

### 38. Recherches sur l'oxydation du gaz sulfureux par l'oxygène ou le mélange oxygène-ozone en présence de gel de silice. Adsorption de l'ozone dans le gel de silice, le gel d'alumine et le coton

par E. Briner et A. Lachmann.

(25 XII 42)

L'oxydation de l'anhydride sulfureux revêt, comme on le sait, une importance à la fois scientifique et technique; nombreux sont les corps qui ont été proposés pour accélérer cette oxydation, pour laquelle l'industrie a recours à des masses de contact à base de platine ou d'oxyde de fer ou d'oxyde de vanadium.

Ayant constaté l'action efficace du gel de silice dans la peroxydation de l'oxyde d'azote<sup>1)</sup>, nous avons jugé intéressant d'examiner si ce gel pouvait aussi, dans des conditions appropriées, exercer une action semblable sur l'oxydation de l'anhydride sulfureux. A notre connaissance du moins, cette question ne paraît pas, en effet, avoir fait l'objet de recherches expérimentales jusqu'à présent<sup>2)</sup>. Mais notre attention s'est spécialement portée sur les effets qui, dans cette réaction, résultent de la présence en différentes proportions d'ozone dans l'oxygène. A ce sujet, il faut rappeler que si l'ozone, par lui-même, ne se combine pas avec l'anhydride sulfureux à la température ordinaire et à basse température, en revanche, en présence d'eau, c'est-à-dire lorsqu'on a affaire à l'acide sulfureux, l'action de l'ozone est particulièrement efficace<sup>3)</sup>. En effet, dans ces conditions, l'ozone exerce une action inductrice sur l'oxygène, en entraînant dans l'oxydation des molécules d'oxygène qui, autrement, seraient restées inactives; autrement dit, l'ozone se comporte, dans ce cas, comme un véritable catalyseur d'oxydation<sup>4)</sup>. Or, le gel de silice renfermant des proportions plus ou moins fortes d'eau, on pouvait supposer que l'effet constaté pour les solutions d'acide sulfureux, de sulfites ou d'hydrogénosulfites se produirait aussi dans ce cas en donnant lieu à une forte fixation d'oxygène sur l'anhydride sulfureux, même à de faibles teneurs des gaz en ozone.

<sup>1)</sup> E. Briner et B. Sguaitamatti, *Helv.* **23**, 1916 (1940) et **24**, 88 et 421 (1941). Des résultats semblables ont été enregistrés dans des recherches actuellement en cours au laboratoire, faites par l'un de nous (E. B.) en collaboration avec E. Löwy et portant sur l'action du gel d'alumine.

<sup>2)</sup> Dans l'ouvrage de *Freundlich*, *Kapillarchemie*, Leipzig, 1930, l'auteur discute (t. I, p. 208), sur la base des lois de l'adsorption, la réaction  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$ , mais effectuée en présence de platine.

<sup>3)</sup> E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, *Helv.* **24**, 804 (1931).

<sup>4)</sup> E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, loc. cit.; E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **15**, 227 (1932) et **16**, 548 (1933).

Les déterminations, dont le mode d'exécution sera exposé plus loin, ont abouti à un certain nombre de résultats qui, bien que peu concluants en faveur de l'emploi du gel de silice pour l'oxydation du gaz sulfureux, présentent néanmoins quelque intérêt pour la connaissance des processus chimiques dans les systèmes adsorbés.

Il a été constaté tout d'abord que, dans les essais faits aux températures de 0°, 100°, 200° et 400°, en présence de gel de silice partiellement déshydraté par un chauffage préalable — comme il est recommandé en général — le mélange  $\text{SO}_2\text{—O}_2$  ne donnait lieu qu'à une très faible combinaison de ces deux corps.

Dès que l'on incorpore de l'ozone au mélange gazeux, les rendements de transformation s'élèvent fortement. Mais, dans le phénomène, l'ozone est loin d'être complètement utilisé car, dans les conditions des meilleures mesures, l'oxygène fixé ne représente guère que 10 à 20 % de celui apporté par l'ozone. Ainsi, l'emploi de l'ozone, associé au gel de silice — et d'une façon générale à un adsorbant — ne présente pas d'intérêt technique pour l'oxydation du gaz sulfureux en acide sulfurique.

Quant au mécanisme de la réaction, on est conduit à admettre qu'il n'y a pas eu fixation directe de l'ozone sur le gaz sulfureux, mais que l'eau du gel doit participer à la réaction selon le processus indiqué plus haut: formation d'acide sulfureux et oxydation, accélérée par l'ozone, de cet acide en acide sulfurique. La non-intervention d'une réaction directe entre le gaz sulfureux et l'ozone est attestée notamment par la persistance de la coloration bleu-violet, caractéristique de l'ozone, lorsque ce corps se trouve adsorbé à côté de gaz sulfureux dans le gel de silice à basse température.

Mais il importait surtout de rechercher la cause des grandes déperditions en ozone lors de sa mise en contact avec l'anhydride sulfureux en présence du gel de silice. A cet effet, nous avons été amenés à étudier l'adsorption de l'ozone dans le gel de silice<sup>1)</sup>, en opérant dans des conditions en tous points semblables à celles réalisées dans les essais portant sur le système  $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—O}_3$ . Les pesées et dosages effectués dans ces essais nous ont montré que l'ozone est détruit dans le gel à une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée et que sa concentration dans l'oxygène est plus forte. Ainsi, les pertes d'ozone dans les essais relatés plus haut doivent être attribuées à la destruction de ce corps, favorisée, comme on pouvait s'y attendre d'ailleurs, par la présence du gel agissant comme catalyseur. En effet, du fait de cette action catalytique, le système

---

<sup>1)</sup> Des recherches sur le sujet ont déjà été faites auparavant par *Magnus et Grühling*, Z. physikal. Ch. [A] 145, 27 (1929), mais les conditions expérimentales étaient différentes de celles dans lesquelles nous avons opéré sur le système gel de silice— $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—O}_3$ .

doit tendre plus rapidement à son équilibre et celui-ci correspond, pour l'ozone, à une décomposition pour ainsi dire complète. C'est par la décomposition plus ou moins forte de l'ozone que s'interprètent les particularités observées dans la réaction de l'ozone sur le gaz sulfureux en présence de gel de silice.

De plus, il ressort de nos expériences un certain parallélisme entre le degré de destruction de l'ozone et le pouvoir adsorbant du gel lorsqu'on le déshydrate de plus en plus par un chauffage préalable.

Cependant, lorsque les concentrations en ozone diminuent, les lois de l'adsorption, telles qu'elles sont exprimées notamment par la formule de *Freundlich*, font prévoir que les proportions adsorbées de l'ozone contenu dans le mélange gazeux augmentent au fur et à mesure que s'abaisse la teneur en ozone dans le gaz; ces proportions tendent même vers l'infini lorsque la concentration de l'ozone tend vers zéro.

D'autre part, le froid contribuant à la fois à atténuer le taux de destruction de l'ozone et à accroître fortement l'adsorption, on conçoit que, en faisant circuler un mélange, même extrêmement pauvre en ozone, sur le gel de silice maintenu à basse température, la majeure partie de cet ozone puisse être retenue. Nous reviendrons plus loin sur la portée de cette conséquence pour l'adsorption dans le gel de silice d'un ozone très fortement dilué.

Quelques essais portant sur l'adsorption de l'ozone par le gel d'alumine ont conduit à des résultats semblables à ceux trouvés pour le gel de silice.

Quant au coton dont l'étude a été faite aussi à ce même point de vue, son action adsorbante est caractérisée par une faible décomposition de l'ozone.

## Partie expérimentale.

### *Essais avec le gel de silice.*

En principe, la méthode expérimentale utilisée a consisté à faire passer, sur le gel de silice, des mélanges, soit d'oxygène et de gaz sulfureux, soit d'oxygène, de gaz sulfureux et d'ozone. Les quantités globales des gaz adsorbés sont déterminées par des variations du poids du gel de silice. On soumet ensuite le gel à l'analyse, en ayant recours à des procédés appropriés, qui indiquent les quantités de gaz sulfureux oxydé. Celles-ci, rapportées aux quantités de gaz sulfureux, d'oxygène ou d'ozone qui ont été mises en présence du gel, conduiront à la connaissance des coefficients d'utilisation de chacun de ces gaz dans l'oxydation du gaz sulfureux.

L'appareillage et le mode expérimental devant être décrits en détail ailleurs<sup>1)</sup>, nous nous bornerons ici à quelques indications essentielles.

Le gaz sulfureux a été préparé par la réaction de l'acide sulfurique sur l'hydrogénosulfite, qui donne un produit très pur. Il est condensé et conservé à l'état liquide dans

<sup>1)</sup> Voir sur le sujet: *A. Lachmann*, thèse Genève, 1943.

un tube de verre pourvu d'un robinet tenant la pression, qui permet de régler le débit de sortie du gaz. L'oxygène est le gaz industriel livré en tube; il contient 1 à 2% d'azote. L'ozone est préparé par passage d'oxygène dans des effluveurs du type *Siemens-Berthelot*.

L'appareil comprend en outre des anémomètres mesureurs de débit et des tubes contenant des substances desséchantes appropriées aux gaz. Les quantités d'ozone admises dans le tube sont déterminées, soit par le débit de l'oxygène renfermant l'ozone à une concentration mesurée, soit en utilisant la méthode dite du double circuit; celle-ci<sup>1)</sup> permet, par le dosage de l'ozone dans l'un des circuits, de connaître exactement la quantité de ce gaz, ayant passé dans le circuit d'utilisation. Les analyses de l'ozone sont faites selon le procédé habituel à l'iodeure de potassium.

Comme on l'a indiqué plus haut, les quantités de gaz sulfureux adsorbées et oxydées ont été déterminées par l'analyse des solutions aqueuses résultant du traitement du gel de silice par l'eau, après les opérations. Un dosage iodométrique donne l'acide sulfureux et une titration alcalimétrique fournit l'acidité totale. La différence conduit à la connaissance du taux d'oxydation de l'anhydride sulfureux.

*Gel de silice.* Nous avons utilisé, dans nos essais, un gel d'usage courant au laboratoire<sup>2)</sup>; il s'agit d'un produit granulé aux dimensions de 8 mm., pour lequel on indique un développement de surface de 450 m<sup>2</sup> au gramme. Ce gel a une teneur en eau de 10% environ. Sauf autre indication, il a été employé après un chauffage préalable de quelques heures à 200°. Ce traitement, qui est généralement recommandé, réduit sa teneur en eau à 5—7% et augmente son pouvoir adsorbant.

#### RÉSULTATS.

##### *Essais avec le mélange SO<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>.*

Dans l'intervalle des températures où les mesures ont été faites, soit entre 0° et 400°, les quantités d'anhydride sulfureux oxydées et retrouvées sous forme d'acide sulfurique dans le gel (2,6 à 4,5 gr.) contenu dans le tube-laboratoire ont été faibles. Ainsi, à 0°, les proportions oxydées du gaz sulfureux admis dans le tube ont été de 0,031 % (soit 0,012 % par gr. de gel) et, à 400°, de 0,12 % (soit 0,04 % par gr. de gel). Comme on le verra par la suite, ces proportions peuvent être considérées comme minimales par rapport à celles que l'on enregistre lorsqu'on fait intervenir l'ozone.

Lors de l'adsorption du gaz sulfureux dans le gel, celui-ci prend une teinte jaune-clair lorsque la mise en contact a lieu au-dessous de 200°; au-dessus, le gel reste incolore, ce qui est attribuable — fait d'ailleurs confirmé par les analyses — à ce que les quantités d'anhydride sulfureux retenues sont faibles. En revanche, le produit résultant de l'oxydation de l'anhydride sulfureux dans le gel est beaucoup moins désorbé.

##### *Essais sur les mélanges SO<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—O<sub>3</sub> en présence de gel de silice.*

Un grand nombre d'essais ont été faits en faisant circuler ces mélanges sur du gel maintenu à différentes températures. De l'en-

<sup>1)</sup> Cette méthode a été mise au point dans ce laboratoire et a souvent été exposée dans de précédents mémoires sur l'ozonation de diverses substances.

<sup>2)</sup> Produit variété E, dite „engporig“, fourni par la maison *Gebr. Hermann, Köln-Bayenthal*.

semble des résultats enregistrés, qui seront exposés en détail ailleurs<sup>1)</sup>, nous extrayons un certain nombre de données, qui feront apparaître les caractéristiques de l'oxydation, en présence de gel de silice, du gaz sulfureux par l'oxygène contenant de l'ozone. L'effet de l'ozone se marquera en comparant, dans des conditions expérimentales semblables, les proportions de gaz sulfureux oxydées en présence ou en l'absence de l'ozone.

Les coefficients caractéristiques de ces processus seront les suivants: En ce qui concerne l'oxydation de l'anhydride sulfureux, on considérera les proportions en % de SO<sub>2</sub> admises dans le tube qui ont été oxydées; elles sont désignées par les abréviations R<sub>oxy</sub>; ces mêmes proportions, mais rapportées à 1 gr. de gel, sont désignées par R<sub>oxy/gel</sub>. En ce qui concerne l'ozone, on peut apprécier son degré d'utilisation en admettant qu'une molécule d'anhydride sulfureux est oxydée par une molécule d'ozone, ce qui correspondrait à l'intervention d'un atome actif d'oxygène par molécule d'ozone consommée. Ce mode d'appréciation suffit pour mesurer l'activité de l'ozone mise en présence du gaz sulfureux dans le gel. Il y a lieu cependant de ne pas préjuger du mode d'intervention de l'ozone car, si, comme cela résulte de nos essais, l'ozone agit aussi comme catalyseur — c'est-à-dire comme entraîneur de l'oxygène dans l'oxydation —, il est clair qu'un rapport stoechiométrique entre l'ozone et l'anhydride sulfureux ne présente plus de sens. Néanmoins, pour les comparaisons, nous adopterons ce mode d'estimation. Nous prendrons alors, comme coefficient caractéristique, le rapport du nombre des molécules SO<sub>2</sub> oxydées au nombre de molécules d'ozone admises dans le tube. Ce rendement d'utilisation de l'ozone, exprimé en %, est désigné par l'abréviation R<sub>O<sub>3</sub></sub> et sa valeur, rapportée à 1 gr. de gel, est désignée par R<sub>O<sub>3</sub>/gel</sub>.

Dans les tableaux, nous donnerons en outre les températures (t) auxquelles le gel est maintenu pendant les opérations, la durée des essais en heure (durée), les quantités de gel en gr. contenues dans le tube (gel), le débit d'oxygène en litres/heure (D<sub>O<sub>2</sub></sub>), le débit du gaz sulfureux en gr./h (D<sub>SO<sub>2</sub></sub>), la concentration de l'ozone dans l'oxygène (C<sub>O<sub>3</sub></sub>), la quantité de gaz sulfureux oxydé retrouvée comme acide sulfurique dans l'analyse du gel après l'opération, la quantité d'ozone qui a circulé (Q<sub>O<sub>3</sub></sub>).

Au sujet de la composition des mélanges, il convient de remarquer que les débits de 2—3 gr./h. de SO<sub>2</sub> correspondent à peu près à 1 litre. Or, comme le débit de l'oxygène est d'un peu plus de 4 litres/h., et que théoriquement, pour l'oxydation de SO<sub>2</sub> au degré SO<sub>3</sub>, un volume de SO<sub>2</sub> réagit sur ½ volume d'oxygène, l'oxygène est toujours en grand excès; environ 8 fois la quantité nécessaire. Tous les essais ont été faits à la pression ordinaire.

**Tableau I.**

t . . . . .	0°	110°	200°	250°	300°
durée . . . . .	5 h	8 h	8 h	8,5 h	8 h
gel . . . . .	2,77	2,45	5,04	4,55	5,3
D <sub>SO<sub>2</sub></sub> . . . . .	2,04	2,47	2,88	2,56	2,56
Q <sub>SO<sub>2</sub></sub> . . . . .	0,142	0,57	1,38	0,42	0,202
Q <sub>O<sub>3</sub></sub> . . . . .	0,925	1,64	1,47	1,49	1,48
R <sub>oxy</sub> . . . . .	1,1	2,3	5,1	1,55	0,79
R <sub>oxy/gel</sub> . . . . .	0,4	0,94	1,01	0,34	0,16
R <sub>O<sub>3</sub></sub> . . . . .	9,1	20,8	60	16,8	4,95
R <sub>O<sub>3</sub>/gel</sub> . . . . .	3,2	8,5	11,8	3,7	1,52

<sup>1)</sup> Alfred Lachmann, thèse Genève, 1943.

Dans le tableau I, nous transcrivons un certain nombre de résultats qui se rapportent à des températures différentes, mais à une même concentration d'ozone  $\text{CO}_3 = 2\%$  et à un même débit d'oxygène  $\text{DO}_3 = 4,3$  litres/heure.

La première constatation à faire en comparant ces rendements d'oxydation à ceux qui ont été obtenus, toutes autres conditions égales, en l'absence d'ozone, est l'effet extrêmement marqué exercé par l'ozone. Ainsi, à  $0^\circ$ , la valeur de  $R_{\text{oxy/gel}}$  en présence de l'ozone est de  $0,4\%$  contre  $0,03\%$  en l'absence d'ozone. A  $200^\circ$  environ (qui est la région de la température optimum) on a trouvé, pour  $R_{\text{oxy/gel}}$ , en présence de l'ozone,  $1,01\%$  contre  $0,04\%$  en l'absence d'ozone, à  $400^\circ$ , où le rendement a été le plus élevé.

A noter ensuite que, aux températures les plus favorables, les rendements d'utilisation de l'ozone ont atteint des valeurs de l'ordre de  $60\%$ , ce qui correspond à un coefficient d'utilisation (selon le mode d'appréciation adopté) de près de  $12\%$  par gr. de gel.

Dans le tableau II, nous rassemblons quelques résultats enregistrés dans des essais effectués en faisant varier la concentration d'ozone aux températures de  $100$  et  $200^\circ$  où l'on a obtenu les rendements les meilleurs.

**Tableau II.**

Pour ne pas multiplier les chiffres<sup>1)</sup>, nous nous bornons à transcrire les valeurs les plus caractéristiques, soit celles de  $R_{\text{oxy/gel}}$  et  $R_{\text{O}_3/\text{gel}}$ .

t . . . . .	100—110°			200°	
$\text{C}_{\text{O}_2}$ . . . . .	2%	2,8	3,84	1,01	3,8
$R_{\text{oxy/gel}}$ . . . .	0,94	1,29	1,06	1,01	1,59
$R_{\text{O}_3/\text{gel}}$ . . . .	8,5	6,9	4,2	11,8	6,4

Ainsi, comme on le constate, l'augmentation de la concentration, qui est favorable jusqu'à une valeur optimum pour le rendement d'oxydation (à  $200^\circ$ , la concentration optimum est au-dessus de  $3,8\%$ ), ne l'est pas pour le rendement d'utilisation de l'ozone, lequel diminue avec la concentration croissante.

Ainsi, ces essais démontrent que l'ozone, qui n'agit pas sur le gaz sulfureux à l'état gazeux ou à l'état liquide, provoque une oxydation très notable de l'anhydride sulfureux lorsque le système  $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—O}_3$  est en présence de gel de silice. Il y a lieu d'examiner de plus près la question du mode d'oxydation du gaz sulfureux en présence de gel. Deux possibilités peuvent être envisagées:

1° L'oxydation aboutit au trioxyde de soufre retenu ensuite sous forme d'acide sulfurique dans l'eau du gel. L'anhydride  $\text{SO}_3$  ne paraît pas avoir été retenu comme tel, du moins en fortes proportions. En

<sup>1)</sup> Ils seront donnés avec plus de détails dans la thèse de A. Lachmann, loc. cit.

effet, dans les essais à 200°, on a bien constaté quelquefois la production de brouillards analogues à ceux qui se produisent dans la formation d'anhydride sulfurique par action catalytique de l'amianté platiné sur le mélange  $\text{SO}_2\text{-O}_2$ . Mais l'anhydride sulfurique ainsi désorbé ne représente qu'une très petite quantité par rapport à celle du produit d'oxydation retenu dans le gel.

2° La fixation de l'oxygène s'opère sur l'acide sulfureux résultant de l'adsorption de gaz sulfureux par le gel de silice et de sa réaction ultérieure sur l'eau du gel. Le processus d'oxydation serait donc analogue à ce qui se passe dans les solutions aqueuses d'acide sulfureux où, comme on l'a montré<sup>1)</sup>, l'ozone agit non seulement comme oxydant mais aussi comme catalyseur d'oxydation.

Nous sommes conduits à donner la préférence à cette deuxième possibilité en constatant les quantités assez fortes du produit d'oxydation du gaz sulfureux retrouvées dans un gel non déshydraté traversé par le mélange  $\text{SO}_2\text{-O}_2$ , c'est-à-dire ne contenant pas d'ozone.

De plus, dans un essai effectué à la température de  $-60^\circ$ , on a observé que le gel prenait la teinte bleu-violet caractéristique de l'ozone liquide ou en solution assez concentrée et que cette teinte persistait malgré la présence de gaz sulfureux adsorbé en grandes quantités. Cette constatation atteste aussi, comme l'observation semblable — à laquelle il a été fait allusion au début de cet article — qui a été faite lorsqu'on met en présence de l'ozone et de l'anhydride sulfureux liquide, que l'ozone ne réagit pas directement ou ne réagit que très lentement avec l'anhydride sulfureux.

Mais, malgré les accroissements notables de rendement qu'il procure dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence de gel de silice, l'emploi de l'ozone ne s'avère pas avantageux pour cette opération. En effet, il subit, lors de son contact avec le gel, une destruction qui s'explique d'ailleurs par les propriétés catalytiques mêmes du gel. Favorisant l'établissement de l'état d'équilibre le plus stable, le gel doit contribuer à accélérer la décomposition de l'ozone, dont l'état d'équilibre dans les conditions des opérations correspond à des concentrations infimes.

Les caractéristiques de l'action exercée par l'ozone, telles qu'elles ont été établies par les essais, s'interprètent par l'intervention de cette décomposition. On conçoit en effet qu'en élevant la température, on accélère les processus d'oxydation, mais aussi la décomposition de l'ozone, d'où l'existence de zone de températures optima. D'autre part, on comprend aussi que l'ozone sera mieux utilisé aux faibles concentrations où il se décompose moins vite en présence du gel.

---

<sup>1)</sup> E. Briner, S. Nicolet, H. Paillard et H. Biedermann, loc. cit.; E. Briner et H. Biedermann, loc. cit.

A la suite de ces constatations, nous avons été conduits à étudier pour elle-même l'adsorption de l'ozone dans le gel de silice ou dans d'autres systèmes adsorbants.

*Adsorption de l'ozone par le gel de silice.*

La méthode expérimentale est semblable à celle qui a été pratiquée pour les essais sur l'adsorption, par le gel de silice, des systèmes  $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—O}_3$ . Un poids donné de l'adsorbant est placé dans le tube-laboratoire, ce dernier étant maintenu à la température choisie ( $0^\circ$  ou des températures comprises entre  $0^\circ$  et  $-80^\circ$ , réalisées à l'aide des mélanges alcool-anhydride carbonique solide); on y fait circuler le courant d'oxygène ozoné à teneur donnée en ozone. Cette teneur, de même que la quantité d'ozone ayant circulé, sont déterminées par la méthode du double circuit. L'augmentation de poids du tube-laboratoire par rapport au poids après circulation d'oxygène seul indique la quantité d'ozone adsorbée. D'autre part, l'analyse de l'iode libéré dans un flacon laveur renfermant une solution d'iodure de potassium et placé après le tube-laboratoire, donne l'ozone ayant traversé l'adsorbant sans être retenu ou détruit.

Avec ces données, on a calculé les proportions d'ozone ayant circulé, qui ont été adsorbées ou détruites lors du passage sur l'adsorbant. Pour les comparaisons, les proportions d'ozone adsorbées ont été ramenées à 1 gr. de l'adsorbant.

Dans l'exposé des résultats, nous donnons les températures (t), la durée des essais (durée), la quantité en gr. de gel contenue dans le tube-laboratoire (gel), le débit de l'oxygène en l/h ( $\text{D}_{\text{O}_2}$ ), la concentration volumétrique de l'ozone en % ( $\text{C}_{\text{O}_3}$ ), la quantité d'ozone ayant circulé ( $\text{Q}_{\text{O}_3}$ ), la quantité d'ozone adsorbée ( $\text{Q}_{\text{O}_3, \text{ads}}$ ), les proportions d'ozone adsorbées (%  $\text{O}_3$ ), ces proportions ramenées à 1 gr. de gel (%  $\text{O}_3/\text{gel}$ ) et les proportions d'ozone détruites (%  $\text{O}_3$  dét.).

Dans le tableau III, nous transcrivons un certain nombre de résultats qui se rapportent à un gel partiellement déshydraté, comme on le recommande, par le chauffage préalable à  $200^\circ$  pendant quelques heures; dans ces conditions, la teneur en eau est abaissée de 10 à 5—7%. Le débit commun à ces essais est  $\text{D}_{\text{O}_2} = 4,3$  litres/heure.

Tableau III.

t. . . . .	$0^\circ$	$0^\circ$	$-30^\circ$	$-45^\circ$	$-79\text{--}80^\circ$	$-79\text{--}80^\circ$
D . . . . .	5 h.	8 h.	3 h 20'	7 h	1 h 30'	25'
gel . . . . .	18,1	18,1	18,1	1,46	1,96	1,46
$\text{C}_{\text{O}_3}$ . . . . .	0,95	1,04	1,27	0,47	1,79	1,89
$\text{Q}_{\text{O}_2}$ . . . . .	0,321	0,559	0,287	0,351	0,187	0,058
$\text{Q}_{\text{O}_3, \text{ads}}$ . . . . .	0,0727	0,1205	0,114	0,116	0,1072	0,0508
% $\text{O}_3$ ads . . . . .	22,7	21,5	39,7	33,1	58	87,7
% $\text{O}_3/\text{gel}$ . . . . .	1,3	1,2	2,2	22	29,5	60
% $\text{O}_3$ dét. . . . .	77,3	78,5	61,3	44,7	39,5	12,3

En comparant les essais à  $0^\circ$  à ceux effectués dans des conditions à peu près semblables pour le système  $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—O}_3$  en présence de gel, on relève, déjà à cette température, les fortes proportions d'ozone détruites (près de 80%), ce qui justifie la conclusion tirée des essais précédents, selon lesquels il n'y a pas d'intérêt pratique à utiliser

l'ozone pour favoriser l'oxydation du gaz sulfureux en présence du gel, bien que cette oxydation soit fortement accélérée par l'ozone.

On note en outre l'influence très favorable exercée par l'abaissement de température tant sur l'adsorption de l'ozone par le gel que sur la diminution du taux de destruction, ce dernier étant réduit par exemple à 12 % dans le dernier essai figurant dans le tableau.

Il y a lieu de remarquer aussi qu'en mettant le gel en contact avec l'ozone aux basses températures et aux concentrations auxquelles on a opéré, le gel se colore en bleu violet, teinte caractéristique de l'ozone liquéfié. Mais cette coloration disparaît lorsqu'on porte le tube à la température ordinaire pour le peser. Une forte proportion de l'ozone se détruit alors pour les raisons indiquées plus haut, la concentration de l'ozone restant étant insuffisante pour teinter le gel.

*Influence de la teneur en eau du gel.* — Quelques essais ont été faits en utilisant du gel à différents degrés de déshydratation. Bien que les conditions de comparabilité n'aient pas été réalisées, on peut cependant tirer quelques conséquences nettes de certains résultats obtenus<sup>1)</sup>.

Un gel non déshydraté par chauffage préalable a donné, avec un ozone à 3,8 % ayant circulé pendant 15 minutes dans le tube-laboratoire à la température de  $-80^{\circ}$ , pour les proportions d'ozone adsorbées par 1 gr. de gel, 37,4 % et, pour le taux de destruction de l'ozone, 19 %, soit une bonne adsorption associée à un taux de destruction relativement faible.

En revanche, des gels déshydratés à  $300^{\circ}$  et  $400^{\circ}$  ont donné des proportions d'ozone adsorbé plus faibles et des taux de destruction plus élevés.

Un dernier essai a été fait à  $0^{\circ}$  sur un gel à peu près complètement déshydraté par chauffage prolongé à haute température. Comme on pouvait s'y attendre, le pouvoir adsorbant a été fortement diminué et l'ozone qui circule est beaucoup moins détruit que dans un gel partiellement déshydraté. On retrouve là le parallélisme entre le pouvoir adsorbant et l'activité catalytique qui a été déjà signalé à propos de l'adsorption et de la récupération des oxydes d'azote par le gel de silice<sup>2)</sup>.

#### *Chaleur dégagée par l'adsorption de l'ozone par le gel de silice.*

Nous avons fait quelques mesures de la chaleur dégagée lors du passage et de l'adsorption plus ou moins forte de l'ozone dans le gel

<sup>1)</sup> Plus de détails sont donnés dans la thèse de A. Lachmann.

<sup>2)</sup> E. Briner et B. Squaitamatti, loc. cit.

de silice. On a eu recours à la méthode utilisée précédemment<sup>1)</sup> pour la détermination de la chaleur d'adsorption de l'oxyde d'azote dans le gel de silice. Il y a lieu de souligner ici que, en raison de la décomposition de l'ozone accélérée par le gel, la chaleur dégagée est due à la fois à la décomposition et à l'adsorption. Or, comme la décomposition de l'ozone est fortement exothermique, les effets thermiques sont relativement très marqués: élévation de température de 1 à 2°, alors que, pour l'oxyde d'azote où il s'agit seulement d'une chaleur d'adsorption, les élévations étaient de l'ordre de quelques dixièmes de degrés.

En opérant sur un gel non chauffé à 200°, on a noté un dégagement de chaleur beaucoup plus faible que pour le gel déshydraté, pour lequel le pouvoir adsorbant et l'activité catalytique sont plus élevés.

Au sujet de l'adsorption de l'ozone dans le gel de silice, l'un de nous (*E. B.*) prend occasion de cet article pour revenir sur un mémoire précédent<sup>2)</sup> relatif à la possibilité d'extraire et de doser l'ozone de l'atmosphère en faisant passer l'air dans une colonne de gel de silice refroidi au moyen du mélange glace carbonique-alcool (température - 75 à - 80° environ). Cette possibilité a été mise en doute dans un travail de *Edgar et Paneth*<sup>3)</sup> qui n'est venu à notre connaissance que récemment par suite du très grand retard dans l'arrivée des périodiques anglais dans la Bibliothèque de notre Ecole de Chimie.

A ce propos, nous désirons présenter les quelques remarques suivantes: le point d'ébullition de l'ozone étant de - 112,5° à la pression 730 mm. Hg<sup>4)</sup>, il ne paraît pas étonnant que l'adsorption de l'ozone par le gel de silice soit très forte à la température de - 75°. Il est vrai que, dans l'air, l'ozone se trouve à une teneur extrêmement faible (10<sup>-6</sup>% environ). Mais il faut se rappeler que, selon les lois de l'adsorption, les quantités d'un gaz adsorbé dans un solide ne sont pas proportionnelles à la concentration ou à la pression partielle de ce gaz dans le mélange en contact avec l'adsorbant. D'après la formule de *Freundlich*

$$q = a \cdot c^n$$

(*q* quantité du gaz adsorbé; *c* concentration de ce gaz dans le mélange en contact avec l'adsorbant; *n* facteur supérieur à 1), qui représente assez bien en général les résultats expérimentaux, *q* diminue beaucoup moins que ne diminue la concentration; le rapport *q/c* tend même vers l'infini lorsque *c* tend vers zéro. Autrement dit, comme l'a remarqué *J. Duclaux*<sup>5)</sup>, à une concentration très faible, la totalité du gaz adsorbé sera pratiquement fixée par l'adsorbant. Pour la même raison, le gaz resterait adsorbé si l'adsorbant était placé dans le vide ou en présence d'une atmosphère ne contenant pas le gaz adsorbé. De plus, la vitesse de décomposition sera fortement diminuée si la concentration de l'ozone adsorbé est faible et si la température est basse.

<sup>1)</sup> Voir pour la description de cette méthode: *E. Briner et B. Sguaitamatti*, *Helv.* **25**, 370 (1942).

<sup>2)</sup> *E. Briner*, *Helv.* **21**, 1218 (1938).

<sup>3)</sup> *Soc.* **1941**, 519.

<sup>4)</sup> *E. Briner et H. Biedermann*, *Helv.* **16**, 207 (1932).

<sup>5)</sup> Voir sur ce sujet notamment *R. Dubrisay*, *Les phénomènes colloïdaux*, Paris, 1936.

Dans nos essais, nous avons d'ailleurs favorisé l'adsorption en employant une colonne de gel d'un développement de 80 cm. (contenue dans un tube en U), le tube contenant le gel étant immergé dans une éprouvette *Dewar* remplie du mélange alcool-glace carbonique (température  $-75^{\circ}$  à  $-80^{\circ}$ ). Dans cette colonne, on a fait circuler, pendant 10 jours, de l'air au débit moyen de 50 litres/h environ. Le gel (préalablement chauffé, comme on le recommande, à  $200^{\circ}$  pendant quelques heures), qui ne réagit pas avant l'essai avec la solution d'iodure de potassium, a libéré, après, une quantité d'iode correspondant à peu près à l'ordre de grandeur attendu d'après la concentration de l'ozone dans l'air telle qu'elle a été trouvée pour nos régions, soit par la mesure de l'adsorption ultra-violette<sup>1)</sup>, ou par l'accélération de l'oxydation des aldéhydes<sup>2)</sup>. C'est cette concordance qui nous a engagé à publier les résultats trouvés en épargnant les frais d'un deuxième essai, qui sont assez élevés en raison de la forte consommation de glace carbonique.

Mais il faut reconnaître que la méthode comporte une cause d'erreur, sur laquelle *Edgard et Paneth* ont bien insisté: la présence dans l'air, particulièrement celui des grandes villes, et à des concentrations qui peuvent atteindre celles de l'ozone, de gaz nitreux, lesquels donnent lieu aussi, avec l'iodure de potassium, à une libération de l'iode. Toutefois, ayant procédé à nos essais pendant les mois de vacances des laboratoires, en prélevant l'air en dehors du bâtiment, il paraît vraiment peu probable que la bonne concordance trouvée (dont le bien fondé est justifié aussi par certains des résultats du présent travail) soit le fait d'une coïncidence toute fortuite. Il y aurait lieu cependant d'entreprendre de nouveaux essais sur ce point.

#### *Adsorption de l'ozone par le gel d'alumine.*

A titre de comparaison, nous avons fait quelques essais sur un gel d'alumine<sup>3)</sup>. En confrontant ce gel avec le gel de silice dans des conditions expérimentales semblables, on a trouvé pour le gel d'alumine déshydraté à  $200^{\circ}$ , des valeurs du même ordre, tant pour l'adsorption que pour le taux de destruction: à  $0^{\circ}$ ,  $\%O_3$  ads/gel = 1,3 pour le gel d'alumine, et 1,3 pour le gel de silice:  $\%O_3$  dét. = 82,5 pour le gel d'alumine, 77,8 pour le gel de silice.

De même que pour le gel de silice, les proportions décomposées de l'ozone sont plus faibles lorsque le gel est utilisé sans chauffage préalable, c'est-à-dire dans un état où l'activité catalytique est moins forte.

#### *Adsorption de l'ozone par le coton hydrophile.*

Ayant noté la persistance de l'odeur d'ozone qui caractérise les tissus ayant été mis en contact avec l'ozone, nous avons fait quelques mesures en utilisant le coton hydrophile comme adsorbant. Les conditions expérimentales ont été les mêmes que pour le gel de silice et le gel d'alumine.

On a trouvé, à  $0^{\circ}$ , des proportions adsorbées d'ozone du même ordre que dans le cas des gels de silice et d'alumine. Mais, et c'est ce qui explique la persistance de l'odeur d'ozone, les proportions détruites sont beaucoup plus faibles que dans les gels.

<sup>1)</sup> *Stoll*, thèse Bâle, 1935.

<sup>2)</sup> *E. Briner et E. Perrottet*, *Helv.* **20**, 293, 451, 458 et 1200 (1937).

<sup>3)</sup> marque Activated alumina, grade A, 4 à 8 mesh, fourni par l'*Aleva Ore Cy.*

### RÉSUMÉ.

En utilisant un appareillage et un mode opératoire appropriés, on a étudié l'oxydation, en présence du gel de silice, de l'anhydride sulfureux par l'oxygène additionné ou non d'ozone.

Les proportions de l'anhydride sulfureux oxydé, qui sont très faibles en l'absence d'ozone, augmentent fortement dès que l'ozone est présent, même à des concentrations relativement faibles.

On a enregistré différentes particularités caractéristiques des processus, notamment l'existence d'une zone optimum de température, vers 200°, alors que l'accroissement de concentration de l'ozone est défavorable pour l'utilisation de ce corps. Ces particularités s'expliquent par la destruction, en présence du gel, de proportions plus ou moins fortes d'ozone, destruction qui est imputable précisément à l'activité catalytique du gel. Malgré l'action très intense exercée par l'ozone, l'emploi de ce corps pour l'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence de gel est, du fait de cette décomposition, dénué d'intérêt pratique.

Des essais, effectués sur l'adsorption de l'ozone par le gel de silice, ont montré que l'adsorption augmente fortement avec l'abaissement de température (jusqu'à — 80°) en même temps que diminuent les proportions d'ozone décomposées.

Des constatations semblables ont été faites pour le gel d'alumine.

Les essais effectués sur l'adsorption de l'ozone par le coton ont montré que cet adsorbant pouvait retenir d'assez fortes proportions d'ozone sans que ce corps subisse une destruction très marquée.

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

Genève, décembre 1942.

---