

### 132. Note sur la production de l'ozone par réaction du fluor avec l'eau ou avec les solutions aqueuses

par E. Briner et R. Tolun.

(25 III 48)

A propos de la production d'ozone par réaction du fluor sur l'eau, on cite souvent des essais, déjà anciens, dus à *Moissan*<sup>1)</sup>, dont les importants travaux sur le fluor sont devenus pour ainsi dire classiques. Depuis, divers résultats, notamment la découverte du fluorure d'oxygène  $F_2O$  par *Lebeau* et *Damiens*<sup>2)</sup>, ont suscité de nouvelles recherches; celles-ci ayant conduit leurs auteurs à des conclusions divergentes, nous avons jugé utile de reprendre l'étude du sujet en ayant recours à des moyens d'investigation qui diffèrent quelque peu de ceux employés auparavant.

En faisant agir du fluor en excès sur l'eau, *Moissan* indique, pour le gaz produit, une teneur en ozone de 14,4% en volume, ce qui, pour l'ozone, représente une concentration extrêmement élevée.

Plus tard, *Fichter* et *Humpert*<sup>3)</sup> et *Fichter* et *Bladergroen*<sup>4)</sup>, mettant en présence le fluor et l'eau refroidie à 0°, constatent dans l'eau la formation de peroxyde d'hydrogène et remarquent que l'odeur d'ozone ne se manifeste qu'après un certain temps.

Mais, l'aspect du problème s'est complètement modifié à la suite de la découverte du fluorure d'oxygène par *Lebeau* et *Damiens*<sup>2)</sup> qui reconnaissent l'existence de ce composé dans le gaz anodique de leur électrolyseur générateur de fluor, lorsque l'électrolyte ( $F_4KH_3$  fondu) contient un peu d'eau. En effet, certains des réactifs utilisés pour détecter et doser l'ozone, notamment l'iodeure de potassium, sont également sensibles à l'action du fluorure d'oxygène. Ainsi, si la réaction du fluor sur l'eau donne du fluorure d'oxygène, les résultats du dosage de  $O_3$  par la solution de IK sont erronés. D'autre part, l'odeur particulière de  $F_2O$  étant également très forte, on ne peut pas, dans un mélange contenant ce corps, tirer des conclusions bien certaines quant aux proportions d'ozone présentes, en se basant uniquement sur l'odeur<sup>5)</sup>.

Peu après les recherches de *Lebeau* et *Damiens*, *Ruff*<sup>6)</sup> et son collaborateur *Menzel*<sup>7)</sup> mentionnent l'existence de  $O_3$  à côté de celle de  $F_2O$  dans la réaction du fluor sur l'eau ou sur les solutions de NaOH.

Enfin *Cady*<sup>8)</sup>, dont le mémoire est le dernier paru sur la question, à notre connaissance, répétant les essais de *Moissan* en traitant l'eau refroidie à 0° par un excès de fluor,

<sup>1)</sup> *Moissan*, Le fluor et ses composés, p. 122, 129 (Paris 1900); Ann. Chim. Phys. [6] **24**, 238 (1891); C. r. **129**, 570 (1899); ibid. **188**, 1253 (1929) et *Damiens*, Bl. [5] **3**, (1936).

<sup>2)</sup> C. r. **185**, 652 (1927).

<sup>3)</sup> Helv. **9**, 468 (1926).

<sup>4)</sup> Helv. **10**, 549 (1927).

<sup>5)</sup> Il convient de noter que *Moissan* (loc. cit.) d'après l'odeur qui se dégage lors de la réaction de  $F_2$  sur  $H_2O$ , avait déjà présumé que le gaz formé pouvait renfermer, à côté de  $O_3$ , une combinaison oxygénée du fluor.

<sup>6)</sup> *Ruff*, Z. angew. Ch. **41**, 1291 (1928).

<sup>7)</sup> *Ruff* et *Menzel*, Z. anorg. Ch. **198**, 39 (1931).

<sup>8)</sup> *Cady*, Am. Soc. **57**, 246 (1935).

ne peut déceler l'ozone dans le gaz dégagé et conclut que la production de ce corps dans cette réaction a été fortement surestimée.

Dans notre étude expérimentale du sujet<sup>1)</sup>, nous avons soumis le gaz, issu de la réaction du fluor sur l'eau ou sur des solutions aqueuses, à des condensations fractionnées, en fractionnant ensuite les condensats eux-mêmes par évaporation.

De plus, comme moyen de détection, et aussi de dosage approximatif de l'ozone, nous avons eu recours à la détermination des spectres d'absorption, dans l'ultra-violet, des gaz dégagés, la bande ultra-violette d'absorption de l'ozone étant tout à fait caractéristique. Il était d'autant plus indiqué de se servir de ce procédé, dans le cas particulier, que le fluor et le fluorure d'oxygène, qui peuvent se trouver, à côté de l'oxygène, dans le mélange gazeux à étudier, absorbent les radiations ultra-violettes avec une intensité beaucoup plus faible que l'ozone et même d'une façon pour ainsi dire négligeable si l'on considère la région moyenne de l'ultra-violet: à 2500 Å, le coefficient d'extinction moléculaire de  $O_3$  est 150, celui de  $F_2O$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$  et celui de  $F_2$   $1,5 \cdot 10^{-1}$ .

Par des étalonnages appropriés, nous avons pu nous convaincre que la méthode spectrographique, appliquée dans les conditions de nos expériences, était assez sensible pour mettre en évidence l'ozone jusqu'à des teneurs de 2/10000 en volume. Pour l'analyse de  $O_3$  et de  $F_2O$  en présence l'un de l'autre, nous avons fait appel aussi à des procédés analytiques purement chimiques (emploi de IK et titrage de l'iode et de l'ion  $F^-$ ).

Or, en utilisant ces divers procédés analytiques, nous n'avons pas pu constater la présence de l'ozone dans le gaz dégagé par la réaction du fluor sur l'eau refroidie à 0°; nous en avons déduit que l'ozone, s'il s'en est formé, doit se trouver en proportion très faible dans ce gaz, lequel est formé d'après nos analyses, d'oxygène contenant un peu de  $F_2O$ .

Au sujet de l'interprétation des faits, il y a lieu de rappeler que l'ozone est extrêmement sensible à l'action de la chaleur, sa vitesse de destruction s'accroissant fortement par élévation de la température. Or, comme précisément la réaction du fluor sur l'eau est particulièrement exothermique (83 cal.k par mol.gr. de  $H_2O$  décomposée)<sup>2)</sup> on peut penser qu'une bonne partie, si ce n'est la totalité, de l'ozone formé, est détruite par la chaleur dégagée, lors, et au lieu même des contacts de  $F_2$  et de  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Pour toute la partie expérimentale, nous renvoyons à la thèse de *R. Tolun* (Genève 1947) où l'on trouvera des descriptions détaillées (avec figures) de l'appareillage, des méthodes d'analyse et des opérations.

<sup>2)</sup> Il est à noter que la décomposition d'une mol. gr. de  $H_2O$  par le potassium ne dégage que 47 cal. k.

Cette considération conduit à chercher à ralentir la réaction de décomposition de l'ozone par un refroidissement aussi énergique que possible; c'est d'ailleurs la raison pour laquelle un abaissement de température marqué améliore fortement le rendement de production de l'ozone par l'un ou l'autre des procédés généralement utilisés: effluve électrique<sup>1)</sup> ou électrolyse<sup>2)</sup>.

Mais, comme l'abaissement de température est limité à 0° pour l'eau pure à l'état liquide, et que la réaction du fluor avec de la glace surrefroidie ne s'est pas montrée efficace<sup>3)</sup>, nous avons opéré sur des solutions aqueuses en mettant à profit la possibilité de les refroidir, sans risque de congélation, jusqu'au voisinage de leur température eutectique, si on les utilise à leur concentration eutectique<sup>4)</sup>.

C'est ainsi qu'en faisant réagir du fluor sur une solution de potasse caustique à la concentration eutectique (31%) — ce qui nous a permis d'abaisser la température de l'opération jusqu'à -55° (température eutectique -65°) — nous avons eu la satisfaction de reconnaître, dans le gaz dégagé, la présence indubitable de l'ozone; en effet, dans le spectre d'absorption ultra-violet de ce gaz sont apparues les bandes d'absorption caractéristiques de O<sub>3</sub>; par l'appréciation de l'intensité de l'absorption<sup>5)</sup> et par l'analyse chimique, il a pu être établi que la concentration de O<sub>3</sub> dans le gaz était de l'ordre de 1%. De plus, en faisant circuler le gaz dans un tube immergé dans l'oxygène liquide (-183°), de l'ozone s'est condensé sous forme d'un liquide bleu indigo qui est la coloration bien connue de l'ozone liquide; alors qu'en opérant de même sur le gaz issu de la réaction de F<sub>2</sub> sur H<sub>2</sub>O à 0°, aucune condensation de O<sub>3</sub> liquide ne s'est manifestée.

Mais l'interprétation de la production de l'ozone, dans les conditions expérimentales où nous l'avons constatée, comporte quelques complications, car, cette production ne peut être attribuée, sans autre, à la réaction du fluor sur l'eau de la solution de potasse caustique.

À ces basses températures, il se forme en effet un produit jaune-brun que *Fichter* et *Bladergroen* avaient déjà observé dans le travail cité plus haut<sup>6)</sup>, en faisant passer le gaz F<sub>2</sub> dans une solution 10-n.

1) *E. Briner* et *B. Susz*, *Helv.* **13**, 678 (1930).

2) *Briner* et *Yalda*, *Helv.* **24**, 1328 (1941).

3) *Cady*, loc. cit.

4) C'est à cet artifice que l'on a eu recours pour atténuer la destruction thermique de l'ozone lors de la production de ce corps par électrolyse; *Briner*, *Haefeli* et *Paillard* *Helv.* **20**, 1510 (1937) et *Briner* et *Yalda*, loc. cit.

5) Au sujet de la comparaison des spectrogrammes d'absorption ultra-violette, obtenue dans ces recherches, voir la figure reproduisant ces spectrogrammes et leurs commentaires, dans *R. Tolun*, Thèse Genève 1947, et *E. Briner*, *Bl.* **1948**, 7.

6) *Fichter* et *Bladergroen*, loc. cit.

de KOH refroidie à  $-20^{\circ}$ ; ces auteurs ont considéré, à juste titre, ce corps comme identique à l'«ozonate de potassium» obtenu, il y a longtemps déjà, par *Baeyer* et *Villiger*<sup>1)</sup>, en mettant en présence l'ozone et la potasse caustique solide, ou en solution aqueuse très concentrée. Ce même corps prend également naissance, comme l'ont constaté plusieurs expérimentateurs<sup>2)</sup>, à l'anode dans l'électrolyse de solutions concentrées et refroidies de KOH.

La question qui se pose alors — elle est directement en rapport avec le sujet de notre étude — est de savoir si cet «ozonate» joue un rôle prédominant dans la production de l'ozone telle que nous l'avons reconnue. Il y a lieu de remarquer ici que le terme «ozonate» prête à l'équivoque; car il ne désigne pas, à proprement parler un composé à partir duquel on peut régénérer l'ozone; ce dernier ne se retrouvant plus, même sous forme de traces, lors de la décomposition du corps rouge-brun par élévation de température<sup>3)</sup>. Ainsi l'hypothèse la plus plausible consisterait à admettre que l'ozonate s'est formé à partir de l'ozone (selon le procédé même employé par *Baeyer* et *Villiger*), l'ozone, lui, étant engendré par l'oxygène actif produit, soit par l'électrolyse<sup>4)</sup>, soit par action du fluor sur l'eau. Dans cette idée, l'ozone, dont nous avons constaté la présence, constituerait une partie de l'ozone formé, celle qui n'a pas été absorbée sous forme d'ozonate.

Mais une action particulière à la potasse caustique ne peut être complètement exclue; car en faisant circuler le fluor dans des solutions de FH,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et  $\text{NO}_3\text{K}$  refroidies dans la mesure où le permet leur température eutectique, nous n'avons pu déceler de l'ozone dans le gaz dégagé. Il est vrai que pour les solutions de FH et de  $\text{NO}_3\text{K}$ , nous n'avons pu opérer à des températures aussi basses qu'avec celles de potasse caustique; d'autre part, si pour les solutions de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  les températures atteintes ont été suffisamment basses, il se peut que la réactivité sur le fluor de l'eau associée à  $\text{SO}_4\text{H}_2$  soit considérablement réduite.

Au sujet de la présence du fluorure d'oxygène dans le gaz résultant de l'action du fluor sur l'eau, nous l'avons constatée en opérant

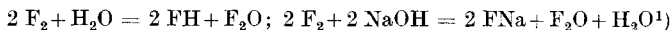
<sup>1)</sup> *Baeyer* et *Villiger*, B. **35**, 3038 (1902).

<sup>2)</sup> Notamment *Riesenfeld* et *Reinhold* [B. **42**, 2980 (1909)]; *Le Blanc* et *Zellmann* [B. **45**, 2201 (1912)]; *Briner*, *Haefeli* et *Paillard*, loc. cit.

<sup>3)</sup> *Briner*, *Haefeli* et *Paillard*, loc. cit.

<sup>4)</sup> Au sujet de la production de l'ozone par ce moyen, rappelons qu'elle a été constatée en utilisant toute une série d'électrolytes en solution aqueuse suffisamment refroidie, soit des acides  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{ClO}_4\text{H}$  (*Briner*, *Haefeli*, *Paillard*, loc. cit.); FH, *Briner* et *Tolun* [Helv. **31**, 172 (1948)], soit des alcalis KOH, NaOH (*Briner*, *Haefeli*, *Paillard*, loc. cit.); de cela on a pu en conclure que l'ozone était dû, dans toutes ces électrolyses, à l'oxygène actif libéré par la décharge des ions  $\text{OH}^-$  qui sont communs à toutes les solutions aqueuses. Mais les rendements obtenus sont en général beaucoup plus faibles dans l'électrolyse des solutions de soude et de potasse caustique, en raison de l'action destructrice bien connue des alcalis sur  $\text{O}_3$ .

soit avec du fluor provenant directement de l'électrolyseur, soit avec du fluor dégagé par vaporisation de ce corps préalablement liquifié. Les équations représentant la formation de  $F_2O$ , par action de  $F_2$  sur  $H_2O$  ou sur  $NaOH$ , sont les suivantes:



Mentionnons encore qu'en nous servant de l'examen des spectres ultra-violet, nous avons pu apprécier la vitesse, relativement grande à la température ordinaire, de destruction de l'ozone par le fluor, alors que le fluorure d'oxygène, même à des concentrations assez élevées (25 %) est sans action sur l'ozone.

#### RÉSUMÉ.

Selon des essais déjà anciens, dus à *Moissan*, le fluor attaque l'eau en donnant des mélanges d'oxygène et d'ozone, ce dernier à des concentrations relativement élevées (14 %).

Ce résultat ayant été remis en question par la découverte (*Lebeau* et *Damiens*) du fluorure d'oxygène ( $F_2O$ ) (car ce dernier corps est sensible également aux réactifs utilisés pour déceler et doser l'ozone), nous avons repris l'étude du problème en ayant recours à de nouveaux moyens d'investigation; nous avons notamment fait appel à l'examen des bandes ultra-violettes d'absorption qui distinguent d'une façon extrêmement nette l'ozone du fluorure d'oxygène et du fluor.

N'ayant pu reconnaître la présence de  $O_3$ , à la sensibilité près des mesures (2/10000 en volume de  $O_3$ ), dans le gaz dégagé par la réaction de  $F_2$  sur  $H_2O$ , nous avons attribué l'absence d'ozone à la destruction de ce corps par la chaleur, très considérable, dégagée par la réaction. Dans cette idée nous avons opéré sur des solutions aqueuses dont il a été possible d'abaisser la température notablement en dessous de  $0^\circ$ , sans risquer la congélation.

Nous avons pu ainsi constater la production d'ozone à des concentrations de l'ordre de 1 % dans le gaz dégagé en faisant circuler du fluor dans une solution de potasse refroidie jusqu'à  $-55^\circ$ ; il a même été possible d'obtenir un peu de cet ozone à l'état liquide. Une interprétation a été proposée pour la formation de l'ozone dans ces conditions expérimentales.

Du fluorure d'oxygène a été constaté et dosé dans le gaz dégagé par réaction du fluor sur l'eau et sur les solutions alcalines.

Laboratoires de Chimie Technique, Théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

---

<sup>1)</sup> C'est en faisant réagir du fluor sur une solution de  $NaOH$  à 2% que *Lebeau* et *Damiens* ont pu obtenir du  $F_2O$  à des concentrations supérieures à 97%.