

## 235. Recherches sur la production de l'ozone par les lampes à vapeur de mercure.

### I. Études expérimentales des rendements énergétiques

par A. Münzhuber et E. Briner.

(30 IX 55)

Il est bien connu que les lampes à vapeur de mercure à parois de quartz donnent lieu à la production d'ozone; cette production est due aux radiations ultraviolettes, émises par l'arc au mercure, qui agissent sur l'oxygène de l'air. Cependant, ce mode d'obtention n'a pas fait l'objet de recherches systématiques visant à la connaissance de rendements énergétiques de production de l'ozone. On le comprend bien, car dans les conditions habituelles de fonctionnement des lampes les quantités d'ozone que l'on peut recueillir sont faibles; elles se manifestent au début lorsque la lampe est froide; puis, la lampe s'échauffant pour prendre son régime, la majeure partie de l'ozone est détruite par la chaleur. D'ailleurs, s'il s'agit de production d'ozone dans de bonnes conditions de rendement, on s'adresse surtout aux procédés basés sur l'emploi de l'effluve électrique.

Dans le cas des lampes à vapeur de mercure, on s'intéresse essentiellement aux radiations ultraviolettes qu'elles émettent, car celles-ci comportent de nombreuses applications (thérapeutique, stérilisation, etc.), la production de l'ozone constituant un phénomène purement secondaire. Malgré cela ce phénomène nous a paru mériter d'être étudié, surtout en vue de rechercher si, dans des conditions expérimentales appropriées, les rendements peuvent être améliorés, et dans quelle mesure.

D'autre part on peut être amené au contraire à rechercher les conditions expérimentales propres, soit à une diminution, soit même à une suppression de la formation de l'ozone; il existe en effet des applications des radiations ultraviolettes (machines à copier, etc.) qui sont gênées par la présence de ce gaz.

Dans le mémoire suivant il sera fait un ample usage des données recueillies dans notre travail expérimental en vue de l'étude du problème général de la production photochimique de l'ozone.

#### *I. Lampes utilisées.*

(Caractéristiques, voir tableau I.)

Une lampe à vapeur de mercure à enveloppe de quartz transparent (électrofondu) fonctionnant sur courant continu (désignation abrégée: lampe continue), mise en marche par basculage; ne renfermant aucun gaz additionnel, elle donne le spectre pur de l'arc au mercure, se détachant cependant, au-dessus de 2200 Å sur un fond continu.

Tableau I.

Type de lampe	Longueur de l'arc mm	Grandeurs électriques			Pression	Dispositif de réglage
		Tension volts	Intensité ampères	Puissance watts		
Courant continu <sup>1)</sup>	50	100	3,40	240	> 1 at	Résistance 50 ohms
Courant alternatif <sup>2)</sup>	A	120	1,95	450	> 1 at	Transformateur
	B	120	3,00	350	> 1 at	Self
	C	120	2,00	250	> 1 at	Résistance 52 ohms
	D	210	0,03	7	< 100 mm Hg	Transformateur
	F	120	0,90	28	< 100 mm Hg	Résistance 195 ohms
	G	120	0,35	15	< 100 mm Hg	Résistance 500 ohms

<sup>1)</sup> Dynamo, 130 volts.<sup>2)</sup> Réseau, 220 volts.

Des lampes à vapeur de mercure, type linéaire cylindrique, fonctionnant sur le courant alternatif (désignation abrégée: lampes alternatives<sup>1</sup>); l'amorçage se produit grâce à la présence d'argon sous faible pression (4 mm Hg); mais lorsque la lampe est en régime, les raies de l'argon n'apparaissent plus. Ainsi ces lampes donnent également le spectre pur de l'arc au mercure. Pour les lampes relativement puissantes, fonctionnant à des pressions supérieures à 1 at, le spectre comporte le fond continu signalé plus haut. Pour les lampes de faible puissance, fonctionnant à des pressions inférieures à 100 mg Hg, nous avons un spectre de raies sans fond continu.

Une lampe à hydrogène (type *Zeiss*) avec fenêtre en quartz (diamètre 25 mm). Elle fournit un spectre rigoureusement continu dans l'UV.; nous l'avons utilisée pour la production de l'ozone, ceci surtout parce qu'elle se prête bien à l'étude de l'absorption des radiations ultraviolettes par les diverses matières interposées, notamment des filtres. L'interposition d'une couche de gaz oxygène ou air fait apparaître sur le spectre en dessous de 2000 Å les bandes de *Schumann-Runge* bien connues de l'oxygène.

Les lampes alternatives ont toutes les mêmes dimensions: diamètre extérieur 17 mm; arc de 120 mm de longueur; épaisseur de la paroi 1 mm.

<sup>10</sup> *Examen spectrographique des lampes.* – *Spectrographe Zeiss à optique de quartz.* Nous avons utilisé les plaques photographiques *Gevaert*, *Superchrome*, *Antihalo 32°*. Avec ces plaques nous n'obtenons, p. ex. pour la lampe B, aucune raie en dessous de 2100 Å (fig. 1, p. 1981). Toutefois, en sensibilisant les plaques par badigeonnage à l'huile de vaseline, on voit apparaître nettement les raies 1970 et 2000 Å (fig. 2, p. 1981), et avec un temps de pose suffisant, on obtient également la raie 1940 Å.

La fig. 7 (p. 1982) nous montre les spectres des différentes lampes à vapeur de mercure, pris dans les mêmes conditions: distance de la lampe à la fente: 12 cm; ouverture de la fente: 3; temps de pose: 20", sauf pour la lampe D, pour laquelle ce temps est de 200". Les raies caractéristiques du mercure apparaissent toutes nettement. Au sujet de la plus intense d'entre elles, la raie dite de résonance à 2536,5 Å, notons qu'elle est inversée dans le spectre de la lampe la plus puissante A (450 W), alors qu'elle apparaît, avec toute son intensité, sur les autres lampes, y compris la lampe continue. Des détails sur certaines des raies seront mentionnées à propos des enregistrements.

*Spectrographe à réseau avec fenêtre en fluorine*<sup>2</sup>). Plaques utilisées: *Ilford*, type Q 1 pour UV. jointain. Les spectres donnés par les lampes A et B à forte puissance et fonctionnant à haute pression, n'ont pu être utilisés en raison des spectres «fantômes» qui sont apparus. Ces spectres «fantômes» sont très probablement dus – selon le Professeur *Miescher* – à la température relativement élevée à laquelle sont portées les parois de quartz (> 500° C) lorsque les lampes sont à leur régime: en effet, l'élévation de la température détermine un accroissement sensible de l'absorption, par le quartz électrofondu, des radiations ultraviolettes<sup>3</sup>).

En revanche, nous avons obtenu de bons résultats avec une lampe continue, du même type, et avec la lampe alternative à faible puissance D. Nous présentons dans les fig. 5 et 9 (p. 1981 et p. 1982) les spectres de ces deux lampes.

La fig. 5 (p. 1981) renferme les spectres obtenus avec la lampe continue à quatre temps de pose différents. On remarque spécialement sur les quatre spectrogrammes les raies 2000, 1970 et 1940 Å, suivies de la raie de résonance 1850 Å, qui apparaît très forte et dédoublée<sup>4</sup>). Les quelques raies suivantes, beaucoup plus faibles, ne peuvent

<sup>1</sup>) Une de ces lampes est représentée sur la fig. 14 (p. 1989).

<sup>2</sup>) Ces déterminations ont été faites dans le laboratoire de spectroscopie de l'Université de Bâle, avec le précieux concours du Directeur de ce Laboratoire, le Professeur *E. Miescher*, qui a bien voulu procéder lui-même aux mesures. Nous lui en exprimons notre profonde gratitude.

<sup>3</sup>) Mlle *A. Gilles*, C. r. hebdomadaire. Séances Acad. Sci. **234**, 822 (1952) (cette indication bibliographique nous a été donnée par les professeurs *Miescher* et *Wieland*).

<sup>4</sup>) En fait, il s'agit d'un groupe de raies.

entrer en ligne de compte pour nos essais concernant la production d'ozone; car outre la paroi de la lampe de quartz, les radiations doivent traverser d'autres épaisseurs de quartz, ou des épaisseurs d'air ou d'oxygène, dont l'absorption pour l'ultraviolet lointain est de plus en plus forte au fur et à mesure que les longueurs d'onde diminuent.

Quant au spectre de la lampe alternative à faible puissance D (fig. 9a, p. 1982), il met en évidence les mêmes raies avec une intensité plus faible.

Nous reviendrons plus loin sur les spectres qui ont été obtenus en intercalant des disques de quartz de différentes épaisseurs.

2° *Enregistrements des spectres au microphotomètre*<sup>1)</sup>. – *Spectrographe à optique de quartz*. Sur les enregistrements (fig. 10, p. 1983) on constate que la lampe continue, ainsi que les trois lampes alternatives A, B et C, donnent des fonds continus marqués dans l'UV. moyen, à tel point que la raie de résonance 2536,5 Å se détache peu. Le fond continu diminuant avec les longueurs d'onde décroissantes, les pointes des différentes raies de longueur d'onde inférieure à 2536,5 Å apparaissent beaucoup mieux. Pour la lampe A, la plus puissante, le fond continu, tout en diminuant, est encore marqué jusqu'à 1900 Å; cependant, les raies 2000 et 1970 Å se détachent assez nettement. Pour les lampes B et C, moins puissantes, les raies 2000 et 1970 Å sont très nettes. Ces raies sont également très nettes dans le spectre de la lampe continue, ce qui provient du fond continu plus faible. Sur cette plaque la raie 1940 Å apparaît encore très faiblement.

Pour l'enregistrement d'un spectre de la lampe B dont il a été question plus haut quant à l'influence du badigeonnage à l'huile de vaseline des plaques (spectre voir fig. 2, p. 1981; enregistrement fig. 4, p. 1981), on remarque très nettement la pointe relative à la raie 1940 Å. Nous attribuons cette constatation au fait que la lampe B, bien que moins puissante que la lampe A, a fonctionné à une intensité plus forte.

Il y a lieu de noter qu'en utilisant le spectrographe à optique de quartz et des plaques sensibilisées, nous avons constaté que tous les spectres que nous avons obtenus s'arrêtent un peu au-dessous de 1940 Å. Cette limitation doit être attribuée à l'absorption par l'optique de quartz.

*Spectrographe à réseau et à fenêtre en fluorine*. Pour les raisons indiquées plus haut, nous avons à considérer uniquement les spectres de la lampe continue E (fig. 6, p. 1981) et de la lampe alternative à faible puissance D (fig. 12, p. 1983).

Concernant la lampe continue, nous retiendrons que les intensités des raies 1940, 1970 et 2000 Å vont en décroissant, ce qui correspond à la réalité, tandis que sur le spectrogramme obtenu à l'aide du spectrographe à optique de quartz, la raie 1970 Å est moins intense que la raie 2000 Å; ce fait est dû à l'augmentation de l'absorption par l'optique de quartz pour les raies de longueur d'onde plus faible.

Quant à la raie de résonance 1850 Å, qui est particulièrement intense, le dédoublement déjà remarqué sur le spectre apparaît nettement. Pour les raisons indiquées à propos des spectrogrammes, les raies en dessous de 1850 Å ne peuvent être prises en considération pour la production de l'ozone dans les conditions de nos essais.

## II. Absorbant et filtres optiques utilisés.

1° *Absorbant optique: quartz transparent électrofondu*. Nous avons étudié l'absorption des radiations ultraviolettes par ce matériel en interposant entre la lampe et le spectrographe des disques de quartz de différentes épaisseurs.

Pour l'examen au moyen du spectrographe à optique de quartz, nous avons utilisé la lampe de forte puissance A. L'absorption commence faiblement en dessous de 2100 Å; elle croît progressivement avec l'épaisseur de quartz; c'est ainsi que les raies 2000 et 1970 Å n'apparaissent presque plus à l'épaisseur de 3 mm du quartz interposé.

<sup>1)</sup> Nous nous sommes servis d'un microphotomètre enregistreur installé à l'Institut de Physique de l'Université de Genève; nous remercions très chaleureusement M. le Professeur R. Extermann, Directeur de l'Institut, et M. Hornung de leur obligeant concours.

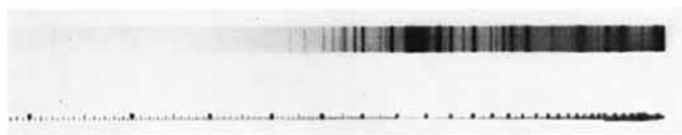


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

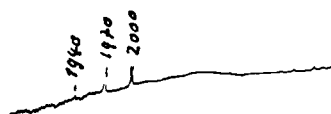


Fig. 4.

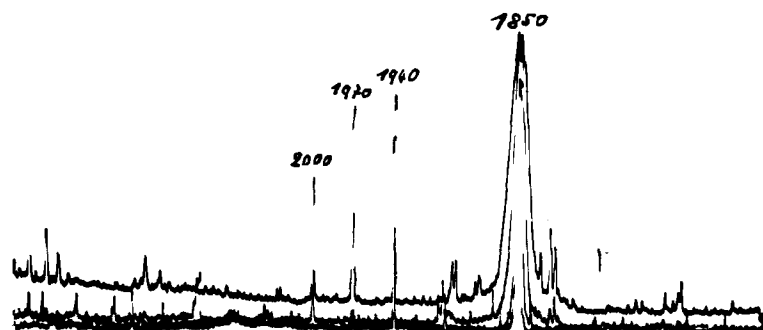
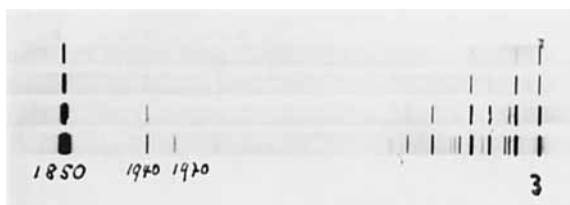


Fig. 6.

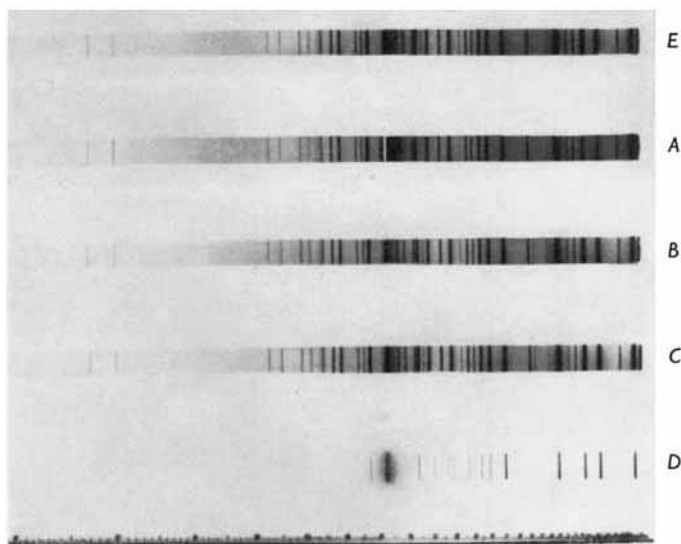


Fig. 7.

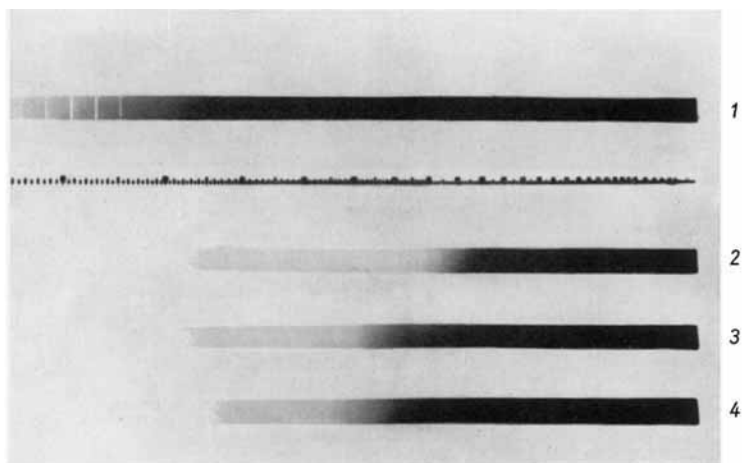


Fig. 8.



Fig. 9.

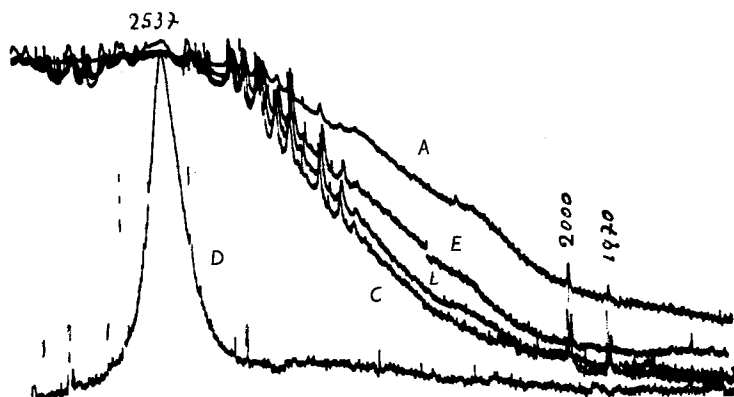


Fig. 10.

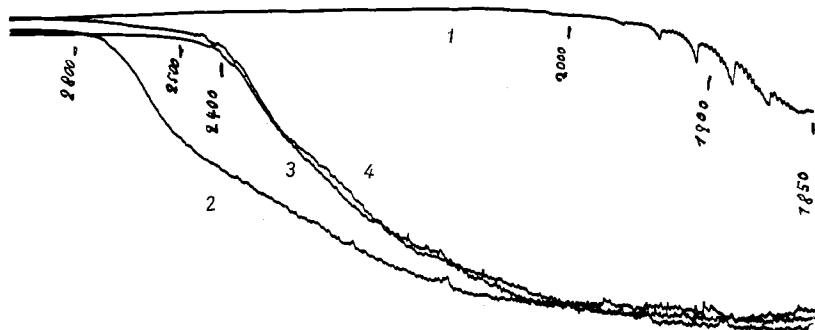


Fig. 11.

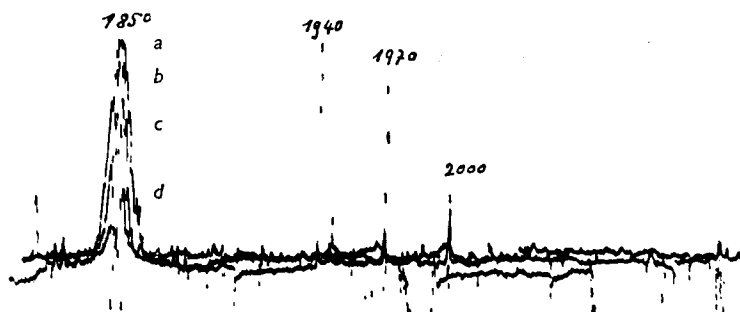


Fig. 12.

Pour la prise des spectres à l'aide du spectrographe à réseau<sup>1)</sup>, nous avons eu recours à la lampe de faible puissance D (7 W), pour les raisons déjà indiquées. Les spectres (fig. 9, p. 1982) et les enregistrements (fig. 12, 1983) obtenus, montrent que les raies en dessous de 2100 Å, soit 2000, 1970, 1940 et 1850 Å sont déjà atténuées par l'interposition de 1 mm de quartz (b), et que cette atténuation croît avec l'épaisseur de quartz. Mais, lors de l'interposition de 3 mm de quartz (d), la raie de résonance 1850 Å, malgré qu'elle soit fortement diminuée, apparaît encore plus marquée que 1940, 1970, et surtout 2000 Å, à peine perceptible.

<sup>2)</sup> *Filtres optiques*<sup>2)</sup>. Nous avons utilisé les filtres WG 7, WG 8 et WG 10, dont les filtres WG 7 et surtout WG 8 ont déjà été employés dans un travail précédent<sup>3)</sup>. Le pouvoir sélectif de tous ces filtres est loin d'être très marqué, il est néanmoins suffisant pour que l'on puisse en déduire des conclusions assez nettes (voir mémoire suivant) concernant la région du spectre ultraviolet, active pour la production d'ozone.

Données fournies par le fabricant: WG 7; sous une épaisseur de 1 mm, l'absorption commence en dessous de 3600 Å pour s'accroître très fortement ensuite, au point de réduire la transmission à 8% pour la longueur d'onde de 2540 Å, voisine de celle de la raie de résonance. L'absorption par le filtre WG 8 est très faible vers 3100 Å (transmission 98%), pour ensuite augmenter relativement peu, puisque pour la raie 2500 Å, de longueur d'onde inférieure à celle de la raie de résonance, la transmission est de 82%; à 2200 Å la transmission est encore de 59%, ce qui laisse prévoir une certaine transmission aux longueurs d'onde de 2100 à 2000 Å. Quant au filtre WG 10 la transmission passe de 90% pour 3000 Å à 80% pour 2500 Å, et accuse encore un peu plus de 50% pour 2000 Å.

Nous avons examiné l'influence des filtres dans les conditions voisines de celles de nos essais (filtres de 2 mm d'épaisseur). A cet effet nous avons pris des spectres soit avec la lampe puissante A (450 W) (spectre de raies), soit avec la lampe à hydrogène (spectre rigoureusement continu).

L'allure générale des spectres et de leur enregistrement ne correspond qu'approximativement aux données du fabricant. Des différences notables se manifestent au point de vue quantitatif; elles apparaissent particulièrement nettes dans les courbes d'enregistrement des spectres obtenus avec la lampe à hydrogène (fig. 8, p. 1982; fig. 11, p. 1983), et c'est sur ces courbes que nous baserons principalement par la suite. Elles sont représentées dans la fig. 11, p. 1983, où 1 se rapporte à la lampe seule, 2, 3 et 4 respectivement à la lampe avec interposition des filtres WG 10, 8 et 7.

La courbe 1 montre une transmission complète et continue depuis les grandes longueurs d'onde jusque vers 2100 Å. On note ensuite une diminution due à l'absorption par l'optique de quartz; cependant la transparence est encore satisfaisante puisqu'apparaissent très nettement les bandes d'absorption de *Schumann-Runge*, dues à la molécule d'oxygène et qui commencent vers 1950 Å.

L'interposition du filtre WG 7 donne lieu à une diminution de la transmission, lente jusqu'à 2800 Å, et plus rapide en dessous; dans la région de 2500 Å, voisine de la raie de résonance, la transmission est encore de 50%; l'absorption est à peu près complète en dessous de 2100 Å.

Pour le filtre WG 8 la transmission diminue à partir de 2600 Å; elle est cependant encore forte à 2500 Å: d'après le rapport des ordonnées mesurant la transmission (transmission complète = 100), la valeur relative à 2500 Å serait d'env. 92. Ensuite la transmission, bien que très affaiblie, se manifeste encore nettement jusqu'à 2100 Å, où sa valeur est de l'ordre de 15; à 2000 Å elle est très réduite. Pour le filtre WG 10 la courbe d'enregistrement se rapproche assez de celle du filtre WG 8; cependant, dans la région de 2500 Å, la transparence de WG 10 est un peu supérieure à celle du filtre WG 8; cette transmission un peu meilleure du WG 10 se manifeste aussi dans l'UV plus lointain, de 2100 à 2000 Å.

<sup>1)</sup> Il s'agit de l'appareil dont il a été question plus haut au sujet des prises des spectres.

<sup>2)</sup> Fournis par *Jenaer Glaswerk Schott & Gen.*, Jena-Mayence.

<sup>3)</sup> *E. Briner & H. Karbassi*, *Helv.* **28**, 508 (1945).



### III. Analyse de l'ozone.

Nous avons employé la méthode classique du titrage de l'iode libéré par action du gaz en question sur KI en solution aqueuse. Mais lorsqu'on opère par barbotage rapide d'ozone très dilué dans la solution, on sait qu'une partie plus ou moins grande de l'ozone n'est pas retenue<sup>1)</sup>. Cela étant, nous avons établi un coefficient de correction, en partant d'un mélange gazeux contenant l'ozone (préparé par effluviation de l'oxygène) à une concentration assez élevée pour que nos dosages soient exacts; le mélange gazeux est alors porté, par dilution, à des concentrations voisines de celles réalisées dans les essais proprement dits. La dilution voulue a été obtenue en faisant arriver dans le gaz concentré, circulant à un débit déterminé (contrôlé à l'aide d'un anémomètre), l'oxygène, circulant également à un débit déterminé anémométriquement. C'est ainsi que pour un mélange contenant de l'ozone à une concentration de  $10^{-5}$  (0,001%) — c'est celle qui se présente généralement dans nos essais où l'ozone est le plus dilué — passant à un débit de 18 l/h dans un Erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup>, contenant 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de KI à 2%, le coefficient par lequel il faut multiplier le nombre de cm<sup>3</sup> est de 1,048. La solution est légèrement acidulée pour le titrage. Suivant les quantités d'ozone à analyser, nous nous sommes servis de thiosulfate 0,1-n. ou 0,01-n.; sensibilité de la méthode: 0,03 cm<sup>3</sup> 0,01-n.

Divers expérimentateurs ont préconisé de faire barboter le mélange ozoné dans une solution de KI additionnée préalablement d'une quantité déterminée de thiosulfate, pour titrer ensuite l'excès de ce réactif par une solution d'iode. Mais nous avons reconnu que, si cette méthode est un peu plus exacte, elle présente toutefois l'inconvénient que les solutions d'iode sont peu stables.

Pour l'analyse d'un ozone très dilué, p. ex. à la dilution de l'ordre de  $10^{-8}$ , dans laquelle il se trouve dans l'air, des expérimentateurs, notamment *Regener*<sup>2)</sup>, ont mis en contact le gaz ozoné avec la solution de KI, non pas par un barbotage, mais par passage — «léchage» —, dans des conditions déterminées, sur la solution. Mais ce procédé, dont la mise en œuvre est très délicate, ne nous a pas donné des résultats satisfaisants aux concentrations beaucoup plus élevées en ozone, en présence desquelles nous nous sommes trouvés.

Nous reviendrons plus loin sur le dosage de l'ozone dans l'étude de l'action des radiations sur l'oxygène liquide.

### IV. Actions des radiations sur l'oxygène gazeux.

Nous avons utilisé un appareil en quartz transparent, comprenant un tube entouré de trois manchons concentriques, dont les parois ont une épaisseur de 1 mm chacune (voir fig. 13), la lampe étant placée à l'intérieur du tube. Les épaisseurs des espaces formés par les manchons sont les suivantes: *a*, *b* et *c*, respectivement 1 mm, 1 mm et 0,75 mm.

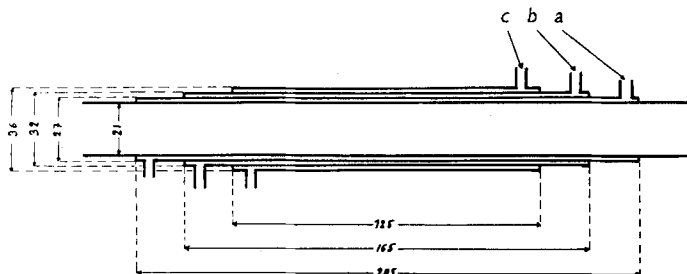


Fig. 13.

Appareil en quartz avec trois manchons.

<sup>1)</sup> Voir à ce sujet: *E. Briner & H. Paillard*, *Helv.* **18**, 234 (1935).

<sup>2)</sup> *Meteorologische Z.* **55**, 459 (1938).

Les spectres que nous avons pris, et leurs enregistrements, nous ont conduit aux constatations suivantes: les trois parois de quartz de l'appareil (au total 3 mm), qui interviennent pour les radiations venant de la lampe B<sup>1)</sup>, laissent encore passer faiblement la raie 1940 Å. L'absorption commence à se manifester au-dessous de 2200 Å. Mais une couche d'eau d'une épaisseur de 1 mm circulant dans un des manchons, arrête entièrement la raie 1940 Å et ne laisse passer plus que faiblement les raies 1970 et 2000 Å. Dans ces conditions l'absorption commence déjà à 2400 Å.

*Action sur le gaz circulant dans le manchon a.* Nous n'avons pu procéder aux essais qu'avec les lampes de faible puissance (D et F), les lampes de forte puissance (A, B et C) dégageant une telle quantité de chaleur que l'ozone formé est détruit et que les connexions en caoutchouc sont altérées. Dans le tableau II<sup>2)</sup> nous donnons les résultats obtenus en faisant circuler l'oxygène dans le manchon *a*, les deux autres manchons *b* et *c* renfermant de l'air.

Tableau II.

Débit O <sub>2</sub> l/h	Ozone obtenu mg	Concentration de l'ozone	Rendement énergétique mg ozone/kWh
7,5	2,13	$1,33 \cdot 10^{-4}$	304
15,0	2,26	$7,03 \cdot 10^{-5}$	323
22,5	2,50	$5,20 \cdot 10^{-5}$	358
30,0	2,57	$4,00 \cdot 10^{-5}$	367
37,5	2,75	$3,42 \cdot 10^{-5}$	393
45,0	2,88	$2,98 \cdot 10^{-5}$	412
60,0	3,08	$2,40 \cdot 10^{-5}$	440

Ces résultats mettent en évidence l'influence favorable exercée par l'accroissement du débit sur les rendements énergétiques.

La courbe des rendements en fonction du débit montre que ces rendements croissent à peu près linéairement avec l'augmentation du débit.

Pour étudier l'influence de la puissance des lampes sur le rendement énergétique, nous avons procédé à plusieurs séries d'essais, dans lesquelles nous avons également tenu compte des températures mesurées au-dessus du manchon *c*. La première série (tableau III) se rapporte à la comparaison des deux lampes de faible puissance, D et F, fonctionnant dans des conditions réalisées dans les essais du tableau précédant, sauf pour le débit, qui est maintenu constant à 15 l/h.

Tableau III.

Lampe	Ozone, mg formés par heure	Concentration de l'ozone	Rendement énergétique mg ozone/kWh	Température sur manchon <i>c</i>
D	2,26	$7,03 \cdot 10^{-5}$	323	27—29°C
F	4,73	$1,46 \cdot 10^{-4}$	169	39—41°C

<sup>1)</sup> Comme nous l'avons signalé plus haut, la lampe B émet en dessous de 2000 Å des radiations plus intenses que les autres lampes.

<sup>2)</sup> D'une façon générale les résultats consignés dans les tableaux sont des moyennes de plusieurs mesures, dont les valeurs sont d'ailleurs voisines les unes des autres.

On voit l'influence défavorable due à l'accroissement de la puissance; cet accroissement est d'ailleurs accompagné d'une élévation notable de la température. La réduction de rendement énergétique, lorsqu'on passe de la puissance de 7 W à la puissance de 28 W, est d'env. 48 %.

*Action sur le gaz circulant dans le manchon b* (tableau IV). Dans une deuxième série d'essais nous avons comparé les lampes de faible puissance et de forte puissance, en faisant circuler, au débit de 15 l/h, l'oxygène dans le manchon *b*, et l'eau dans le manchon *a*.

Tableau IV.

Lampe	Puissance lampe Watts	Ozone, mg formés par heure	Concentration de l'ozone	Rendement énergétique mg ozone/kWh	Tempé- rature sur manchon <i>c</i>
A	450	0,45	$1,39 \cdot 10^{-5}$	1,0	63°C
B	350	0,58	$1,80 \cdot 10^{-5}$	1,66	58°C
C	250	0,716	$2,22 \cdot 10^{-5}$	3,58	50°C
F	28	0,685	$2,13 \cdot 10^{-5}$	24,50	40°C
D	7	0,328	$1,02 \cdot 10^{-5}$	46,8	27°C

On voit combien marquée est la diminution du rendement énergétique avec l'accroissement de la puissance, accroissement qui, malgré la réfrigération, est toujours accompagné d'une forte élévation de température.

#### *Interposition de produits absorbants ou de filtres.*

*1° Quartz:* Nous avons fait des essais comparatifs avec la lampe faible F en faisant circuler l'oxygène dans le manchon *a*, ou dans le manchon *b*, le manchon *a* contenant alors de l'air. Ce faisant, nous avons intercalé une couche d'air de 1 mm, et un tube de quartz d'une épaisseur de 1 mm. Dans ces conditions, la quantité d'ozone formée a diminué d'env. 58%. On voit combien fortement, pour une lampe de faible puissance, l'interposition de 1 mm de quartz réduit le rendement de la production d'ozone.

*Air:* Pour apprécier l'absorption de la lumière par l'air, nous avons soumis aux radiations l'oxygène dans le manchon *b*, de l'air à la pression atmosphérique remplissant le manchon *a*. Nous avons fait ensuite le vide dans le manchon *a* au moyen d'une pompe à huile. Au point de vue spectrographique nous ne trouvons aucune différence, ce que confirme aussi la production d'ozone, restée sensiblement la même.

*Eau:* En procédant à des comparaisons faites en nous servant d'une manière appropriée du même appareil, nous avons constaté qu'une couche d'eau de 1 mm diminuait la production d'ozone davantage, soit de 65% env., qu'une épaisseur de 1 mm de quartz.

*Autres produits:* Nous avons comparé encore dans notre appareil, dans des conditions identiques, l'air, l'eau, l'alcool absolu, l'acétone, le  $\text{CCl}_4$  et l'acide chlorhydrique concentré. Alors que l'interposition de l'air et de l'eau dans un manchon donne lieu respectivement à des rendements énergétiques de 0,98 et de 0,40 mg d'ozone/kWh, la présence dans le manchon de l'un ou l'autre des quatre derniers produits annule la production d'ozone. Ces résultats sont confirmés par les déterminations spectrographiques, qui montrent le fort pouvoir absorbant de ces quatre liquides dans les conditions expérimentales réalisées.

2° Nous avons examiné au point de vue de la production d'ozone, les filtres WG 10, 8 et 7, en faisant circuler l'oxygène dans le manchon *c* de l'appareil, la lampe étant placée à l'extérieur, et le filtre intercalé entre la lampe et le manchon *c*.

Dans ces conditions il n'était naturellement pas possible de mesurer les rendements énergétiques. Nous nous sommes donc bornés à comparer — ce qui est d'ailleurs suffisant pour caractériser l'effet des filtres — les quantités d'ozone produites avec et sans ces 3 filtres (tableau V). Pour ces essais nous nous sommes servis de la lampe faible G (15 W). Ainsi on a pu réduire beaucoup la destruction thermique de l'ozone.

Tableau V.

Filtre	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,01-n., cm <sup>3</sup>	Ozone, mg formés
Sans filtre . . .	2,6	0,625
WG 7 . . . . .	pas de bleuissement à l'amidon	—
WG 8 . . . . .	0,05	0,012
WG 10 . . . . .	0,10	0,024

Comme on voit, le filtre WG 7 arrête complètement la production d'ozone, tandis que les deux autres la diminuent très fortement: WG 8 dans le rapport de 50:1, et WG 10 un peu moins, dans le rapport de 26:1. Des déductions seront tirées de ces constatations dans le mémoire suivant.

*Résultats comparatifs de l'action des radiations sur l'oxygène et sur l'air*, obtenus sous des conditions identiques: la lampe de faible puissance D (7 W) agissant sur le gaz (air ou oxygène) circulant dans le manchon *a*, des deux autres manchons contenant de l'air.

Tableau VI.

Gaz	Débit l/h	Ozone, mg obtenus	Rendement énergétique mg ozone/kWh
Oxygène . . . .	15	2,26	323
Oxygène . . . .	30	2,57	367
Air . . . . .	15	0,51	73,8
Air . . . . .	30	0,55	79,0

Comme il est normal, et comme on l'a relevé plus haut, l'accroissement du débit augmente le rendement énergétique. Quant à l'influence de la concentration de l'oxygène, nous constatons que le rapport des rendements énergétiques est de 4,5:1, lorsqu'on passe de l'oxygène à l'air, ce qui correspond à peu près à la diminution de la concentration de l'oxygène.

#### V. Action des radiations sur l'oxygène liquide.

Dans un travail précédent on a déjà étudié l'action des radiations UV. sur l'oxygène liquide<sup>1)</sup>, ce qui permet de faire agir les radiations

<sup>1)</sup> E. Briner & H. Karbassi, l. c.

sur l'oxygène à des concentrations beaucoup plus élevées que celles réalisées dans l'oxygène sous pression. On avait alors utilisé comme source de radiations la lampe à mercure alimentée par courant continu, en la plaçant de telle façon que l'arc était étalé horizontalement, c'est-à-dire à peu près perpendiculairement à la colonne d'oxygène liquide se trouvant dans une éprouvette *Dewar*. Cette disposition n'est pas favorable à une bonne utilisation du rayonnement, et les quantités faibles d'ozone formées dans ces conditions, ne pouvaient pas se prêter au calcul des rendements énergétiques de production d'ozone par la lampe.

En revanche, les lampes alternatives du type linéaire utilisées dans notre travail, sont placées de telle façon que l'arc au mercure est parallèle à la colonne d'oxygène liquide, ce qui permet d'effectuer un calcul, tout au moins approximatif, du rendement énergétique recherché.

Dans la plupart des essais nous avons employé le dispositif représenté schématiquement dans la fig. 14.

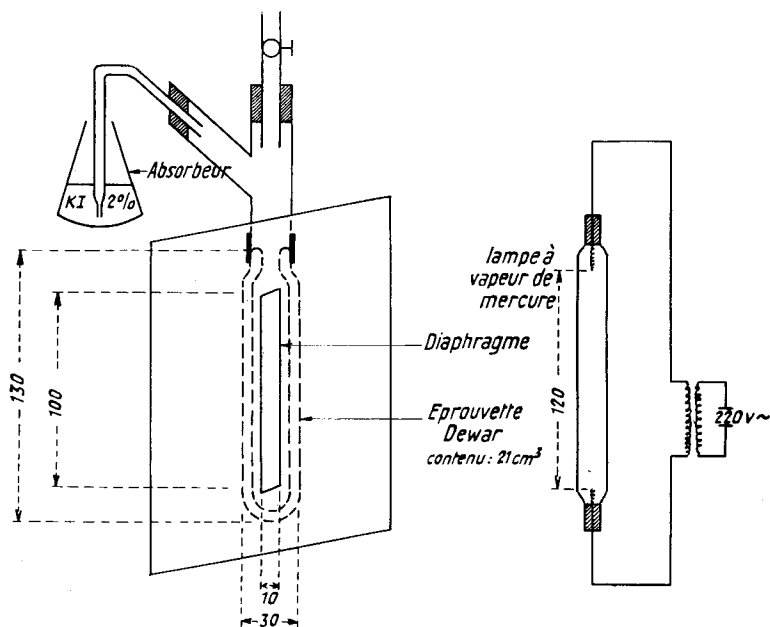


Fig. 14.

Pour le calcul des rendements énergétiques nous considérons la lampe comme axe principal d'un cylindre dont le rayon est représenté par la distance entre la lampe et l'éprouvette *Dewar* en quartz transparent. Faisant abstraction des pertes de rayonnement par le haut et le bas de la lampe — pertes qui sont d'autant plus faibles que la distance entre la lampe et l'éprouvette *Dewar* est plus petite — nous pouvons admettre en première approximation que la totalité de l'énergie émise par la lampe est reçue par l'enveloppe du cylindre. Le diaphragme placé devant le *Dewar* détermine un petit segment

d'arc. On peut donc le remplacer par une droite, mesurée par la largeur du diaphragme, qui est de 10 mm. Ainsi nous pouvons calculer la fraction d'énergie reçue par l'éprouvette *Dewar*, et, connaissant l'énergie consommée par la lampe, le rendement en mg ozone/kWh. Lorsque la lampe se trouve p. ex. à une distance de 240 mm, le diaphragme reçoit 1/159,5 de l'énergie émise par la lampe.

En premier lieu nous avons simplement soumis l'oxygène liquide se trouvant dans l'éprouvette *Dewar*, pendant une durée déterminée, aux radiations émises par la lampe. Au cours de l'expérience l'oxygène s'évapore, et nous dosons l'ozone qui s'est formé. Pour éviter les deux inconvénients de cette disposition — vitesse d'évaporation dépendant de la puissance de la lampe, et hauteur de la colonne d'oxygène liquide diminuant au cours de l'expérience — nous avons maintenu le niveau de l'oxygène liquide constant pendant toute la durée de l'éclairement, en alimentant régulièrement l'éprouvette *Dewar*.

En faisant passer un courant d'oxygène gazeux dans le récipient après l'évaporation de l'oxygène liquide, nous récupérons une grande partie de l'ozone résiduel. Afin de récupérer la totalité de l'ozone se trouvant encore dans l'éprouvette *Dewar*, en le sauvant de la destruction thermique, nous avons commencé le rinçage alors que l'éprouvette *Dewar* contient encore env. 3 cm<sup>3</sup> d'oxygène liquide. C'est en opérant ainsi que nous obtenons les valeurs les plus élevées pour l'ozone obtenu.

Par une série d'expériences nous avons pu déterminer des coefficients de passage qui nous permettent de comparer les résultats obtenus par les différents modes de faire, en les ramenant à des conditions semblables.

*Action des radiations émises par la lampe continue.* Comme nous venons de le signaler, cette lampe ne se prête pas à des déterminations de rendements énergétiques pour la production d'ozone. Cependant, nous l'avons utilisée pour une série d'essais en vue de comparaison avec les résultats obtenus auparavant<sup>1)</sup>. Il s'agissait principalement de se rendre compte, si les constatations faites alors sur la production d'ozone pratiquement arrêtée par l'interposition du filtre WG 8, se confirmaient.

Nous avons opéré comme il a été indiqué plus haut, en maintenant le niveau de l'oxygène liquide constant (tableau VII).

Tableau VII.

	Ozone, mg formés	Ozone formé, rapporté à l'essai avec filtre WG 8, posé égal à 1	Remarques
Lampe seule sans filtre	4,32	600	
Filtre WG 8. . . . .	0,0072	1	Léger bleuissement
Filtre WG 7. . . . .	—	—	Pas de bleuissement

Effectivement la production de l'ozone est pratiquement arrêtée par l'interposition du filtre WG 8, puisque la quantité d'ozone est réduite au 1/600 de celle obtenue sans filtre. Quant à l'interposition du filtre WG 7, elle supprime totalement le bleuissement à l'amidon. Nous savons d'ailleurs que ce dernier filtre absorbe davantage que le filtre WG 8 dans l'ultraviolet vers 2200 Å.

En plaçant le *Dewar* dans un tube de quartz d'une épaisseur de 2,5 mm et d'un diamètre de 32 mm, nous constatons une diminution du rendement de 36%.

*Action des radiations émises par les lampes alternatives.* — a) *Formation de l'ozone en fonction de la distance* (tableau VIII). Nous avons placé la lampe de quartz de forte puissance A (450 W) à différentes distances de l'éprouvette *Dewar* remplie d'oxygène liquide. Afin de pouvoir calculer les rendements énergétiques, nous avons utilisé un diaphragme de 10 x 100 mm et maintenu le niveau constant. Durée de l'éclairement: 60 min.

<sup>1)</sup> E. Briner & H. Karbassi, I. c.

La diminution du rendement provient en bonne partie du fait que la proportion des radiations qui s'échappent par le haut et par le bas de la lampe est de plus en plus importante au fur et à mesure de l'accroissement de la distance. Cependant la couche d'air interposée, qui passe de 2 cm à 82 cm intervient aussi pour la diminution, du fait d'une plus forte absorption par ces couches pour les radiations de  $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ . D'autre part, lorsque la lampe est très près de l'éprouvette *Dewar*, la chaleur reçue par le récipient est très forte, ce qui provoque un brassage beaucoup plus intense, et augmente ainsi la surface éclairée.

**Tableau VIII.**

Distance mm	Ozone, mg formés par heure	Ozone, mg calculés pour circonférence totale	Rendement énergétique mg ozone/kWh
20	63,5	211	1820
100	9,25	554	1230
240	3,26	417	926
480	0,284	235	522
820	0,043	22,5	50

Nous obtenons, dans les meilleures conditions, un rendement énergétique de 1820 mg d'ozone/kWh. Or, comme toutes ces analyses ont été effectuées sans rinçage, il faut, pour obtenir la valeur réelle augmenter de 75% le chiffre indiqué plus haut, ce qui le porte à 3180 mg d'ozone/kWh.

b) *Interposition de produits absorbants et de filtres optiques.* 1° *Quartz*: Pour examiner la diminution, due à l'absorption par le quartz, de la formation d'ozone, en soumettant l'oxygène liquide aux radiations ultraviolettes, nous avons placé l'éprouvette *Dewar* dans un tube de quartz d'une épaisseur de 2,5 mm, déjà mentionné lors des essais avec la lampe continue. En utilisant la lampe A (450 W), placée à une distance de 110 mm du vase *Dewar*, le rendement énergétique diminue de 23%. D'autre part, nous avons examiné l'absorption par le même tube des radiations actives, en utilisant une lampe hélicoïdale de 15 W, comportant 6 spires d'un diamètre intérieur de 40 mm, et d'une hauteur totale de 120 mm. En plaçant le tube de quartz entre l'éprouvette *Dewar* et la lampe, nous constatons une diminution de 80% de la quantité d'ozone formée. Cette diminution du rendement est donc beaucoup plus forte que pour la lampe puissante A (450 W).

2° *Filtres WG 10, 8 et 7.* La lampe A est placée à une distance de 100 mm de l'éprouvette *Dewar*, devant laquelle se trouve le diaphragme. En interposant alors entre la lampe et l'éprouvette les différents filtres, nous obtenons les résultats suivants:

**Tableau IX.**

	Ozone, mg formés	Ozone formé, rapporté à l'essai avec filtre WG 8, pris égal à 1	Remarques
Lampe seule sans filtre	4,25	88,9	
Filtre WG 10 . . . . .	0,352	5,5	Bleuissement
Filtre WG 8 . . . . .	0,048	1,0	Léger bleuissement
Filtre WG 7 . . . . .	—	0	Pas de bleuissement

Nous constatons qu'avec la lampe de 450 W l'interposition du filtre WG 8 marque bien une forte diminution de la quantité d'ozone formée, cependant cette diminution est

beaucoup plus faible que pour la lampe continue. Le filtre WG 7 par contre, arrête dans ce cas complètement la formation d'ozone, comme c'était le cas pour la lampe continue. Les diminutions enregistrées sont ici également en rapport avec la transparence des filtres, telle qu'elle a été établie plus haut.

c) *Action sur des radiations sur l'air liquide.* Nous avons procédé à une série d'essais, dans lesquels nous avons remplacé l'oxygène liquide par l'air liquide. Dans ces essais il faut tenir compte du fait qu'au cours de l'expérience, durant 60 min., la teneur en oxygène de l'air liquide augmente, puisque l'azote s'évapore plus rapidement. En analysant d'ailleurs l'air dégagé aux différents stades de l'expérience, nous constatons que sa teneur en oxygène est au début de 23,5%, après 34 min. de 39%, et après 62 min. de 45%.

Le rendement énergétique évalué comme il a été indiqué plus haut, s'établit à 355 mg d'ozone/kWh. Dans ces mêmes conditions on a obtenu, en opérant sur l'oxygène liquide, le rendement de 2135 mg d'ozone/kWh. Le rapport entre ces deux valeurs est ainsi de 1:6, tandis qu'il était de 1:4,5 lorsqu'on passe de l'oxygène gazeux à l'air gazeux.

## VI. Utilisation de la lampe à hydrogène.

En soumettant durant 1 h. l'oxygène liquide dans l'éprouvette *Dewar* aux radiations de cette lampe, placée à 2 cm, on constate la production de 0,53 mg d'ozone. En intercalant entre la lampe et l'éprouvette *Dewar* les filtres WG 8 et WG 7 nous constatons l'arrêt complet de la production d'ozone (aucun bleuissement de la solution KI).

D'autre part, en interposant entre la lampe et l'éprouvette *Dewar* contenant l'oxygène liquide, un disque de quartz d'une épaisseur de 2 mm (voir absorption par le disque, fig. 12d, p. 1983) la quantité d'ozone formée est réduite de 50%.

La disposition même de la lampe à hydrogène avec sa fenêtre en quartz d'un diamètre de 25 mm, exclut tout calcul du rendement énergétique.

## VII. Action des radiations sur l'oxygène gazeux à la température ordinaire et à $-183^{\circ}$ .

Ces essais ont été effectués en vue de mettre en évidence l'effet sur la production d'ozone exercé: 1<sup>o</sup> par l'accroissement de la concentration de l'oxygène; 2<sup>o</sup> par l'abaissement de la température.

*Essais à la température ordinaire.* Dans l'éprouvette *Dewar* placée à 20 cm de la lampe A (450 W), nous faisons passer un courant d'oxygène aux débits de 15 et 30 l/h. Dans l'un et l'autre des cas aucune formation d'ozone ne se manifeste à l'analyse.

*Essais à  $-183^{\circ}$ .* Il s'est agi dans ces essais d'exposer aux radiations émises par la lampe A la vapeur d'oxygène dégagée par l'évaporation de l'oxygène liquide contenu dans l'éprouvette *Dewar*. Dans les conditions de l'expérience on peut admettre que cette vapeur est à la température de  $-183^{\circ}$ . Pour éviter que les rayons réfléchis n'atteignent la couche liquide, nous plaçons devant l'éprouvette *Dewar* un diaphragme de  $10 \times 40$  mm, de façon que son bord inférieur se trouve à une distance de 25 à 35 mm au-dessus du bord supérieur de la phase liquide.

Après 30 min. d'éclairement nous constatons un léger bleuissement, titré par 0,03 cm<sup>3</sup> de thiosulfate 0,01-n., limite de sensibilité de notre méthode d'analyse. Prolongeant la durée de l'essai à 180 min., l'analyse donne 0,09 cm<sup>3</sup> de thiosulfate 0,01-n.

Quoique faible, la quantité d'ozone formée à  $-183^{\circ}$  indique par comparaison avec l'essai effectué à la température ordinaire, que l'abaissement de la température jusqu'à  $-183^{\circ}$  marque bien l'influence favorable de l'abaissement de la température sur la production d'ozone lors de l'action des radiations sur l'oxygène gazeux.



## RÉSUMÉ.

On a déterminé les rendements énergétiques de la production d'ozone à l'aide de lampes de différents types (lampes à mercure alimentées par courant continu ou par courant alternatif; lampe à hydrogène).

Les spectres des différentes lampes ont été déterminés, ainsi que leurs enregistrements. L'analyse de l'ozone à la concentration de  $10^{-5}$  a également fait l'objet de nos recherches.

À l'aide de la lampe à hydrogène on a procédé à l'étude de l'absorption de la lumière par des produits absorbants ou par des filtres.

En ce qui concerne l'action des radiations sur l'oxygène gazeux, les rendements énergétiques sont diminués par la destruction thermique de l'ozone formé, et cela surtout pour les lampes plus puissantes donnant lieu à de fortes élévations de température malgré une réfrigération par circulation d'eau froide. Le meilleur rendement énergétique enregistré, l'a été pour une lampe de faible puissance fonctionnant sans refroidissement: 440 mg d'ozone/kWh.

En faisant agir les radiations sur l'oxygène liquide, on obtient des rendements énergétiques beaucoup plus élevés, ce qui tient au fait qu'il n'y a plus de destruction thermique de l'ozone et que la concentration de l'oxygène est très élevée. Le meilleur rendement obtenu dans ces conditions est de 3,2 g d'ozone/kWh.

En comparant l'action des radiations sur l'oxygène gazeux et sur l'air, on a trouvé que le rendement dans le premier cas était 5 fois plus élevé que dans le second. En faisant une comparaison semblable sur l'oxygène liquide et l'air liquide, la diminution est plus marquée.

Nous tenons à remercier M. H. Paillard, Dr ès sciences, chef de travaux, du concours qu'il nous a prêté en maintes occasions dans ces recherches.

Ces recherches ont été achevées dans le *Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève*; nous remercions M. le Professeur B. Susz, Directeur de ce Laboratoire, des facilités qu'il nous a accordées.

Laboratoire de chimie théorique,  
technique et d'électrochimie de l'Université de Genève.

---