

## 61. Le problème de la désozonation de l'air et de l'oxygène; propriétés de l'air et de l'oxygène désazonés<sup>1)</sup>

par E. Briner et E. Perrottet.

(31. III. 37.)

Le problème de la désozonation de l'air s'est posé à propos de notre étude<sup>2)</sup> d'une méthode d'analyse de l'ozone très dilué, fondée sur l'action catalytique exercée par l'ozone dans l'oxydation des aldéhydes, — le terme d'action catalytique étant employé ici dans son acception la plus large. Cette méthode s'est montrée suffisamment sensible pour permettre de mesurer des variations de concentration d'ozone de l'ordre des concentrations de l'ozone qui existe dans l'air; aux basses altitudes, ces concentrations, mesurées par les méthodes physiques, sont de l'ordre de  $10^{-8}$ <sup>3)</sup>. C'est ainsi qu'une addition, à l'air, d'ozone créant un accroissement de concentration de  $10^{-8}$  détermine, dans une solution hexanique d'aldéhyde butyrique (réactif que nous avons choisi à cause de sa sensibilité), un accroissement d'acidité de 2,5 cm<sup>3</sup> 0,1-N; or, c'est là une grandeur que l'on peut mesurer très aisément, en tous cas à 0,1 cm<sup>3</sup> 0,1-N près.

Mais l'ozone introduit dans l'air vient naturellement ajouter son effet à celui qui y est déjà contenu. La question s'est donc posée de connaître la part qui, dans l'oxydation de l'aldéhyde par l'air, revient à l'ozone. L'effet considérable produit sur l'oxydation de l'aldéhyde, dans les conditions de nos opérations, par l'addition de très faibles quantités d'ozone, conduisait à penser que cette part devait être considérable et même prépondérante. Pour la déterminer, il convenait donc de parvenir à désazoner l'air aussi complètement que possible. La sensibilité de notre méthode d'analyse de l'ozone très dilué nous a permis d'étudier commodément l'action des agents auxquels on peut avoir recours pour la désozonation.

Lorsqu'on veut décomposer l'ozone, on s'adresse généralement au chauffage, en tirant parti de l'action destructrice intense exercée par la chaleur sur l'ozone. Mais la vitesse de décomposition de l'ozone diminuant avec la concentration (réaction monomoléculaire) ou avec le carré de la concentration (réaction bimoléculaire), il fallait s'attendre

<sup>1)</sup> Une communication préliminaire sur ce sujet a été présentée à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, dans la séance du 18 mars 1937; voir les C.R. de cette Société.

<sup>2)</sup> E. Briner et E. Perrottet, C.R. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève, séance du 4 février 1937 et E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **20**, 293 (1937).

<sup>3)</sup> La concentration  $10^{-8}$  signifie qu'il y a  $10^{-8}$  cm<sup>3</sup> d'ozone dans 1 cm<sup>3</sup> de gaz; ainsi exprimées, les concentrations sont égales aux pressions partielles d'ozone dans un gaz dont la pression totale égale 1.

à ce que l'efficacité du chauffage fût considérablement réduite aux teneurs très faibles auxquelles l'ozone se trouve dans l'air. Autrement dit, pour opérer une désozonation de l'air, il doit être nécessaire d'élever passablement la température.

A ce sujet, des indications d'ordres de grandeurs peuvent être tirés des mesures de vitesses de décomposition de l'ozone, faites par divers auteurs. Nous nous baserons ici sur les données déjà anciennes que l'on doit à *Clément*<sup>1)</sup>, qui expérimenta jusqu'à 243° et déduisit de ses résultats une relation permettant le calcul des vitesses aux températures supérieures.

La formule utilisée est celle des réactions bimoléculaires; en effet, il a été établi qu'au-dessus de 100° les parois des récipients n'exercent pratiquement plus d'influence sur la réaction, qui s'accomplit selon le processus:



L'équation différentielle de la vitesse est donc:

$$-\frac{dC}{dt} = KC^2$$

dont l'intégrale est:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{1}{C}$$

$C_0$  étant la concentration initiale,  $C$  la concentration au temps  $t$ ; dans le mémoire de *Clément*, ces concentrations sont exprimées en grammes d'ozone par litre et le temps en minutes.

Quant aux variations de la constante de vitesse  $K$  avec la température, elles sont calculées par la formule:

$$\ln K = -\frac{5200}{T} + 14,939$$

proposée par *Clément*.

En nous servant de ces données, nous avons évalué les durées  $\Theta$  en secondes nécessaires à la réduction, à 1/1000, par décomposition, de la quantité d'ozone présente dans l'air à la concentration  $10^{-8}$ , soit  $2,1 \times 10^{-5}$  dans l'unité utilisée par *Clément*. Pour ces conditions, la formule ci-dessus devient:

$$\Theta = \frac{60 \times 0,001}{K \times 2,1 \times 10^{-5}}$$

Voici les valeurs de  $\Theta$  pour des températures centigrades croissantes:

Température	27°	100°	400°	600°	827°	1000°
$\Theta$	$1,6 \times 10^8$	$4,0 \times 10^6$	$1,7 \times 10^4$	640	169	82

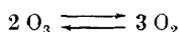
Ce tableau montre que, même aux températures relativement élevées, la destruction de l'ozone est bien loin d'être instantanée lorsque les concentrations sont très faibles, de l'ordre de celles atteintes dans l'air.

<sup>1)</sup> Ann. Physik [4], 14, 334 (1904).

D'autre part, il n'est pas indiqué d'élever par trop la température en raison de la formation de l'ozone par voie thermique. Les concentrations d'équilibre de l'ozone aux différentes températures peuvent être calculées à l'aide d'une équation tirée du théorème de *Nernst*. C'est ainsi que, selon *Pollitzer*<sup>1)</sup>, la constante

$$K = \frac{p_{O_3}^2}{p_{O_2}}$$

de l'équilibre



dans laquelle  $p_{O_3}$  et  $p_{O_2}$  représentent les pressions partielles de l'ozone et de l'oxygène, varie avec la température, selon la formule proposée :

$$\log K = \log \frac{x^2}{P} = -\frac{68400}{4,571 T} - 1,75 \log T \frac{0,005 T}{4,571} - 2,4$$

dans laquelle  $x$  est la fraction d'oxygène transformée en ozone et  $P$  la somme des pressions de l'ozone et de l'oxygène; pour les très faibles teneurs en ozone,  $P$  se confond avec la pression de l'oxygène. La pression de l'oxygène dans l'air étant  $\frac{1}{5}$  de la pression totale, la concentration en ozone, telle que nous avons convenu de l'exprimer, sera

$$C_{O_3} = \frac{x}{5}$$

Ci-après les valeurs de  $C_{O_3}$  ainsi calculées pour des températures centigrades croissantes<sup>2)</sup>

températures	273°	673°	1000°	1100°	1500°
$C_{O_3}$	$2,3 \times 10^{-32}$	$3,1 \times 10^{-16}$	$1,8 \times 10^{-12}$	$6,9 \times 10^{-12}$	$8,0 \times 10^{-10}$

En continuant à élever la température, la dissociation des molécules d'oxygène en atomes entre de plus en plus en ligne de compte, ce qui donne lieu à l'existence d'un maximum de concentration<sup>3)</sup>, dont la valeur,  $2,9 \times 10^{-7}$ , est atteinte à la température absolue de 3500°<sup>4)</sup>. Les nombres ci-dessus donnent une idée de l'ordre de grandeur de la concentration d'équilibre thermique de l'ozone dans l'air; ils indiquent aussi la limite jusqu'à laquelle on peut désosoner l'air. On voit que la concentration  $10^{-8}$ , réalisée dans l'air, est de beaucoup supérieure à cette limite, même à des températures de l'ordre de 1500°. L'ozone de l'air résulte d'ailleurs d'une réaction photochimique s'accomplissant dans la haute atmosphère, sous l'influence de radia-

<sup>1)</sup> Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem *Nernst'schen* Wärmetheorem, p. 101, Stuttgart 1912.

<sup>2)</sup> La formule proposée par *Möhler* (Das Ozon, p. 37, Braunschweig, 1921) ne diffère de celle de *Pollitzer* que par le coefficient du 3ème terme. La différence provient d'une autre valeur adoptée par *Möhler* pour la chaleur moléculaire de l'ozone. Les concentrations déduites de la formule de *Möhler* seraient d'ailleurs plus faibles que celles qui ont été calculées ci-dessus.

<sup>3)</sup> *E. Briner*, C. r. **155**, 1149 (1912); *J. Chim. Phys.* **12**, 109 (1914).

<sup>4)</sup> *E. Briner* et *B. Susz*, *Helv.* **18**, 1468 (1935).

tions à courte longueur d'onde qui y parviennent; l'ozone ainsi produit arrive ensuite par diffusion dans les couches basses.

*Méthodes utilisées pour la désozonation de l'air.*

Avant d'arriver au flacon barboteur contenant le réactif utilisé (solution de 5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde butyrique dans 20 cm<sup>3</sup> d'hexane), l'air passe dans un tube de verre, résistant aux températures élevées (Iena Supremaxglas), placé dans un four, puis dans un réfrigérant. Les dimensions du tube sont: diamètre 3 cm., longueur chauffée 70 cm.; le courant d'air circule au débit de 10 litres/heure. Avec ces données, on obtient pour la durée de passage du gaz dans la partie chauffée la valeur:

$$\frac{(1,5)^2 \times \pi \times 70 \times 3600}{10000} = 178 \text{ secondes}$$

D'après les calculs exposés plus haut, la température à laquelle il faudrait porter le tube pour réaliser la décomposition, au degré voulu, de l'ozone dans l'air, devrait dépasser 800°; c'est en effet au-dessus de ces températures que les durées nécessaires à la décomposition deviennent inférieures aux durées de passage du gaz dans la partie chauffée du tube. Le rapprochement des valeurs trouvées pour la durée calculée (169'') et la durée de passage (178'') à la température, 827° (1100° abs.) revêt un caractère fortuit, car on ne peut demander aux formules utilisées que des indications d'orientation.

C'est pourquoi nous avons effectué une série d'essais en portant le tube à des températures croissantes et en mesurant l'accroissement d'acidité du réactif d'analyse (solution hexanique d'aldéhyde butyrique): Voici les valeurs enregistrées:

Température	Accroissement d'acidité en cm <sup>3</sup> 0,1-N
Température ordinaire	1,8
600°	1,1—1,4
830°	0—0,1

Comme on le voit et conformément aux prévisions, la température 400° n'est pas suffisante<sup>1)</sup>, et il est nécessaire d'atteindre des températures de l'ordre de 800—850° environ pour ne plus constater d'accroissement d'acidité du réactif. Autrement dit, le chauffage à 800—850°, dans les conditions des essais, détruit pratiquement tout l'ozone contenu dans l'air, du moins jusqu'à la limite de sensibilité donnée par notre méthode.

Pour désozoner l'air, nous avons étudié aussi un autre procédé, de nature chimique, consistant à mettre l'air en contact prolongé, successivement avec une solution de bisulfite de sodium et avec une solution de soude caustique concentrée. Après ce traitement, l'air passant dans le réactif aldéhydique, n'a plus donné lieu à un accroissement d'acidité. Mais ce procédé occasionne quelques changements dans la composition de l'air: légère diminution de la teneur en oxygène, absorption de l'anhydride carbonique, ce qui peut constituer un inconvénient si l'on veut étudier méthodiquement les particularités de l'action de l'air désozoné dans les oxydations chimiques et surtout dans les oxydations biologiques.

<sup>1)</sup> Dans une communication faite à la Soc. de Physique et d'Histoire naturelle de Genève (*E. Briner, F. Chodat et H. Paillard, C. R. 52, 128 (1935)*) et relative à l'action de l'ozone sur la croissance des plantes, il avait été constaté déjà que l'air, après chauffage à 400°, agissait de la même façon que l'air ordinaire sur la croissance des plantes examinées. Il n'était cependant pas possible de conclure de cette constatation à l'inefficacité du chauffage à 400° quant à la désozonation de l'air; car dans les conditions des observations, plusieurs facteurs interviennent en plus de l'ozone, dans le phénomène.

Les résultats qui viennent d'être relatés seront mis à profit pour l'analyse de l'ozone dans l'air (voir note suivante). Mais ils comportent une signification qui a retenu notre attention, savoir que la désosonation de l'air le prive de son pouvoir oxydant vis-à-vis de l'aldéhyde butyrique en solution, cela dans les conditions où ce réactif a été utilisé, soit dans l'obscurité.

Les constatations faites pour l'aldéhyde butyrique peuvent d'ailleurs être étendues à d'autres aldéhydes en solution; nous avons reconnu en effet que l'aldéhyde benzoïque dans le tétrachlorure de carbone n'est pas non plus oxydé dans l'obscurité par l'air désosonné.

L'importance du facteur obscurité dans le phénomène doit être souligné; car nous avons observé que la lumière visible exerce un effet accélérateur sur l'oxydation des aldéhydes. Aux concentrations pas trop faibles (au-dessus de 0,1 %) d'ozone dans l'air, l'action de la lumière visible sur l'oxydation de l'aldéhyde est de beaucoup inférieure à celle de l'ozone, mais lorsque l'ozone est très dilué comme c'est le cas dans l'air ordinaire, l'effet de la lumière visible devient prédominant, au point qu'il masque celui de l'ozone<sup>1</sup>).

Pour confirmer le fait que l'ozone est bien l'agent déterminant de l'oxydation par l'air de l'aldéhyde dans les conditions précitées, on a ajouté à l'air préalablement désosonné, de l'ozone en quantité propre à reconstituer à peu près la teneur primitive présumée ( $10^{-8}$ ) et l'on a retrouvé un accroissement d'acidité du réactif de 1,8 cm<sup>3</sup> 0,1-N, qui correspond bien à celui enregistré pour l'air ordinaire.

Ces constatations doivent entraîner comme conséquence que l'oxygène, qui provient de l'air, détient aussi de son contenu en ozone son pouvoir oxydant vis-à-vis des aldéhydes soumis à son action, dans les conditions indiquées plus haut. L'expérience a encore confirmé cette présomption: l'oxygène ordinaire, tel qu'il est livré en tube, a donné lieu à un accroissement d'acidité du réactif de 1,8 cm<sup>3</sup> 0,1-N et l'oxygène électrolytique à un accroissement de 2,3 cm<sup>3</sup> 0,1-N<sup>2</sup>); après désosonation, les gaz de ces deux provenances ont perdu leur pouvoir oxydant à l'égard de l'aldéhyde.

De cette série d'essais, on peut donc conclure que les propriétés oxydantes de l'air ou de l'oxygène désosonné sont différentes de celles

<sup>1</sup>) Nous nous proposons de soumettre à une étude plus approfondie, et dans les conditions expérimentales adoptées, l'action de la lumière visible associée ou non à celle de l'ozone, dans l'oxydation des aldéhydes; cette étude viendrait compléter les recherches faites par *Bäckström* (Am. Soc. 49, 1460 (1927)) sur l'action de la lumière ultraviolette dans l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et celle de *Briner* et *Biedermann* (Helv. 16, 119 (1933)), qui examinèrent les actions simultanées de l'ozone et de la lumière ultraviolette dans cette même oxydation.

<sup>2</sup>) Ce résultat semble prouver que l'oxygène électrolytique est plus riche en ozone que l'oxygène ordinaire, dont l'action est à peu près la même que celle de l'air dont il est tiré.

de l'air et de l'oxygène ordinaires, vis-à-vis de certains réactifs soumis à l'action de ces gaz dans l'obscurité.

Il convient de rappeler ici que divers corps, ajoutés à l'aldéhyde benzoïque, agissent d'une manière plus ou moins marquée sur la vitesse d'oxydation. On a signalé<sup>1)</sup> comme accélérateurs de la réaction, des sels de fer et de cuivre, et comme catalyseurs retardateurs des corps tels que les phénols, les amines, l'iode, le soufre, etc., dont l'action antioxygène a été reconnue par *Moureu et Dufraisse*<sup>2)</sup> précisément sur l'aldéhyde benzoïque. Certains auteurs vont même jusqu'à admettre que l'aldéhyde benzoïque absolument pur n'était pas autoxydable en l'absence de catalyseur et à l'obscurité; la faible oxydation qui se manifeste alors serait à attribuer à des impuretés que l'aldéhyde renferme ou que lui apportent (sels de manganèse) les parois des récipients<sup>3)</sup>.

Quoi qu'il en soit de ces constatations, il n'en reste pas moins que, dans les conditions de nos essais: mise en contact par barbotage dans l'obscurité du gaz — air ou oxygène — et des solutions d'aldéhyde<sup>4)</sup>, l'ozone joue le rôle essentiel puisque, détruisant ce corps par la chaleur, on prive le gaz — air ou oxygène — de son pouvoir oxydant vis-à-vis des solutions d'aldéhyde, et que ce pouvoir oxydant lui est restitué si l'on rétablit, par addition d'ozone au gaz désozoné, la teneur primitive en ozone. C'est donc bien ici l'ozone qui fonctionne comme catalyseur et cette observation conduit à rechercher, non seulement dans les liquides ou dans les récipients qui les contiennent, mais dans le gaz oxydant, les causes des variations souvent enregistrées dans l'autoxydation de corps tels que les aldéhydes.

Enfin, le rôle déterminant de l'ozone dans ces oxydations est attesté par l'application même, qui est faite, de cette propriété à la mise en œuvre d'une méthode très sensible d'analyse de l'ozone très dilué<sup>5)</sup>.

L'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone de l'air dans les autoxydations chimiques étant établie, on peut se demander si des actions semblables se produisent dans les oxydations biologiques. Il a été fait allusion plus haut à une série d'essais<sup>6)</sup> entreprise

<sup>1)</sup> *Kuhn et Meyer*, *Naturwiss.* **1928**, 1029.

<sup>2)</sup> Congrès Solvay, 1925, Structure et activité chimique, autoxydation et phénomènes catalytiques, p. 524.

<sup>3)</sup> Voir sur ce sujet la belle étude consacrée par *E. Reymond* à l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque (*J. Chim. Phys.* **28**, 316, 421 et 480 (1931)).

<sup>4)</sup> Nous n'avons pas pris des précautions spéciales pour la purification des aldéhydes, qui sont des produits purs *Schering-Kahlbaum*; les aldéhydes renferment toujours un peu d'acidité, qui est due au contact avec l'air; on réduit notablement cette acidité par distillation du produit.

<sup>5)</sup> Voir à ce sujet la note précédente (*Helv.* **20**, 293 (1937)) et la note suivante, *Helv.* **20**, 458 (1937).

<sup>6)</sup> *E. Briner, F. Chodat et H. Paillard*, La présence de l'ozone dans l'air et son influence sur la croissance des plantes, loc. cit.

en vue d'examiner si la croissance des plantes est favorisée par l'addition, à l'air, de faibles proportions d'ozone. On avait alors reconnu un effet positif appréciable pour certaines plantes (maïs, avoine) cultivées dans un air constamment renouvelé, auquel on avait ajouté une quantité d'ozone équivalent à une concentration de  $10^{-7}$ ; les proportions d'ozone ajoutées ainsi représentent à peu près 100 fois la teneur en ozone existant dans les basses couches de l'atmosphère de nos régions. Mais dans les conditions où il fut enregistré, cet effet doit être considéré comme une résultante de plusieurs actions, dont celle de la lumière et celle de l'ozone. Pour séparer, comme nous l'avons fait dans nos essais sur les solutions d'aldéhyde butyrique et benzoïque, les actions qui reviennent en propre à l'oxygène, à l'ozone et à la lumière, lorsque l'agent oxydant est l'air ordinaire, il importerait d'étudier des oxydations biologiques s'accomplissant dans l'obscurité, en comparant les effets obtenus avec l'air ordinaire et avec l'air désozoné<sup>1)</sup>.

Quant au mécanisme explicatif du rôle joué par l'ozone dans les autoxydations, nous renvoyons à la série de mémoires parus sur ce sujet<sup>2)</sup>; dans ces mémoires, ce rôle a été attribué au fait que l'ozone fonctionne comme amorceur des chaînes de réaction, par lesquelles on interprète généralement le mécanisme des autoxydations.

#### RÉSUMÉ.

Pour réaliser une désozonation efficace d'un gaz très dilué en ozone, comme l'air, qui en contient à la concentration de  $10^{-8}$  environ, il est nécessaire de chauffer le gaz au-dessus de  $800^{\circ}$ , sans aller cependant jusqu'à des températures auxquelles les concentrations d'équilibre thermique de l'ozone sont de l'ordre des teneurs de l'air en ce gaz.

L'air et l'oxygène désozonés perdent leurs propriétés oxydantes sur des solutions d'aldéhyde étudiées à l'abri de la lumière, ce qui tend à prouver que, dans ces conditions, ces propriétés oxydantes sont dues à l'ozone.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève, mars 1937.

---

<sup>1)</sup> Des expériences sont entreprises dans cette direction à l'Institut de Botanique de l'Université de Genève, avec le concours éclairé de M. le Prof. *F. Chodat*, Directeur de cet Institut.

<sup>2)</sup> Parus sous le titre: Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation, dans *Helv.*, années 1932, 1933, 1935 et 1936.