oxydation während der Aufarbeitung gebildet werden.