

Ester de p-phényl-phénacyle de l'acide 1,1-diméthyl-cycloheptényl-4-formique. P. de f. 73°.

3,880 mgr. subst. ont donné 11,305 mgr. CO₂ et 2,510 mgr. H₂O

C ₂₄ H ₂₆ O ₃	Calculé C 79,51	H 7,24%
	Trouvé „ 79,46	„ 7,24%

Une prochaine communication sera consacrée à quelques dérivés de cet aldéhyde et de cette cétone.

La partie expérimentale de la présente note a été effectuée par Mr. *Charles Collaud*, et les analyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl*.

Laboratoires Scientifiques *L. Givaudan & Cie., S.A.*
Vernier-Genève.

165. Sur les longueurs d'ondes des radiations ultra-violettes susceptibles de produire de l'ozone et sur l'influence de la pression dans cette production

par **E. Briner** et **E. Perrottet**.

(2. XI. 40.)

Il est bien connu que l'ozone se produit dans l'oxygène soumis aux radiations ultra-violettes (U-V.). Au sujet de ce phénomène, quelques points ne sont pas encore éclaircis, qui présentent une certaine importance pour la connaissance du mécanisme exact de la formation de l'ozone par ce moyen. Il s'agit en particulier de la longueur d'onde (ou de la fréquence) exacte des radiations ultra-violettes efficaces.

A la suite de leurs mesures, divers auteurs ont admis que le phénomène initial provoqué par les radiations ultra-violettes était la dissociation de l'oxygène. Ainsi, *Warburg*¹⁾ a proposé les processus suivants:



De cette façon, deux molécules d'ozone prendraient naissance par quantum absorbé: rendement quantique 2. *Warburg* a bien enregistré un tel rendement dans les essais où il a utilisé les radiations de la région de 2070 Å fournies par l'étincelle jaillissant, à la cadence de 23 à 60 par seconde, entre électrodes de zinc. L'oxygène était alors irradié à des pressions de l'ordre de 100 atm.; le rendement

¹⁾ Sitzb. preuss. Akad. Wiss., 1911, 746; 1912, 216; 1913, 644; 1914, 872; Z. El. Ch. 26, 56 (1920); 27, 133 (1921).

²⁾ Il convient d'ajouter que cette réaction, étant exothermique (elle dégage 25 Cal.), peut avoir lieu sans qu'y participe une troisième molécule (collision triple) ou la paroi du récipient, cela afin que l'énergie dégagée ne provoque pas la redissociation.

est plus faible: 1,7 à la pression de 300 kg/cm². D'autre part, le même auteur, utilisant des radiations de plus grande longueur d'onde (2530 Å environ), toujours fournies par étincelles entre électrodes de zinc, a constaté que le rendement quantique est plus petit qu'à la longueur d'onde 2070 Å et qu'il diminue aussi avec l'accroissement de la pression; à 300 kg/cm², il est réduit à 0,6.

Les expériences de *Warburg* se rapportent toutes à l'oxygène comprimé, ce qui a paru nécessaire à cet expérimentateur pour obtenir une absorption suffisante de la lumière ultra-violette. Au sujet de ces résultats, il convient d'observer que l'auteur n'a pas pris en considération la longueur d'onde (ou la fréquence) correspondant à la dissociation de la molécule d'oxygène. *Riesenfeld*¹⁾, qui s'est préoccupé de la question, a calculé cette longueur d'onde en adoptant, comme chaleur de dissociation de la molécule d'oxygène, 162 Cal. Dans ces conditions, la relation exprimant l'équivalence entre l'énergie rayonnante et l'énergie de dissociation:

$$N h \nu \text{ (en ergs)} = 162 \text{ Cal.} \times 4,1855 \times 10^{10}$$

$$(N, \text{ nombre d'Avogadro} = 6,03 \times 10^{23}; h, \text{ constante de Planck} = 6,55 \times 10^{-27};$$

$$\nu, \text{ fréquence} = \frac{3 \times 10^{10}}{\lambda \times 10^{-8}}; \lambda, \text{ longueur d'onde en Ångström),}$$

donne, pour λ , la valeur 1780 Å. Comme *Warburg* a obtenu de l'ozone à des longueurs d'onde de l'ordre de 2000 et 2500 Å, *Riesenfeld* envisage que l'action initiale de la radiation est non pas une dissociation, mais une activation de la molécule d'oxygène, la molécule activée réagissant ensuite pour donner l'ozone, selon les processus suivants:



Ce schéma rend aussi compte d'un rendement quantique 2. En outre, *Riesenfeld* observe que le facteur « augmentation de pression », qui diminue la vie moyenne d'une molécule activée, doit aussi diminuer le rendement, ce qui est en accord avec les observations de *Warburg*.

Les vues de *Riesenfeld* appellent plusieurs remarques. L'énergie de dissociation de O₂ prise en considération est trop élevée; il a en effet été trouvé plus récemment³⁾, pour cette énergie, la valeur 117,3 Cal., qui correspond à une longueur d'onde 2427 Å. Mais, si l'on admet que la dissociation donne, non pas deux atomes normaux, mais un atome normal et un atome activé (état ¹D), la dissociation exige alors une énergie de 163 Cal., répondant à la longueur d'onde 1750 Å.

D'autre part, l'énergie de vibration de la molécule d'oxygène, portant celle-ci au premier état d'activation (état ¹Σ), est de 37 Cal.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **142**, 729 (1929).

²⁾ Voir remarque ²⁾ de la page précédente.

³⁾ *Johnson et Walker*, Am. Soc. **55**, 172 (1933).

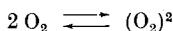
Ainsi, pour cette activation de la molécule, les longueurs d'onde de l'ordre de 2500 Å, qui se sont montrées efficaces dans les expériences de *Warburg*, sont largement suffisantes puisqu'elles correspondent à une énergie de 115 Cal.

En troisième lieu, il y a lieu de tenir compte des observations relatives à l'absorption de la lumière par l'oxygène. L'absorption dans l'ultra-violet lointain est très intense; elle comporte une forte bande continue entre 1300 et 1750 Å, avec un maximum aigu vers 1450 Å. Selon *Herzberg*¹⁾, cette bande correspond à une dissociation de la molécule d'oxygène en un atome normal et un atome excité (à l'état ¹D). Au maximum, le coefficient d'absorption moléculaire est $\alpha = 213$. Mais, au-delà de 1750 Å, l'absorption diminue très fortement, comme le montrent les quelques valeurs suivantes, extraites des tables:

λ	1930 Å	2000 Å	2200 Å	2400 Å
α	0,0015	0,0005	0,000098	0,00003

D'après ces chiffres, il a paru difficile d'admettre pour l'oxygène qu'un effet photochimique, qui impose comme première condition une absorption, puisse se produire dans la région de 2500 Å. Il importe de rappeler que la production d'ozone enregistrée par *Warburg* dans cette région spectrale et à 2000 Å se rapporte à l'oxygène fortement comprimé.

*Wulf*²⁾ propose un mécanisme qui tient compte de cette circonstance; il considère une action de la lumière, non pas sur les molécules d'oxygène ordinaires, mais sur les molécules polymérisées (O₂)². L'existence de ces molécules doubles a d'ailleurs été envisagée par *Lewis*³⁾ pour expliquer la susceptibilité magnétique anormale de l'oxygène liquéfié ou sous pression. D'autre part, cette polymérisation permet d'interpréter aussi l'absorption anormalement forte présentée par l'oxygène comprimé⁴⁾ dans l'ultra-violet moyen. Cette absorption augmente, en effet, à un degré plus marqué que ne le fait prévoir une simple proportionnalité, avec la pression, comme le voudrait la loi de *Beer*. Un nouveau phénomène doit donc intervenir, que l'on suppose être la formation de molécules (O₂)². En se servant des valeurs d'absorption trouvées par *Warburg*⁵⁾ dans l'intervalle de pressions de 26 atm. à 380 atm., *Wulf* a calculé⁶⁾ les constantes de l'équilibre:



¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] **10**, 189 (1930).

²⁾ Am. Soc. **50**, 2596 (1928).

³⁾ Am. Soc. **46**, 2027 (1924).

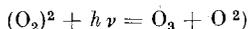
⁴⁾ *Wulf*, loc. cit.; *Steiner*, Faraday **30**, 34 (1934); *Salow et Steiner*, Z. Physik **99**, 137 (1936).

⁵⁾ Sitzb. preuss. Akad. Wiss. **1915**, 230; Verh. deutsch. phys. Ges. **17**, 194 (1915).

⁶⁾ Loc. cit. et Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 356 (1928).

d'après lequel la concentration des molécules polymérisées doit augmenter proportionnellement avec la pression. Pour la pression ordinaire, cette concentration serait de l'ordre du millième; à 100—200 atm. elle attendrait donc l'ordre de 10 %¹⁾.

Dès lors se basant sur ces résultats, *Wulf* admet que le phénomène photochimique primaire consiste en la dissociation des molécules polymérisées selon le processus:



C'est ce processus qui interviendrait dans la formation de l'ozone sous l'action des radiations de l'ultra-violet moyen. Les conditions favorables à la dissociation, exprimée par l'équation ci-dessus, se trouveraient réalisées dans cette région spectrale où apparaît, dans l'oxygène comprimé, une bande d'absorption continue. Mais la conclusion tirée par *Wulf* appelle la remarque suivante: si ce sont les molécules $(O_2)^2$, dont la transformation, à la suite de l'absorption de la lumière, est à l'origine de la formation de O_3 , on devrait s'attendre à une augmentation de la production de l'ozone lorsque la pression s'élève. Or, au contraire, soit à la longueur d'onde 2000 Å, soit à la longueur d'onde 2530 Å, *Warburg*³⁾ a constaté, comme on l'a vu, que le rendement de production de l'ozone diminue notablement. Une autre action doit donc encore entrer en ligne.

En terminant cette brève revue bibliographique, qui était nécessaire pour fixer l'état de la question, nous citerons encore quelques résultats relatifs à la formation de l'ozone par des radiations de l'ultra-violet lointain. *Vaughan* et *Noyes*⁴⁾ se sont servis d'une étincelle jaillissant, entre électrodes de fer, dans l'hydrogène, à la pression de 0,1 mm. et ont employé la fluorite comme matériel transparent dans l'ultra-violet lointain. Pour la région de 1750 Å, ils ont constaté un rendement quantique approximativement égal à 2.

Plus récemment, *Eucken* et *Patat*⁵⁾ ont repris l'étude du problème en utilisant, comme source d'ultra-violet, les étincelles entre électrodes d'aluminium qui, dans l'ultra-violet lointain, donnent deux groupes de raies, l'une entre 1854 et 1862 Å, l'autre entre 1719 et 1725 Å. Selon ces auteurs, seul ce deuxième groupe serait efficace, car il est compris dans la forte bande continue d'absorption d'oxy-

¹⁾ Dans sa « Théorie chimique des gaz », *J. Duclaux* (*Radium* **8**, 277 (1937)) attribue les anomalies de compressibilité de l'oxygène à l'existence de ces molécules doubles.

²⁾ Le calcul faisant intervenir une chaleur de polymérisation de l'oxygène de l'ordre de quelques Cal., nous a donné pour l'énergie absorbée une valeur de l'ordre de 100 Cal. correspondant à une longueur d'onde de 2900 Å; ainsi l'énergie correspondant aux longueurs d'onde 2500—2600 Å, région spectrale qui s'est montrée efficace, est largement suffisante.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ *Am. Soc.* **52**, 559 (1930).

⁵⁾ *Z. physikal. Ch.* [B] **33**, 459 (1936).

gène. Ils admettent comme réaction photochimique primaire la dissociation de la molécule d'oxygène en 2 atomes¹⁾.

Enfin, *Groth*²⁾, dans une revue récente sur la photochimie dans l'ultra-violet lointain (Région de *Schumann*), signale que la quantité d'ozone produite au rendement quantique 2 (pratiquement indépendante de la longueur d'onde) est utilisée commodément pour mesurer l'intensité des radiations³⁾.

D'après ces données, on voit que l'on n'est pas complètement au clair sur la longueur d'ondes des radiations ultra-violettes susceptibles de former de l'ozone et sur l'influence exercée par la pression dans cette formation. C'est en vue de recueillir quelques données sur cette question que nous avons entrepris des recherches dont les résultats seront donnés plus loin. Il importait notamment de faire, sur l'oxygène à la pression ordinaire, des essais avec des radiations appartenant à la même région spectrale explorée par *Warburg* pour l'oxygène comprimé.

Comme on le verra d'après les comparaisons faites entre nos observations en lumière non interrompue filtrée ou non filtrée, l'ozone se produit dans la région de 1800 à 2300 Å, à la pression ordinaire. Au-dessus, l'ozone ne se forme en quantité appréciable, sous l'effet de la lumière ultra-violette non interrompue, que dans l'oxygène comprimé. L'emploi nécessaire de la pression milite en faveur du mécanisme proposé par *Wulf*, selon lequel ce sont les molécules polymérisées d'oxygène qui sont décomposées par les radiations fournissant l'ozone.

D'autre part, l'influence défavorable exercée dans cette région spectrale par une compression suffisamment élevée de l'oxygène s'explique, comme les améliorations obtenues en utilisant une lumière ultra-violette intermittente, par le fait que les processus de décomposition de l'ozone se trouvent accélérés, plus fortement que les processus de formation, par les accroissements de la pression au-dessus d'une certaine valeur de celle-ci.

Partie expérimentale.

Nous avons eu recours, pour la production de radiations ultra-violettes, à la lampe à vapeur de mercure avec parois de quartz. Il est bien connu que cette lampe donne lieu à la formation de l'ozone, surtout lors de l'allumage, lorsqu'elle est encore froide. Ainsi cer-

¹⁾ Dans un travail antérieur (*Z. physikal. Ch.* **107**, 436 (1923), *Eucken* avait admis comme réaction primaire une activation de la molécule O₂. Dans le mémoire de 1936, les auteurs renoncent à ce mécanisme en considérant que l'énergie de dissociation de O₂ trouvée depuis (117,3 Cal.) est beaucoup plus faible que celle admise auparavant; mais ils ne font pas mention d'une activation de l'un des deux atomes issus de la dissociation.

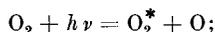
²⁾ *Z. El. Ch.* **45**, 262 (1939).

³⁾ Dans l'ultra-violet lointain, la source lumineuse la plus pratique est la lampe à xénon, qui donne deux fortes raies de résonance à 1470 et 1295 Å.

taines des radiations qu'elle émet sont efficaces; il était donc intéressant de préciser à quelle région du spectre elles appartiennent. Ci-après les longueurs d'ondes des raies de l'ultra-violet lointain et moyen de l'arc au mercure, telles qu'elles figurent dans les tables, avec leurs intensités relatives entre parenthèses.

1849 (10), 1942 (10), 2224 (4), 2378,3 (3), 2399,4 (3), 2482,7 (3), 2534,8 (4), 2536 (10), 2652 (5), 2598,9 (3), 2752,8 (4), 2803,5 (4), 2893,6 (5), 2957,3 (5).

Comme déjà à 1800 Å le quartz à épaisseur usuelle absorbe très fortement¹⁾, seules les radiations de longueur d'onde supérieures passent à une intensité pas trop affaiblie au travers des parois de quartz de la lampe et des tubes de quartz contenant l'oxygène. Ainsi la lampe ne fournit pas de radiations dans la région 1750 Å et au-dessous appartenant à la bande d'absorption continue de l'O₂, qui répond à la dissociation:



l'ozone produit ne peut donc résulter de cette réaction initiale. Nous reviendrons plus loin sur l'autre mécanisme qui peut être envisagé.

Pour sélectionner différentes régions du spectre, nous avons eu recours à des plaques filtrantes interposées entre la lampe à mercure et le tube renfermant l'oxygène à soumettre à l'action de la radiation. Ces plaques²⁾ présentent les caractéristiques suivantes: L'une, WG8, arrête en deçà de 2200 Å, à peu près la totalité de l'énergie rayonnante qu'elle reçoit. Elle est donc transparente pour une bonne partie de l'U.-V. moyen. L'autre, WG7, transmet jusqu'à 2540 Å seulement le 8% de l'énergie rayonnante; ainsi, une forte fraction de l'U.-V. moyen est absorbée.

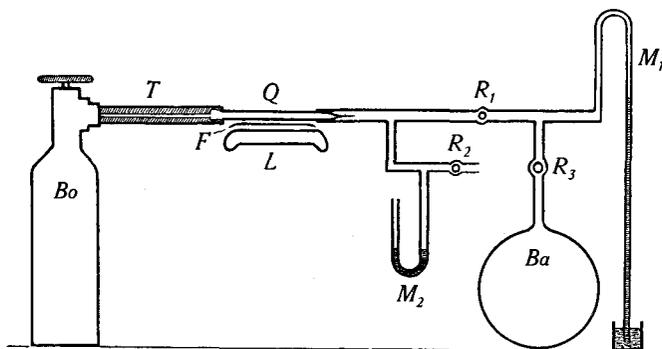


Fig. 1.

Le dispositif employé pour les déterminations portant sur l'oxygène comprimé est représenté par la figure 1. B₀ est un cylindre contenant l'oxygène comprimé à une pression mesurée au manomètre avant l'expérience. La valve du cylindre étant ouverte complètement, l'oxygène est admis à cette même pression dans le tube de quartz Q (diam. extérieur 12—13 mm., épaisseur 1 mm., longueur irradiée 15 cm.) luté dans une pièce de laiton T vissée sur l'orifice du cylindre. L'autre extrémité du tube est étirée en un capillaire extrêmement fin opposant au passage des gaz une résistance telle que,

¹⁾ Scheibe, Z. physikal. Ch. [B] 5, 355 (1929).

²⁾ Elles ont été fournies par la Maison Schott et Gen. à Iéna.

à la pression la plus forte utilisée, le débit ne dépasse pas 5 litres/heure environ. La lampe à mercure *L* est placée en face du tube et séparée de lui par la plaque filtrante *F* s'il s'agit de filtrer les radiations.

Dans les premiers essais, l'oxygène, après avoir été irradié, circulait dans un barboteur contenant la solution d'iode de potassium. Mais lorsque, comme c'est le cas ici, l'ozone est en très petite quantité, c'est-à-dire à des concentrations minimales dans l'oxygène, la fraction de l'iode libéré, qui est entraînée par le courant gazeux, n'est plus négligeable, ce qui occasionne des pertes¹⁾. Pour les éviter, dans les essais ultérieurs, tout le gaz sortant du tube est dirigé dans un grand ballon calibré *Ba* de 5 litres environ, préalablement évacué. La manœuvre des robinets $R_1 R_2$ permet d'obtenir une admission régulière du gaz dans le ballon, car elle est contrôlée par l'accroissement de la pression mesurée au manomètre M_1 . La pression avant le robinet est toujours maintenue aux environs de la pression atmosphérique, contrôlée au manomètre M_2 . Ainsi, la totalité de l'ozone arrive dans le ballon dans lequel il est mis en contact avec une solution d'iode de potassium. En agitant le ballon suffisamment longtemps, l'ozone réagissant sur la solution libère la quantité d'iode correspondante. Celle-ci est titrée, après acidulation de la solution d'iode de potassium, au moyen d'une solution 0,01-n. de thiosulfate en présence d'amidon.

En opérant de cette façon, on connaît la quantité d'ozone formée à une pression donnée d'oxygène dans le tube où le gaz est soumis à l'action des radiations. La masse de l'oxygène irradié est donnée par le volume gazeux arrivé dans le ballon. Si l'on part de pressions variées de l'oxygène dans le cylindre et que l'on s'arrange à ce que la durée de circulation dans le tube soit la même, les temps d'irradiation d'une même masse d'oxygène seront identiques et l'on pourra se rendre compte de l'influence exercée par la pression. A cet effet, comme il est difficile de faire varier dans les limites voulues le débit du gaz se détendant au travers du tube étiré en capillaire très fin, nous avons pris comme valeurs de comparaison des mesures faites sur l'oxygène à la pression atmosphérique. L'oxygène provient alors d'un gazomètre gradué; il est desséché par passage dans une solution d'acide sulfurique; il traverse ensuite un anémomètre et circule dans le tube de quartz, qui se termine alors par un orifice non capillaire. Le gaz se rend enfin, comme dans les essais sous pression, dans le grand ballon où il est analysé quant à sa teneur en ozone. On peut ainsi facilement faire varier à son gré le débit, c'est-à-dire la durée à laquelle la masse d'oxygène reçue dans le ballon est soumise à des radiations. Les comparaisons seront faites alors entre les essais à pression ordinaire et à pression élevée, à égalité de durée d'irradiation.

En vue d'examiner dans quelle mesure les processus de destruction de l'ozone interviennent dans les résultats constatés, nous avons fait quelques essais en faisant agir la lumière d'une manière intermittente. L'intermittence a été réalisée par le va-et-vient d'un volet se déplaçant entre la lampe et le tube de quartz. Par le réglage de la vitesse du moteur actionnant le volet, les interruptions et rétablissements de la lumière ont été produits à la cadence de 40 à 50 par minute, le volet étant disposé de telle façon que la durée d'irradiation soit réduite de moitié par rapport à l'irradiation continue. Si l'éclairement intermittent donne, à durée égale, une quantité d'ozone plus forte, on en conclura que de l'ozone a été soustrait à la destruction durant la phase d'obscurcissement.

RÉSULTATS DES ESSAIS.

Une première série d'essais préliminaires a été faite en utilisant un monochromateur pour sélectionner les radiations différentes de régions spectrales. Mais la diminution de l'intensité de la lumière a été telle que les quantités d'ozone produites ne pouvaient pas être analysées avec exactitude. C'est pourquoi nous nous sommes servis, dans les essais définitifs, de la lampe à vapeur de mercure et des plaques filtrantes.

¹⁾ *E. Briner et H. Paillard, Helv. 18, 234 (1935).*

Dans d'autres essais préalables, nous avons fait circuler l'oxygène, après son irradiation dans un cylindre de quartz, dans la solution d'iodure de potassium. Les quantités d'ozone produites sont appréciables et dosables lorsqu'on opère sans plaque filtrante; en interposant le filtre WG 8, la solution d'iodure amidonnée ne bleuit que légèrement, tandis qu'aucun effet positif n'a été enregistré en filtrant avec WG 7. Pour éviter les pertes d'iode par entraînement dans le barbotage et pour obtenir des résultats précis, nous avons procédé, pour tous les essais dont les résultats sont transcrits ci-dessous, selon la méthode décrite plus haut.

Dans la première série de mesures, nous avons étudié l'oxygène à la pression ordinaire en variant le débit. Comme le faisait d'ailleurs prévoir le principe de photochimie, d'après lequel l'effet chimique est proportionnel à l'énergie rayonnante dépensée, il a été reconnu que les quantités d'ozone formées augmentent avec la durée. Ainsi, on a trouvé, par la titration de l'ozone recueilli dans le ballon, les chiffres suivants:

Débit	Durée	Nombre de cm ³ 0,01-n. thiosulfate
2,5 l/h.	100 min.	2,4
4 „	68 „	1,79
17 „	18 „	0,56

Le tableau suivant renferme les principaux résultats que nous avons enregistrés et qui sont groupés de manière à faire apparaître l'influence des facteurs étudiés, soit la filtration de la lumière, la pression de l'oxygène et l'intermittence de la lumière.

Tableau.

N ^o	Inter- ruption	Filtra- tion	Pression atm.	Débit en l/h.	Nombre de cm ³ 0,01-n. thiosulfate
1	—	—	1 atm.	4	1,79
2	—	—	58 „	4,6	1,91
3	—	WG8	Pr. atm.	4,3	faible réac. colorim.
4	—	WG7	„	4,3	0
5	—	WG7	„	2	0
6	—	WG8	58 atm.	4,4	1,6
7	—	WG7	55 „	4	0,8
8	—	WG7	pr. atm.	2	0
9	—	—	„	4,5	2,25
10	+ ¹⁾	WG8	57 atm.	4,1	3,3
11	+ ¹⁾	WG7	58 „	4	1,05
12	+ ¹⁾	WG7	pr. atm.	4	0,3

¹⁾ Rappelons que du fait de l'intermittence la durée d'irradiation est deux fois plus faible.

Discussion des résultats.

A la pression ordinaire, seules les radiations non filtrées de la lumière émise par la lampe à mercure en marche continue donnent de l'ozone en quantités dosables (essai 1). En interposant le filtre WG 8, qui ne laisse passer que peu de lumière en deçà de 2200 Å, on n'obtient que des traces d'ozone (3); avec le filtre WG 7, qui ne transmet que le 8% de la lumière jusqu'à 2540 Å, la réaction de l'ozone a été nulle (4 et 5).

La compression de l'oxygène pour la lumière non filtrée s'est manifestée par une légère amélioration (comparer essais 1 et 2), mais l'effet de la compression devient déterminant de la formation de l'ozone pour la lumière filtrée. Avec les filtres WG 8 et WG 7, pour l'oxygène comprimé, on obtient des quantités notables d'ozone (essais 6 et 7). Naturellement, toutes autres conditions égales, les essais avec filtration par WG 8 donnent davantage d'ozone que ceux avec WG 7.

L'effet favorable d'interruptions de la lumière apparaît dans la comparaison des essais sur l'oxygène comprimé dans ce sens que les quantités d'ozone sont toujours plus grandes (10 et 11). L'amélioration résultant de l'intermittence de la lumière se produit aussi à la pression ordinaire, comme on s'en rend compte par l'essai 9. L'action de la lumière intermittente est telle qu'il se produit un peu d'ozone à la pression ordinaire, même en lumière filtrée par WG 7 (essai 12).

Remarques générales.

Les résultats obtenus conduisent à répartir, pour les conditions de nos opérations, l'action des radiations ultra-violettes selon trois régions spectrales.

En dessous de 1800 Å, les parois de la lampe et du tube de quartz renfermant l'oxygène arrêtent pour ainsi dire toutes les radiations. Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, dans cette région de l'ultra-violet lointain, l'ozone se produit par la dissociation de la molécule d'oxygène en un atome normal et un atome excité.

Région de 1800 Å à 2200—2300 Å; ce sont les radiations émises par la lampe (raie 1849 Å, 1942 Å, 2240 Å), qui produisent l'ozone, car, au-dessus de 2300 Å, à la pression ordinaire et en marche continue de la lampe, l'ozone ne se forme pas en quantité appréciable comme en témoignent les essais avec filtration de la lumière.

Dans la région de 1800 Å à 2200—2300 Å, la formation d'ozone bénéficie sans doute du fait que l'absorption de la lumière par l'ozone

passe par un minimum¹). Dans cette région, les radiations ultra-violettes seraient assez riches en énergie pour dissocier la molécule d'oxygène en atomes normaux. Mais la bande d'absorption discontinue de la molécule d'oxygène porte à admettre qu'il ne se produit pas de dissociation de cette molécule. L'ozone doit se former alors par activation de la molécule d'oxygène (mécanisme de *Riesenfeld*) ou par le processus de décomposition des molécules polymérisées qui existent en petites proportions dans l'oxygène à la pression ordinaire (mécanisme de *Wulf*).

Au-dessus de 2300—2400 Å, l'ozone ne se produit que dans l'oxygène comprimé. C'est donc la décomposition des molécules polymérisées (mécanisme de *Wulf*) qui doit alors jouer le rôle principal.

Dans la discussion du phénomène, il convient de ne pas oublier que la lumière qui donne naissance à l'ozone est aussi capable de le détruire. La chaleur qui accompagne l'émission de la lumière exerce aussi un effet destructeur. Ainsi, les quantités d'ozone que l'on constate sont une résultante des actions productrices et destructrices. L'influence destructrice a été mise en évidence dans nos essais par l'effet favorable exercé par l'emploi de lumière intermittente. Les conditions réalisées dans les essais de *Warburg* (lumière ultra-violette produite par étincelles jaillissant à la cadence de 23 à 60 par seconde) étaient tout particulièrement favorables à la formation de l'ozone. Ce sont les influences opposées de la destruction et de la formation de l'ozone qui expliquent le fait constaté par *Warburg* que la production d'ozone est moins forte aux pressions élevées qu'aux pressions modérés, les processus de destruction s'accroissant davantage aux fortes pressions²).

En d'autres termes, il existe une pression optimum dont la valeur doit dépendre beaucoup des conditions expérimentales.

RÉSUMÉ.

On a étudié la production de l'ozone, au moyen de la lampe à vapeur de mercure à parois de quartz, en se servant d'un dispositif expérimental permettant d'examiner l'action des facteurs: pression de l'oxygène, filtration et intermittence de la lumière.

Il a été reconnu que, dans l'oxygène à la pression ordinaire et la lampe fonctionnant en marche continue, les radiations, sortant de la lampe et pénétrant dans le tube de quartz, qui sont efficaces

¹) A 2550 Å l'absorption est maximum ($\alpha = 145$), elle tombe à $\alpha = 12,3$ à 2137 Å et à $\alpha = 7,8$ à 2000 Å (Travaux de *Fabry* et *Buisson*, *J. phys.* **3**, 196 (1913) et de *Läuchli* *Z. Physik* **53**, 92 (1929).)

²) Dans le mécanisme de la décomposition photochimique de l'ozone proposé par *Schumacher* et *Beretta* (*Z. physikal. Ch.* [B] **17**, 417 (1932)) la molécule d'oxygène activée intervient dans la chaîne de réactions envisagée; or les processus de désactivation sont favorisés par l'accroissement de pression.

pour la formation de l'ozone appartiennent à la région spectrale 1800 à 2300 Å. Au-dessus, l'ozone ne prend naissance que si l'oxygène est comprimé.

En rendant la lumière intermittente on améliore le rendement de production de l'ozone, ce qui met en évidence l'intervention des processus photochimiques de destruction de l'ozone.

L'influence de la pression milite en faveur du mécanisme proposé par *Wulf* selon lequel les molécules polymérisées d'oxygène, dont la proportion augmente avec la pression, sont primairement décomposées par les radiations. Cependant la participation des processus photochimiques de destruction de l'ozone permet d'interpréter l'existence d'une pression optimum qui doit dépendre des conditions expérimentales.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève. Octobre 1940.

166. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.

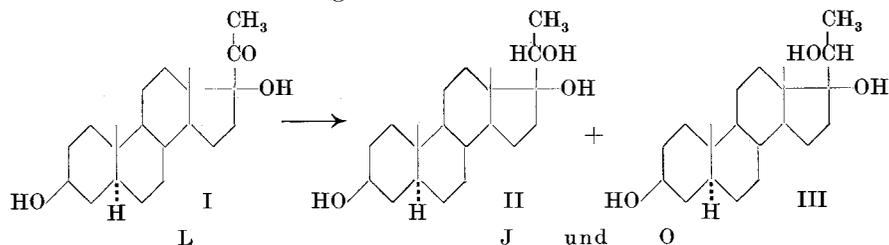
43. Mitteilung¹⁾.

Das vierte isomere Allo-pregnan-triol-(3 β , 17, 20)

von D. A. Prins und T. Reichstein.

(2. XI. 40.)

Für die aus Nebennieren isolierten Substanzen K, P und S ist früher bewiesen worden^{2) 3)}, dass sie in 17-Stellung β -Konfiguration besitzen. Es wurde damals schon die Vermutung ausgesprochen, dass auch die Substanzen L, J und O dieselbe Konfiguration in 17-Stellung aufweisen. Dass diese drei untereinander in 17-Stellung räumlich die gleiche Anordnung besitzen, wurde früher durch Hydrierung von L (I) bewiesen⁴⁾, wobei ein Gemisch von J (II) und O (III) entstand. J und O unterscheiden sich somit nur durch die räumliche Anordnung am C-Atom Nr. 20.



¹⁾ 42. Mitteilung, vgl. *T. Reichstein, J. von Euw, Helv. 23, 1258 (1940).*

²⁾ *M. Steiger, T. Reichstein, Helv. 21, 546 (1938); T. Reichstein, K. Gützi, Helv. 21, 1185 (1938).* ³⁾ *T. Reichstein, C. Meystre, J. von Euw, Helv. 22, 1107 (1939).*

⁴⁾ *T. Reichstein, K. Gützi, Helv. 21, 1497 (1938).*