

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

II. Le problème de la formation photochimique de l'ozone

par E. Briner et A. Münzhuber.

(30 IX 55)

§ 1. Introduction et bibliographie.

L'étude de la formation photochimique de l'ozone par les radiations ultraviolettes sur l'oxygène a donné lieu à de nombreux travaux; malgré cela, on est encore loin d'être fixé sur divers points fondamentaux, d'importance scientifique ou pratique, relatifs à ce problème.

Dans les questions à élucider, figure au premier plan la connaissance du domaine spectral de l'ultraviolet actif pour la production de l'ozone. En effet, en dehors de l'intérêt qui lui est propre, cette connaissance est utile dans la recherche d'un mécanisme interprétatif de la formation photochimique de l'ozone, que ce corps soit engendré artificiellement par des radiations ultraviolettes, telles que les émettent des décharges électriques de différentes sortes, ou naturellement par la lumière qui nous vient du soleil. Sur ce dernier point il y a lieu de rappeler le rôle capital joué par l'ozone atmosphérique comme écran protecteur empêchant l'arrivée à la surface de la terre des radiations ultraviolettes, de longueur d'onde inférieure à 2900 Å env., qui sont particulièrement néfastes aux manifestations de la vie.

De fait, le problème à résoudre se ramène à la question de savoir s'il existe une limite de longueur d'onde au-dessus de laquelle les radiations ne sont plus productives d'ozone et où cette limite se situerait.

D'autres sujets restent aussi à éclaircir; notamment celui des effets exercés par la pression et la température de l'oxygène sur la production de l'ozone.

Comme notre étude est basée à la fois sur les résultats expérimentaux exposés dans le mémoire précédent et sur des travaux antérieurs, il y a lieu de rappeler l'essentiel de ceux-ci.

Les premières recherches approfondies sur ces sujets sont dues à Warburg¹⁾ et on les mentionne presque toujours, en les commentant, dans les ouvrages de photochimie²⁾.

¹⁾ E. Warburg, Sb. Preuss. Akad. 1911, 746; 1912, 216; 1913, 644; 1914, 872; Z. El. Ch. 26, 56 (1920); 27, 133 (1921).

²⁾ Notamment: Bonhöffer & Hardeck, Grundlagen der Photochemie (1933); Berthoud, Photochimie, Paris 1928; Deribéré, Les applications pratiques des rayons ultraviolets, Paris 1947.

Warburg fait agir des radiations sur l'oxygène comprimé (50 à 400 at), afin d'augmenter l'absorption de la lumière par l'oxygène, l'absorption étant proportionnelle à la concentration, c'est-à-dire à la pression.

Des mesures de la production de l'ozone ont porté sur l'action des radiations 2070 Å et 2530 Å, émises par les étincelles du zinc. Pour la formation de l'ozone par la radiation 2070 Å, *Warburg* admet que l'action photochimique (acte primaire du processus) est la dissociation de la molécule d'oxygène en deux atomes à l'état normal, chacun d'eux se combinant ensuite avec une molécule d'oxygène et donnant ainsi deux molécules d'ozone par quantum $h\nu$ absorbé. Une telle formation est en effet énergétiquement possible, puisque le quantum relatif à la radiation 2070 Å est de beaucoup supérieur à celui de la radiation 2427 Å, ce dernier correspondant à l'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène en deux atomes normaux (117,6 kcal/mole)¹⁾. Mais selon les principes mêmes invoqués, la raie 2530 Å ne saurait être productive d'ozone. C'est pourquoi, pour expliquer la formation d'ozone dans ces conditions, *Warburg* et d'autres auteurs proposent diverses explications théoriques, sur lesquelles nous reviendrons dans un mémoire ultérieur.

Cependant, il a été établi plus tard que la dissociation photochimique de la molécule d'oxygène se fait en un atome normal et un atome activé²⁾, ce qui nécessite un quantum plus élevé, correspondant à $\lambda = 1750$ Å. Cette dernière longueur d'onde est la limite de convergence des bandes de vibration-rotation des molécules d'oxygène (bandes de *Schumann-Runge*), comme on l'a démontré pour les dissociations photochimiques, bien étudiées, des molécules Cl_2 , Br_2 et I_2 . En dessous de 1750 Å se manifeste une forte absorption continue («continuum»), impliquant une abondante production d'atomes d'oxygène, et par conséquent, de molécules d'ozone. *Vaughan & Noyes*³⁾ confirment cette manière de voir, en faisant agir comme source de lumière ultraviolette des décharges jaillissant entre électrodes de fer dans une atmosphère raréfiée d'hydrogène. L'utilisation de fenêtres, soit de quartz, soit de fluorine — cette dernière matière beaucoup plus transparente aux UV. lointains — leur a montré que l'ozone était engendré en proportion beaucoup plus forte (env. 4 fois plus)⁴⁾ pour les radiations de $\lambda < 1750$ Å que pour celles de $\lambda > 1750$ Å. En se fondant sur leurs mesures, ces auteurs obtiennent pour la région de longueur d'onde $\lambda = 1750$ Å une production de deux molécules d'ozone par quantum absorbé, ce qui est en accord avec la théorie mentionnée plus haut.

Kistiakowski et collaborateurs⁵⁾ font agir sur l'oxygène à la pression atmosphérique les radiations émises par les étincelles condensées de Al. Pour leurs déductions ils mettent à profit l'indication donnée par *Lyman*⁶⁾, selon laquelle l'oxygène contenu dans une couche d'air de 4 cm d'épaisseur, à la pression atmosphérique, absorbe à peu près complètement les raies intenses de Al dans la région de 1721 Å, alors que les fortes raies de cet élément de la région de 1860 Å ne sont que faiblement absorbées. Ultérieurement s'est manifestée une tendance de n'attribuer la production d'ozone qu'aux radiations $\lambda < 1750$ Å. C'est ainsi que p. ex. *Eucken & Patat*⁷⁾, qui opèrent aussi avec les étincelles de Al, admettent que les radiations du groupe 1719–1725 Å jouent le rôle essentiel dans la production photochimique de l'ozone, «alors que l'action du groupe de radiations 1847–1869 Å n'entre à peine en ligne de compte pour l'acte primaire photochimique». *Groth*⁸⁾, dans

¹⁾ Cette valeur résulte de l'expression: $E = 284800/\lambda$, déduite de la loi d'équivalence d'*Einstein*. Dans cette expression, λ est la longueur d'onde en Å relative au quantum $h\nu$ actif, et E est l'énergie (kcal) consommée photochimiquement pour la dissociation d'une mole d'oxygène.

²⁾ *Herzberg*, Z. physikal. Ch. [B] **4**, 223 (1929).

³⁾ *Vaughan & Noyes*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 559 (1930).

⁴⁾ *Kassel & Noyes*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2495 (1927).

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **52**, 1869 (1930); **54**, 1807 (1932).

⁶⁾ Spectroscopy of the extreme ultraviolet, Londres 1928.

⁷⁾ Z. physikal. Chem. [B] **33**, 459 (1936).

⁸⁾ Z. Elektrochem. **45**, 262 (1939).

une revue sur la photochimie de l'ultraviolet de *Schumann*, signale même, comme procédé actinométrique pour évaluer l'énergie lumineuse fournie par les radiations de cette région, le dosage de l'ozone formé, en comptant deux molécules d'ozone par quantum absorbé. Mais cette assertion implique que les radiations de longueur supérieure à 1750 Å, qui accompagnent forcément les radiations $\lambda < 1750$ Å dans les différents modes de production des radiations ultraviolettes, ne sont pas productives d'ozone.

En fait, on avancerait davantage la connaissance du problème en recherchant expérimentalement une limite des longueurs d'onde au-dessus desquelles les radiations ne produisent plus d'ozone. Or, l'utilisation de filtres suffisamment sélectifs est de nature à conduire à quelques progrès dans cette voie. C'est ce qu'on montré *Briner & Karbassi*¹⁾ en utilisant un filtre du type WG 8²⁾. Ce filtre laisse passer, en ne les affaiblissant que peu, les radiations de la région 2500 à 2550 Å — à cette région appartiennent la raie de résonance très intense du mercure 2536,5 Å, ainsi que la raie 2530 Å du zinc (dans cette région il y a d'ailleurs des raies du Zn plus intenses que 2530 Å) — considérées par *Warburg* comme productives d'ozone. D'autre part le filtre arrête à peu près complètement les radiations de longueur d'onde inférieure à 2100 Å. Or, après interposition de ce filtre entre une lampe de mercure (type courant continu) et un tube parcouru par de l'oxygène comprimé à 40 at, les quantités d'ozone formées sont réduites à moins de $\frac{1}{100}$ de celles obtenues sans filtre. De plus, ces mêmes auteurs³⁾, en se servant de la même source de lumière que *Warburg*, soit les étincelles du Zn, constatent encore que l'interposition du filtre annule pratiquement la production de l'ozone. Enfin, comme la concentration de l'oxygène joue dans la production photochimique de l'ozone le rôle important relevé plus haut, ils soumettent à l'action des radiations de la lampe à mercure l'oxygène à l'état liquide, la concentration de l'oxygène étant alors de 800 fois env. celle du gaz à la pression atmosphérique et à la température ordinaire. Dans ces conditions également se manifeste l'action d'arrêt de la production d'ozone par l'interposition du filtre. De ces constatations, *Briner & Karbassi* concluent que les radiations de la région de 2500 à 2550 Å ne sont pas productives en ozone et que les quantités obtenues de ce corps doivent être attribuées à l'action des radiations de longueur d'onde inférieure à 2200 Å.

§ 2. Production de l'ozone par les lampes agissant sur l'oxygène gazeux.

a) *Généralités.* L'arc au mercure qui jaillit dans la lampe de quartz convient spécialement à l'étude photochimique de l'ozone, car avec ces appareils on peut obtenir, par une simple détermination des grandeurs électriques, toute une gamme d'intensités et de puissances. En outre, pour la recherche de la région du spectre active dans la production de l'ozone, l'arc au mercure présente l'avantage d'émettre quelques raies bien caractéristiques et suffisamment intenses dans les différentes zones de l'ultraviolet. Pour apprécier quantitativement la production d'ozone par les lampes, le plus rationnel est, comme il a été indiqué dans le mémoire précédent, de rapporter les quantités d'ozone obtenues aux quantités d'énergie émises par la lampe, ces données conduisant par le calcul à un rendement énergétique que nous exprimons en g ou mg d'ozone par kWh. Le calcul de ces rendements n'est toutefois pas basé sur la totalité de l'ozone formé, car des proportions plus ou moins grandes d'ozone sont immédiatement détruites par des

¹⁾ Helv. **28**, 496 (1945).

²⁾ C'est un des filtres étudiés dans le travail précédent.

³⁾ *E. Briner & H. Karbassi*, Helv. **28**, 1014 (1945).

actions thermiques ou photochimiques¹⁾. Comme le montrent les considérations exposées ci-après, cette destruction est surtout le fait des actions thermiques.

b) *Effet des actions thermiques.* La décomposition thermique de l'ozone²⁾ s'effectue selon deux processus: l'un se passe dans la masse gazeuse, c'est-à-dire en système homogène; sa vitesse est proportionnelle au carré de la concentration. L'autre s'accomplit contre les parois, c'est-à-dire en système hétérogène; la réaction étant alors catalysée par les parois, sa vitesse est simplement proportionnelle à la concentration. Mais lorsque les parois en présence desquelles se trouve l'ozone sont en verre ou en quartz (ce dernier est le matériel utilisé dans nos recherches), l'effet catalytique est très faible en sorte que la décomposition de l'ozone dans la masse gazeuse prédomine, surtout si les températures atteintes dans cette masse dépassent une cinquantaine de degrés, ce qui est souvent le cas lorsqu'on utilise des lampes d'une certaine puissance. L'intense effet destructeur d'ozone par l'élévation de la température a été mis en évidence notamment par *Clement*³⁾: la vitesse de décomposition est doublée à peu près par une élévation de la température de 10°.

Des *destructions photochimiques* de l'ozone se manifestent dans les différentes régions du spectre où l'ozone accuse des bandes d'absorption; mais elles sont relativement faibles par rapport aux destructions thermiques, et leur coefficient de température est aussi très peu marqué⁴⁾.

La destruction thermique de l'ozone formé se manifeste dans tous les essais sur l'oxygène gazeux; l'interprétation de leurs particularités répond à ce qui vient d'être exposé. P. ex. lorsqu'on opère avec des lampes de faible puissance — pour celles-ci on peut se passer d'une réfrigération — le rendement énergétique de production d'ozone augmente avec le débit de l'oxygène circulant dans l'appareil⁵⁾; le courant gazeux dissipe une bonne partie de la chaleur dégagée⁶⁾. D'autre part, le dégagement de la chaleur augmentant avec la puissance de la lampe, on doit s'attendre à une diminution du rendement avec l'accroissement de la puissance. Cette diminution apparaît dans le tableau III⁷⁾ pour les lampes de faible puissance n'exigeant pas l'intervention d'un refroidissement. C'est dans ces conditions que le meilleur rendement énergétique, de 440 mg d'ozone/kWh, a été obtenu à l'aide d'une lampe de 7 W agissant sur l'oxygène circulant au débit de 60 l/h.

¹⁾ Les actions destructives d'ordre électronique (collisions des molécules d'ozone avec des ions ou des électrons), qui jouent un rôle important dans la production de l'ozone par l'effluve, n'interviennent pas dans le procédé photochimique.

²⁾ Cette réaction a été étudiée par plusieurs auteurs; elle est souvent prise comme exemple dans les ouvrages généraux de chimie physique, ou consacrés plus spécialement à la cinétique chimique, p.ex. «Chemische Gasreaktionen» de *Schumacher* (1938).

³⁾ Ann. Physik [4] **14**, 341 (1904).

⁴⁾ Il y aurait aussi à considérer l'action de la température sur la production photochimique de l'ozone. Cette question sera examinée plus loin.

⁵⁾ Se reporter aux dispositifs expérimentaux décrits dans le mémoire précédent.

⁶⁾ Tableau II du mémoire précédent.

⁷⁾ Toutes les indications concernant les tableaux se réfèrent aux tableaux figurant dans le mémoire précédent.

Le tableau IV se rapporte à une comparaison des lampes faibles et des lampes fortes fonctionnant dans les mêmes conditions de réfrigération (circulation d'eau froide). Le passage de la lampe faible de 7 W à la lampe forte de 450 W réduit le rendement au cinquième de sa valeur. Dans ces conditions on comprend que les effets photochimiques intéressant la production d'ozone, soient masqués par les destructions thermiques. Cependant, quand on fait agir les radiations sur l'oxygène liquide, les destructions thermiques disparaissent et l'on peut se servir (voir mémoire précédent) des lampes puissantes. Les résultats ainsi obtenus seront étudiés au § 3.

c) *Déductions concernant la région du spectre ultraviolet productif en ozone.* Envisageons la production d'ozone en fonction à la fois des positions et intensités des principales raies de l'arc au mercure, ainsi que des effets absorbants de la lumière ultraviolette par des produits ou des filtres interposés entre la lampe et l'oxygène.

La question s'est posée de savoir si la limite supérieure de longueurs d'onde des radiations productives d'ozone, estimée antérieurement à 2200 Å env.¹⁾, concorde bien avec celle résultant de nos essais. Rappelons que dans les essais antérieurs on a utilisé comme source de radiations une lampe à mercure alimentée par le courant continu¹⁾, ou les étincelles du Zn²⁾, alors que dans les présentes mesures nous avons eu recours à une lampe à mercure à courant continu, à différentes lampes à courant alternatif, et à une lampe à hydrogène.

Nous prendrons plus spécialement en considération les résultats obtenus à l'aide d'une lampe alternative de faible puissance (15 W); on a pu ainsi se passer d'un dispositif de réfrigération (tableau V). La production d'ozone qui, sans interposition de filtre, est mesurée par 2,6 cm³ de thiosulfate n/100, est annulée par l'interposition du filtre WG 7; elle est réduite au centième de sa valeur par l'interposition du filtre WG 8, et au vingtième par le filtre WG 10.

Ces résultats sont à rapprocher des transmissions de ces filtres établies dans le travail précédent: dans la région spectrale à laquelle appartient la raie de résonance du mercure, 2536,5 Å, et la raie du Zn, 2530 Å, admise par Warburg comme productive d'ozone, la transmission du filtre WG 7 est de l'ordre de 50%, celles du filtre WG 8 et WG 10 sont de plus de 90%, la transparence du WG 10 dépassant un peu celle du WG 8. Dans l'ultraviolet beaucoup plus lointain, le filtre WG 7 ne laisse pratiquement plus passer de lumière en-dessous de 2100 Å, tandis que pour WG 8 la transmission est encore de 15%, et celle du WG 10 est toujours un peu supérieure.

On doit donc admettre que, si la raie 2536,5 Å de beaucoup la plus intense des raies du mercure, est active pour la formation de l'ozone, une partie importante de la production d'ozone par la lampe reviendrait à cette radiation, et l'on aurait dû enregistrer une production notable d'ozone, malgré l'interposition des filtres dont les transmissions viennent d'être rappelées. De plus, en se basant sur le comportement des trois filtres pour l'ultraviolet, on peut attribuer la faible quantité d'ozone, dosée lors de l'interposition des filtres WG 8 et WG 10, aux radiations inférieures à 2100 Å pour lesquelles WG 8, et surtout WG 10, sont quelque peu transparents.

Ainsi, en ce qui concerne la limite supérieure des longueurs d'onde actives pour la production d'ozone, il y a bien accord avec les constatations antérieures, à cette légère modification près cependant, que cette limite doit être abaissée à la région de 2100 à 2000 Å.

¹⁾ E. Briner & H. Karbassi, l. c., p. 496.

²⁾ E. Briner & H. Karbassi, l. c., p. 1014.

Y a-t-il lieu d'admettre, avec certains auteurs¹⁾, que la limite supérieure de l'ultraviolet actif pour la production d'ozone se situe à 1750 Å, position marquant la convergence des bandes de *Schumann-Runge*, et le début d'un intense « continuum » d'absorption ? Les résultats de nos mesures portent à conclure que ce n'est pas le cas et que les radiations de $\lambda > 1750$ Å sont également productives d'ozone.

En effet, au-dessous de 1750 Å, dans le spectre de l'arc au mercure, la première et la seule raie pouvant entrer en ligne de compte pour la formation d'ozone, est celle de $\lambda = 1649,8$ Å²⁾. En outre cette raie est très faible, puisque d'après *Lyman* son intensité est de 8, comparée à celle de la raie 1849,6 Å, estimée à 100. Mais la raie 1649,8 Å appartient à l'ultraviolet très lointain, pour lequel le quartz et l'air sont à peu près opaques. Or, dans nos essais, l'ozone a été produit en quantité notable par l'arc de mercure, dont les radiations ont eu à traverser deux parois de quartz de 1 mm d'épaisseur chacune: celle de la lampe et celle du manchon dans lequel circule l'oxygène, en sorte que l'ozone produit ne peut être attribué à la radiation 1649,8 Å³⁾.

Ainsi, dans nos essais, la région du spectre productive d'ozone se trouve au-dessus de 1750 Å, et en-dessous de 2000 à 2100 Å. D'après nos déterminations spectrographiques⁴⁾, les raies du mercure responsables de la production d'ozone sont, par ordre croissant de longueur d'onde: 1849,6 Å (abrégée en 1850 Å), 1941, 1971 et 2000 Å⁵⁾. Cet ordre correspond aussi à celui des intensités décroissantes, comme le montrent les deux enregistrements des spectres, fig. 6 et 12 du mémoire précédent. Sur ces enregistrements la raie 1850 Å se distingue par sa hauteur et sa largeur particulièrement grandes; c'est pourquoi cette raie fait sentir son effet sur la production d'ozone, malgré la diminution d'intensité qu'elle subit du fait de la traversée des parois de quartz.

Les précisions apportées par cet examen des résultats expérimentaux concernant la production de l'ozone par une lampe à mercure agissant sur l'oxygène gazeux sont confirmées par les déductions, exposées dans le paragraphe suivant, des résultats obtenus en faisant agir les radiations de différentes lampes sur l'oxygène liquide.

§ 3. Production de l'ozone par les lampes agissant sur l'oxygène liquide.

a) *Avantages et inconvénients de ce mode opératoire.* Un avantage marqué touchant la formation de l'ozone réside dans la concentration élevée à laquelle se trouve l'oxygène dans O₂ liquide et dans la forte absorption de lumière qui en est la conséquence. En second lieu l'ozone produit à l'état liquide se mélange intimement à l'oxygène liquide, et à cette température constamment maintenue à -183° , l'ozone est soustrait à la destruction thermique; c'est d'ailleurs cette circonstance qui permet d'avoir recours à des lampes puissantes. L'abaissement

¹⁾ Cités dans l'introduction bibliographique.

²⁾ Elle figure dans la liste établie par *Lyman*, dans: *Handbuch der Spektroskopie*, de *Kayser-Konen*, VII, p. 678, données extraites du mémoire de *Lyman*, *The spectra of Mercury in the Schumann region*, *Astrophysic. J.* **38**, 282 (1913).

³⁾ Une conclusion semblable avait déjà été envisagée dans le travail précédent, *Briner & Karbassi*, l. c.

⁴⁾ Pour l'exécution de ces mesures et les résultats obtenus voir mémoire précédent.

⁵⁾ Raies du mercure citées dans *Handbuch der Spektroskopie*, l. c., extrait du mémoire de *Tian*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **152**, 1483 (1911).

de la température à -183° contribue aussi à améliorer la production d'ozone.

En contrepartie de ces avantages, ce mode de faire comporte aussi certains inconvénients. Tout d'abord, l'oxygène liquide devant être contenu dans une éprouvette *Dewar*, les radiations ont deux parois de quartz à traverser, ce qui diminue quelque peu, par absorption, l'intensité des radiations actives de l'ultraviolet. De plus, l'ozone dissout dans l'oxygène liquide abaisse progressivement la transparence du système pour les radiations actives.

b) *Délimitation de la région de l'ultraviolet active pour la production d'ozone*. Précisons d'abord quelles sont les quantités relatives d'ozone qui sont produites dans les conditions de l'accès des radiations à l'oxygène liquide, ceci pour les types de lampe utilisés: 1^o lampe à vapeur de mercure alimentée par courant continu, 2^o lampe à vapeur de mercure alimentée par courant alternatif, et 3^o lampe à hydrogène.

*Lampe à courant continu*¹⁾. Sans interposition de filtres, la production d'ozone est mesurée par 18 cm³ de thiosulfate 0,01-n. Par interposition du filtre WG 7 la production est annulée; par celle de WG 8 elle est réduite à 0,03 cm³ de thiosulfate 0,01-n. (limite de sensibilité de la méthode d'analyse). Ces résultats confirment entièrement ceux qui ont été obtenus dans un travail antérieur²⁾, savoir que l'interposition de ces filtres arrête pratiquement la production d'ozone.

*Lampe à courant alternatif*³⁾. Sans interposition d'un filtre la production d'ozone est mesurée par 17,8 cm³ de thiosulfate 0,01-n. L'interposition du filtre WG 7 annule la production; celle de WG 8 la réduit à 0,2 cm³ de thiosulfate 0,01-n., et celle de WG 10 à 1,0 cm³ de thiosulfate 0,01-n.

La faible production d'ozone enregistrée néanmoins dans les essais avec interposition des filtres WG 8 et WG 10 s'explique par le fait que les radiations de l'ultraviolet lointain, émises par cette lampe puissante, sont particulièrement intenses et que les filtres WG 8 et WG 10 accusent une légère transparence pour les radiations de $\lambda < 2100 \text{ \AA}$, celle de WG 10 étant plus marquée que celle de WG 8.

Des résultats obtenus à l'aide de ces deux lampes découle donc également que l'ultraviolet moyen est improductif d'ozone et que les radiations actives doivent être d'une longueur d'onde inférieure à celle de la région de 2000—2100 Å. Mais, des mesures faites avec la lampe 450 W, on peut conclure à l'improductivité en ozone de la raie 2536,5 Å qui est de beaucoup la plus intense de raies de l'arc au mercure. En effet, comme on le voit dans le spectre⁴⁾ la raie 2536,5 Å est inversée, ce qui signifie que la radiation est complètement absorbée par la vapeur de mercure. Ainsi, au cas où cette radiation eût été productive d'ozone, sa disparition aurait dû donner lieu à une diminution notable de la production d'ozone par rapport à celles que nous avons constatée en utilisant les autres lampes à mercure moins puissantes et dont les spectres n'accusent aucune inversion de cette raie. Or, dans nos essais c'est le contraire qui s'est manifesté, les rendements d'ozone produit par la lampe 450 W étant supérieurs à celui des autres lampes.

Lampe à hydrogène. Cette lampe présente un intérêt spécial en raison de son spectre rigoureusement continu dans l'ultraviolet, alors que dans les autres mesures pouvant servir à la délimitation des régions spectrales productives d'ozone, on a eu recours à des spectres de raies (arc au mercure, étincelles de Zn ou Al).

1) Tableau VII.

2) E. Briner & H. Karbassi, l. c.

3) Tableau IX.

4) Fig. 7 A.

Notons cependant que la radiation sortant par la fenêtre en quartz est relativement faible. Aussi les quantités d'ozone formées sont-elles moins grandes que dans les autres cas; elles sont néanmoins suffisantes pour montrer la correspondance complète des déductions avec les précédentes; en effet, la production d'ozone mesurée par 2,2 cm³ de thiosulfate n/100 est annulée par l'interposition des filtres WG 8 et WG 7.

Quant à la limite supérieure des longueurs d'onde actives, les résultats des mesures faites sur l'oxygène liquide sont en faveur d'une limite supérieure au-dessus de 1750 Å, comme ceux obtenus avec l'oxygène gazeux. Ils le sont même d'une manière encore plus peremptoire parce que la radiation 1648,9 Å — la seule des radiations émises par la lampe à mercure au-dessous de 1750 Å, à être prise en considération — a traversé non pas deux parois de quartz, comme c'est le cas dans les essais portant sur l'oxygène gazeux, mais trois parois, du fait que l'oxygène liquide se trouve dans une éprouvette *Deuar* à double paroi. En outre, comme c'est le cas pour certains essais, l'éprouvette *Deuar* a été placée dans un tube de quartz de 2,5 mm d'épaisseur. C'est donc au total une épaisseur de 5,5 mm de quartz que les radiations ont à traverser, avec en plus, dans les conditions de cet essai, 11 cm d'air à la pression atmosphérique. Or, dans toutes les mesures répondant à de telles conditions, les quantités d'ozone produites ont été notables.

Mais pour les radiations de la région spectrale de l'ultraviolet très lointain, à laquelle appartient la raie 1648,9 Å, les couches de quartz ou d'air interposées aux épaisseurs indiquées, sont absolument opaques, et la production d'ozone aurait dû être annulée¹⁾.

Ainsi l'ensemble de ces résultats est bien en accord avec les conclusions tirées des opérations faites sur l'oxygène gazeux, à savoir que la limite supérieure des radiations productives d'ozone se trouve dans la région de 2000–2100 Å, et que, par conséquent, dans nos essais les radiations émises par l'arc au mercure, qui ont donné lieu à la formation de l'ozone, sont celles de longueur d'onde: 1850 Å; 1941, 1971 et 2000 Å.

Cette limite présente un intérêt évident pour le problème de l'ozone atmosphérique, car elle doit être certainement en rapport avec l'altitude, dans la haute atmosphère, où se forme l'ozone.

c) *Les rendements énergétiques de la production d'ozone.* Dans le mémoire précédent on a exposé comment, avec l'appareillage utilisé, et à partir des quantités d'ozone produites par le rayonnement de la lampe dans un secteur de l'espace cylindrique dont l'arc au mercure est l'axe, on peut calculer, d'une façon approximative tout au moins, le rendement énergétique de production d'ozone.

L'approximation est améliorée si l'on rapproche le plus possible (2 cm)²⁾ l'éprouvette contenant l'oxygène liquide et si on limite aussi à un quart d'heure la durée de l'essai. C'est ainsi qu'en utilisant la lampe 450 W, la plus puissante dont nous disposions, nous avons

¹⁾ Cette déduction ne signifie naturellement pas que les radiations de longueur d'onde inférieure à 1750 Å soient improductives d'ozone, car nous envisageons ici des essais effectués avec des lampes à mercure dans les conditions expérimentales indiquées. Il est certain, en effet, que, dans des conditions appropriées, avec accès des radiations jusqu'à l'oxygène, sans trop de pertes dues à l'absorption, comme cela a été réalisé dans les mesures de *Vaughan & Noyes* (l. c.) et *Eucken & Hardeck* (l. c.), la production d'ozone est considérable. Nous reviendrons plus loin sur ces questions.

²⁾ Voir mémoire précédent, page 1990.

atteint le meilleur rendement énergétique dans nos essais: 3,2 g d'ozone/kWh. Comparant ce rendement, obtenu en ozonant l'oxygène liquide, au meilleur rendement obtenu en ozonant l'oxygène gazeux¹⁾: 0,44 g/kWh, on réalise tout l'avantage que procure l'emploi de l'oxygène liquide²⁾.

A propos de ce rendement de 3,2 g d'ozone/kWh, il y a lieu de remarquer que l'on est arrivé à des rendements de beaucoup plus élevés par le procédé de l'effluve électrique, qui est une décharge froide. C'est ainsi qu'en effluant l'oxygène à la température de l'oxygène liquide on est parvenu à des rendements de 300 g d'ozone/kWh³⁾. Les rendements atteints en utilisant l'électrolyse pour la production d'ozone dépassent aussi notablement la valeur de 3,2 g d'ozone/kWh, mais cependant dans une mesure plus faible⁴⁾.

Mais on ne peut compter obtenir un rendement élevé avec la méthode photochimique; car, d'une part l'arc au mercure ou les étincelles de différents métaux, qui sont des décharges chaudes, dissipent une bonne partie de l'énergie fournie par la source de radiations, et d'autre part, les radiations de longueur d'onde inférieure à 2000 – 2100 Å (limite supérieure, résultant de nos recherches, du domaine spectral actif) constituent une très faible partie de l'énergie rayonnante de la source.

Sur ce dernier point il est intéressant de se faire une idée du rendement théorique de la production photochimique d'ozone, si l'on pouvait disposer – ce qui apparaît toutefois impossible – d'une source de lumière monochromatique émettant, sans perte de chaleur, une radiation appartenant au domaine spectral actif. Le calcul basé sur la loi d'équivalence d'*Einstein* nous donne les résultats suivants: pour la radiation 1750 Å, en admettant le processus signalé plus haut, aboutissant à la formation de deux molécules d'ozone par quantum absorbé: 508 g d'ozone/kWh. Pour la radiation 2000 Å, en admettant naturellement un des autres mécanismes envisagés aboutissant aussi au même rendement quantique: 559 g d'ozone/kWh⁵⁾.

§ 4. *Effets de l'abaissement de la température et de l'accroissement de la concentration.*

a) *Abaissement de la température.* D'une façon générale les réactions purement photochimiques sont relativement peu influencées par

¹⁾ Tableau II.

²⁾ Des rendements plus élevés eussent sans doute été obtenus si l'on avait pu faire circuler l'oxygène liquide dans le manchon entourant la lampe.

³⁾ *M. Ricca & E. Briner*, *Helv.* **38**, 329 (1955); *E. Briner & M. Ricca*, *Helv.* **38**, 340 (1955).

⁴⁾ Meilleur rendement: 12 g d'ozone/kWh (*E. Briner, R. Haefely & H. Paillard*, *Helv.* **20**, 1510 (1937)).

⁵⁾ Dans un mémoire ultérieur nous reviendrons sur les différents mécanismes envisagés en tenant compte des résultats de notre étude.

les variations de la température¹⁾ (coefficient de température assez voisin de 1). Mais dans la production photochimique de l'ozone, outre l'acte primaire, qui est proprement photochimique, il y a d'autres processus de nature chimique. Concernant l'action de l'abaissement de la température sur l'ensemble de ces processus, nous n'avons pas trouvé de données bien nettes.

Dans notre précédent travail²⁾ les comparaisons ont porté sur la production d'ozone par la lampe 450 W agissant dans des conditions expérimentales semblables, sur un courant d'oxygène gazeux à la pression atmosphérique, soit à 20°, soit à -183°. Dans le premier cas, il ne s'est produit aucune trace d'ozone, dans le deuxième cas, après 3 heures, une très faible quantité d'ozone mesurée par 0,09 cm³ de thiosulfate n/100 a été constatée.

On peut donc conclure que l'effet produit par l'abaissement de la température est très peu marqué si l'on considère l'étendue (+ 20° à -183°) de cet abaissement.

b) *Accroissement de la concentration.* En augmentant la concentration, on accroît l'absorption des radiations – l'absorption des radiations étant la condition photochimique nécessaire – et de plus, on élève la vitesse de production de l'ozone: la probabilité d'une rencontre d'un photon avec une molécule d'oxygène, pour la dissocier ou l'activer, s'accroît avec la concentration de ces molécules.

En ce qui concerne l'absorption, l'effet de l'accroissement de la concentration d'oxygène s'est manifesté dans nos mesures spectrographiques³⁾ par la constatation que les bandes de l'oxygène gazeux, faibles dans la région spectrale au-dessus de 2000 Å, s'élargissent et s'assombrissent dans le cas de l'oxygène liquide, pour donner une large bande continue de forte absorption couvrant tout l'ultraviolet jusque vers 2600 Å. Dans le cas des mélanges liquides d'azote et d'oxygène, les bandes de l'oxygène, tout en étant continues, sont nettement séparées.

Lorsque l'oxygène liquide a été plus ou moins fortement ozoné, la bande continue s'avance jusqu'à 2900 Å, en diminuant ainsi la transparence du système; cette diminution affecte naturellement aussi la région du spectre à laquelle appartiennent les radiations actives; d'où, comme on l'a relevé plus haut, abaissement du rendement de production de l'ozone dans l'oxygène liquide avec la durée des essais.

L'effet favorable de l'augmentation de la concentration de l'oxygène se manifeste dans plusieurs de nos séries d'essais. En faisant agir p.ex. la lampe à vapeur de mercure sur l'oxygène ou l'air, d'une part à l'état gazeux⁴⁾, et d'autre part à l'état liquide⁵⁾, la production

¹⁾ Berthoud, l. c.

²⁾ Voir page 1992, mémoire précédent.

³⁾ Celles également faites dans un travail antérieur, E. Briner & H. Karbassi, l. c.

⁴⁾ Tableau VI.

⁵⁾ Voir page 1992, mémoire précédent.

d'ozone est fortement augmentée lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état liquide.

L'effet de la concentration apparaît d'une façon particulièrement marquée, lorsqu'on compare les quantités d'ozone produites à -183° , en faisant agir la même lampe de 450 W sur l'oxygène, dans un cas à l'état de vapeur et dans l'autre cas à l'état liquide. Dans le premier cas¹⁾, la lampe étant à 15 cm de l'éprouvette *Dewar* contenant la vapeur d'oxygène liquide, on a obtenu, après une opération de 3 h, une quantité d'ozone mesurée par 0,09 cm³ de thiosulfate 0,01-n., et dans le second cas, la même lampe étant à une distance de 10 cm, on a mesuré la quantité d'ozone formée par 39 cm³ de thiosulfate 0,01-n. Ramenant alors par un calcul grossièrement approximatif à des conditions égales, on constate que l'augmentation de la production résultant de l'accroissement de la concentration, est de l'ordre de 1:350. On peut déduire de ce résultat que la part qui revient à la température dans l'augmentation du rendement, lorsqu'on passe de l'ozonation de l'oxygène liquide à -183° à celle de l'oxygène gazeux à la température de 20° env., est extrêmement faible.

RÉSUMÉ.

Dans la production d'ozone par la lampe à l'arc au mercure, agissant sur l'oxygène gazeux, en raison de la forte croissance avec la température de la vitesse de décomposition de l'ozone, la destruction thermique de ce corps provoque une diminution de rendement d'autant plus marquée que les lampes sont plus puissantes, au point que, malgré une réfrigération par circulation d'eau froide, les effets sur les phénomènes chimiques, propres à différents facteurs, peuvent être complètement masqués.

Faisant agir les lampes sur l'oxygène liquide à -183° , on évite la destruction thermique et on bénéficie de l'action très favorable due à la forte concentration de l'oxygène à l'état liquide (concentration 800 fois plus forte que dans l'oxygène gazeux).

Les meilleurs rendements atteints (de l'ordre de 3 g d'ozone/kWh, en opérant sur l'oxygène liquide) sont cependant de beaucoup inférieurs à ceux auxquels donne lieu la production de l'ozone par électrolyse et surtout par l'effluve électrique (décharges froides). Les raisons de cette infériorité tiennent au fort dégagement de chaleur des lampes à l'arc au mercure, et au fait qu'une partie très restreinte (précisée ci-après) des radiations du spectre est active pour la production d'ozone.

Quant à la région active du spectre, on montre qu'il faut admettre celle de 2000–2100 Å comme limite supérieure des longueurs d'onde des radiations productives d'ozone; en utilisant des lampes à l'arc au

¹⁾ Voir mémoire précédent, page 1992.

mercure, on constate que ce sont les raies du groupe 1850 Å, et les raies 1941, 1971 et 2000 Å qui sont surtout responsables de la production d'ozone.

Bien des arguments exposés ci-dessus ont pu être déduits des mesures effectuées dans le laboratoire de spectroscopie à l'Université de Bâle, du Professeur *Miescher*, dont le concours éclairé nous a été très précieux; nous lui en exprimons notre vive gratitude.

Nous remercions également M. le Professeur *B. Susz*, Directeur du laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, dans lequel les recherches expérimentales ont été achevées, d'avoir mis à notre disposition les instruments de ce laboratoire.

Enfin nous sommes reconnaissants à M. *Paillard*, chef de travaux du laboratoire de chimie théorique, technique et d'électrochimie de l'Université de Genève, dont nous avons souvent mis la grande expérience à contribution.

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

237. Synthèse des monochlorométhyl-phénanthrènes

par P. J. C. Fierens¹⁾, R. H. Martin et J. Van Rysselberge.

(13 X 55)

Dans le cadre d'une étude cinétique sur la réactivité des dérivés polycycliques aromatiques condensés²⁾, nous avons été amenés à synthétiser tous les monochlorométhyl-phénanthrènes.

Jusqu'à présent, seuls les isomères 1 et 9 ont été décrits. Toutefois, le chlorométhyl-1-phénanthrène n'a été obtenu³⁾ que comme produit secondaire de la chlorométhylation directe du phénanthrène et le procédé ne constitue pas un mode de préparation efficace de cet halogénure.

Nous avons donc mis au point la synthèse des chlorométhyl-1-, -2-, -3- et -4-phénanthrènes.

1^o *Chlorométhyl-1-phénanthrène*. L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'oxo-4-tétrahydro-1,2,3,4-phénanthrène nous a conduit au tétrahydro-1,2,3,4-hydroxy-1-méthyl-1-phénanthrène, et celui-ci, chauffé en présence de palladium sur noir animal⁴⁾ a donné le méthyl-1-phénanthrène (F. 122–122,5⁵⁾). Notons que *Haworth*⁵⁾ a proposé une méthode générale en deux stades, impliquant une déshydro-

¹⁾ Associé du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

²⁾ P. J. C. Fierens, H. Hannaert, J. Van Rysselberge & R. H. Martin, *Helv.* **38**, 2009 (1955).

³⁾ G. W. Badger & J. W. Cook, *J. chem. Soc.* **1949**, 163.

⁴⁾ R. P. Linstead & S. L. S. Thomas, *J. chem. Soc.* **1940**, 1130.

⁵⁾ R. D. Haworth, *J. chem. Soc.* **1932**, 1125.