

65. Rectification à l'article concernant :

Etude critique des réactifs des cations.

13. Réactifs des cations des éléments des terres rares et de l'yttrium

par P. Wenger et R. Duckert.

(Collaboratrice Mlle Y. Rusconi)

(22 III 45)

A propos des réactifs généraux des cations des terres rares, nous donnons un mode opératoire pour une séparation partielle des éléments rares. Au cours de la description de la méthode, nous empruntons à A. A. Noyes et W. C. Bray, Chem. Review **1**, 287 (1925), la séparation de certains éléments précipités à l'état d'hydroxydes et d'hydrates d'oxydes au moyen de l'*acide fluorhydrique*. Or, une erreur dactylographique a fait écrire *acide chlorhydrique* (p. 275, ligne 25). Nous prions les lecteurs de bien vouloir rectifier.

Nous tenons à signaler également que la même erreur s'est produite dans le *2e Rapport de la Commission des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux*, paru chez Wepf, Bâle, en 1945, (page 112, lignes 13 et 14).

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie
de l'Université.

66. Production d'ozone par action de radiations ultraviolettes, émises par la lampe à vapeur de mercure, sur l'oxygène comprimé ou liquéfié

par E. Briner et H. Karbassi.

(23 III 45)

La question de la production d'ozone par les radiations ultraviolettes est loin d'être éclaircie, malgré les nombreuses recherches auxquelles elle a donné lieu. Il n'y a notamment pas accord sur les longueurs d'onde limites des radiations qui sont efficaces pour cette production, ainsi que sur le mécanisme de celle-ci.

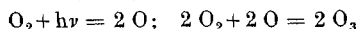
Pour préciser le problème, revenons sur quelques points essentiels: Comme on l'a rappelé, dans un article précédent¹⁾, Warburg²⁾ avait enregistré la formation d'ozone par l'action des radiations de longueur d'onde 2060 et 2530 Å., émises par des étincelles jaillissant entre des électrodes de zinc. Cet auteur avait été conduit à opérer sur de l'ozone

¹⁾ Briner et Perrottet, Helv. **23**, 1480 (1940).

²⁾ Sb. Preuss. Akad. **1911**, 746; **1912**, 216; **1913**, 644; **1914**, 872; Z. El. Ch. **26**, 56 (1920); **27**, 133 (1921).

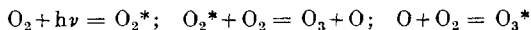
comprimé (à 100 et 300 atm.) afin d'augmenter l'absorption de la lumière par l'oxygène, la première condition à remplir pour qu'une radiation produise une action photochimique étant qu'elle soit absorbée par le système (règle de *Grothus-Draper*). En effet, l'absorption de la lumière par l'oxygène est encore très faible dans cette région du spectre (coefficient d'extinction moléculaire $\epsilon < 0,001$); elle augmente fortement au-dessous de 2000 Å. pour passer de la structure en bandes fines à une forte bande continue, avec maximum très marqué ($\epsilon = 213$) à 1450 Å.

Or, selon le mécanisme proposé par *Warburg* lui-même:



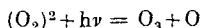
qui comporte le rendement quantique 2, la formation de O_3 par la radiation $\lambda = 2530$ Å. ne s'accorde pas avec les énergies de dissociation de la molécule O_2 . En effet, cette dissociation s'effectue en deux atomes O normaux; elle exige 117,3 Cal. par mol.-gr. Le quantum correspondant doit être calculé par l'équation $E = 284\,800/\lambda$, déduite du principe d'équivalence photochimique d'*Einstein*, et dans laquelle E est l'énergie (en Cal.) absorbée par le processus photochimique et λ la longueur d'onde (en Å.) de la radiation active. On trouve ainsi $\lambda = 2427$ Å. D'autre part, si la dissociation s'accomplit, comme on l'admet généralement¹⁾, en un atome normal et un atome activé (à l'état ¹D), elle demande une énergie de 163 Cal., correspondant à un quantum encore plus élevé, celui de la radiation 1750 Å. Cette dernière longueur d'onde est à la limite de convergence des bandes de vibration, conformément à ce qui se passe pour les dissociations photochimiques, bien étudiées, des molécules Cl_2 , Br_2 , I_2 , qui donnent bien un atome normal et un atome activé. D'ailleurs, plusieurs auteurs²⁾ considèrent que les radiations efficaces du spectre pour la production d'ozone se trouvent dans la région de cette bande d'absorption.

Pour expliquer la production d'ozone par la radiation 2530 Å, dans les expériences de *Warburg*, certains auteurs³⁾ ont supposé que l'action photochimique initiale consiste en une activation de la molécule d'oxygène avec processus ultérieur, selon:



Il faut remarquer que, s'il s'agit de porter la molécule d'oxygène à son premier état d'activation (état ¹ Σ), l'énergie à fournir est seulement de 37 Cal., ce qui correspond, selon la relation donnée ci-dessus, à $\lambda = 7700$ Å., donc à une radiation de la région rouge du spectre visible. Comme l'ozone ne se forme certainement pas dans ces conditions, il faudrait supposer, pour ce type de mécanisme, une intervention d'états d'activation correspondant à des niveaux énergétiques de beaucoup supérieurs. Mais, jusqu'à présent, les données expérimentales manquent totalement à l'appui d'un tel mécanisme.

D'autres auteurs⁴⁾ admettent que les radiations agissent sur les molécules doubles $(\text{O}_2)^2$ d'oxygène, selon:



Cette dernière interprétation s'appuie principalement sur le fait que l'absorption dans l'oxygène comprimé croît proportionnellement au carré de la concentration⁵⁾, c'est-à-dire

¹⁾ *Herzberg*, Z. physikal. Ch. [B] **10**, 189 (1930).

²⁾ Notamment *Vaughan* et *Noyes*, Am. Soc. **52**, 559 (1930); *Eucken* et *Patat*, Z. physikal. Ch. [B] **33**, 459 (1936).

³⁾ Notamment *Riesenfeld*, Z. anorg. Chem. **142**, 729 (1929); *Krüger* et *Zickermann*, Z. Phys. **99**, 428 (1936).

⁴⁾ Notamment *Wulf*, Am. Soc. **50**, 2596 (1927); *Finkelnburg* et *Steiner*, Z. Phys. **79**, 69 (1932); do. **90**, 1 (1934); voir aussi sur ce sujet *Bonhöffer* et *Harteck*, Grundlagen der Photochemie (1933) p. 251.

⁵⁾ *Salow* et *Steiner*, Z. Phys. **99**, 137 (1936). La présence de molécules O_2^2 a permis à *Lewis* (Am. Soc. **46**, 2027 (1925)) de rendre compte de la susceptibilité magnétique anormale de l'oxygène. Cependant, *W. Heilpern* (Helv. phys. acta **14**, 327 (1941)) a constaté que, dans l'intervalle de pression de 148 jusqu'à 622 mm. Hg, l'absorption augmente seulement proportionnellement à $p^{1,55}$ et non à p^2 .

de la pression, alors que, selon la loi de *Beer*, l'absorption devrait augmenter linéairement avec la concentration ou la pression.

Il convient aussi de noter ici que les bandes d'absorption présentées par l'oxygène liquide ont également été interprétées¹⁾ en faisant intervenir l'existence de molécules doubles (O₂)². Nous reviendrons sur ce point plus loin, à propos des résultats de nos essais.

Calculons maintenant l'énergie absorbée par la réaction photochimique ci-dessus. La chaleur dégagée par la formation de la molécule double (O₂)² à partir de 2 O₂ étant de 0,142 Cal.²⁾ — valeur évidemment très faible par rapport à la chaleur de formation de la molécule simple O₂ à partir des atomes O — on obtient, pour la chaleur de formation de la molécule double à partir des atomes O, la valeur 234,7 Cal.; et, de celle-ci, on déduit, pour l'énergie cherchée (en tenant compte de la chaleur de formation 142 Cal. de l'ozone à partir des atomes O) la valeur —92,7 Cal. La longueur d'onde du quantum correspondant est de 3075 Å. Ce mécanisme serait donc capable de rendre compte de la formation de O₃ par la radiation $\lambda = 2530$ Å.

Le but de ces recherches est d'apporter une nouvelle contribution à cette question, en étudiant plus spécialement les conditions de formation de l'ozone au moyen de la lampe à mercure, ce qui se justifie, car cet instrument est le plus couramment utilisé pour la production de la lumière ultraviolette.

Dans le précédent travail³⁾ auquel il a été fait allusion, on avait enregistré la production d'ozone en faisant circuler de l'oxygène comprimé à près de 60 atm. dans un tube de silice transparente, à parois épaisses, soumis à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure au travers d'une plaque filtrante arrêtant pratiquement la totalité des radiations de longueurs d'onde inférieure à 2200 Å. Comme dans l'oxygène circulant à la pression ordinaire dans ces mêmes conditions la formation d'ozone n'avait pas été constatée, on avait conclu à l'influence déterminante de la pression sur cette formation; ce qui était en faveur d'une action photochimique sur les molécules doubles (O₂)².

Ce point étant particulièrement important pour l'étude du problème posé, nous avons repris ces essais en utilisant un appareillage amélioré, permettant d'opérer dans des conditions expérimentales beaucoup plus précises. Les résultats obtenus n'ont pas confirmé les précédents, dans ce sens que — comme on l'exposera plus loin, dans la partie expérimentale — l'interposition de la plaque filtrante a réduit l'ozone formé à des quantités très faibles, de l'ordre des erreurs d'expérience. Il faut donc admettre que, dans l'oxygène à la pression atmosphérique ou comprimé jusqu'à la pression de 60 atm., ce sont les radiations de longueur d'onde inférieures à 2200 Å., émises par la lampe à vapeur de mercure, qui sont actives pour la production de l'ozone.

¹⁾ *Ellis et Kneser*, Z. Phys. **86**, 583 (1933).

²⁾ *Ellis et Kneser*, loc. cit. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle, 0,128 Cal., indiquée par *Lewis* (loc. cit.).

³⁾ *E. Briner et E. Perrottet*, loc. cit.

Ces faits ne sont guère conciliables avec les observations de *Warburg*. Il faut remarquer cependant que cet expérimentateur s'est servi, pour la production de lumière ultra-violette, non pas de la lampe à mercure, qui agit d'une manière continue, mais d'étincelles jaillissant entre des électrodes de zinc, à la cadence de 23 à 100 par seconde; et d'autre part, qu'il a opéré à des pressions plus élevées allant de 100 à 300 atm.

Sur le premier point, comme il s'agit d'un corps, l'ozone, qui se forme aussi bien qu'il se détruit, sous l'influence des radiations et que ces réactions comportent des processus où peuvent intervenir des particules actives de durée de vie plus ou moins longue, on peut penser qu'une source lumineuse intermittente n'est pas identique à une source continue dans les effets photochimiques produits¹⁾.

Quant à l'influence d'une pression supérieure à celle que nous avons utilisée, il ne semble pas qu'il faille attribuer la divergence à cette cause seule, car, à près de 60 atm., nous aurions dû enregistrer, dans nos essais, la formation de quantités d'ozone, peut-être plus faibles que celles obtenues par *Warburg* à 100 atm., mais appréciables cependant, en raison de la sensibilité de la méthode utilisée pour l'analyse.

Il faut remarquer en effet que la plaque filtrante interposée laisse passer, en ne les affaiblissant que peu, toute la série des raies de Hg de $\lambda > 2500 \text{ \AA}$., notamment la raie de résonance $\lambda = 2531$ particulièrement intense et voisine de $\lambda = 2530$ du zinc qui, dans les essais de *Warburg*, s'est montrée active pour la production de O_3 .

Mais nous pouvons être encore plus catégoriques sur cette question, car une analyse de nos résultats montre qu'en fait la compression n'est pas favorable à la production photochimique de l'ozone. En effet, en faisant circuler une même masse gazeuse d'oxygène sous des pressions croissantes dans le tube soumis au rayonnement, on augmente la durée de séjour des molécules dans ce tube, et par conséquent aussi la durée de l'action photochimique s'exerçant sur elles. Or, en ramenant à une même durée les quantités de O_3 formées (ou les concentrations de O_3 réalisés), comme le veut la proportionnalité de l'effet photochimique avec le temps, nous avons constaté que ces quantités diminuent lorsque la pression s'élève. Il faut remarquer d'ailleurs que, dans les essais de *Warburg*, les rendements de production de l'ozone sont aussi plus faibles à 300 atm. qu'à 100 atm.

¹⁾ Dans le mémoire précité (*E. Briner* et *E. Perrotet*, loc. cit.), on avait relevé quelques résultats plus favorables, obtenus en supprimant et rétablissant la lumière à la cadence de 40 à 50 fois par minute. Nous nous proposons de reprendre aussi ces essais dans des conditions expérimentales plus précises, cette question méritant d'être approfondie pour elle-même, car l'intermittence de la lumière ne devrait pas avoir d'effet, comme on l'admet généralement, sur le quantum des radiations actives pour un processus photochimique donné.

Nous noterons encore, d'après nos observations, qu'en prolongeant la durée de passage de l'oxygène dans le tube éclairé, on parvient à une limite de concentration, atteinte lorsque la lumière détruit autant d'ozone qu'elle n'en forme. En tenant compte aussi de la décomposition purement thermique de l'ozone, ce résultat permet d'interpréter l'action défavorable de la compression sur la production photochimique de ce corps. Il suffit pour cela d'admettre un effet accélérateur de la compression plus marqué sur la décomposition que sur la formation de O_3 .

Le motif principal pour lequel *Warburg* a été amené à opérer sur l'oxygène comprimé était avant tout la réalisation d'une absorption plus forte de la lumière par l'oxygène. Or il y a un moyen d'accroître encore davantage cette absorption que par une compression à 100—300 atm.; il consiste à soumettre aux radiations l'oxygène à l'état liquide. Dans une autre série de mesures, nous avons donc fait agir les radiations ultra-violettes de la lampe à mercure sur l'oxygène liquide, ce qui, à notre connaissance du moins, n'avait pas été fait jusqu'à présent.

L'absorption de la lumière par l'oxygène liquide a été étudiée par divers expérimentateurs¹). Toutefois, nous avons déterminé à nouveau cette absorption, dans les conditions mêmes où l'oxygène liquide est soumis à l'action de la lumière ultraviolette. Nous avons constaté ainsi plusieurs bandes d'absorption déjà bien connues par les mesures antérieures; mais, surtout, une très forte absorption continue, en dessous de $\lambda = 2600$ Å. Une telle absorption résulte de l'épaisseur de la couche d'oxygène liquide pur, environ 2 cm.; car, lorsque l'oxygène liquide est dilué dans l'azote, des bandes séparées signalées antérieurement dans l'oxygène liquide apparaissent dans cette région. Avec l'accroissement de la concentration d'oxygène liquide dans le mélange, ces bandes s'élargissent et se fondent en une seule. Ainsi, les conditions d'une forte absorption, recherchées par *Warburg*, ont été réalisées dans nos essais, puisque la concentration de l'oxygène dans le liquide est de l'ordre de celle que l'on atteindrait en comprimant le gaz à près de 1000 atm.

Or, les essais comparatifs ont montré que, si l'éclairement de l'oxygène liquide au travers des parois du récipient par la lampe à mercure produisait de l'ozone, l'interposition du filtre signalé plus haut supprime cette production. Ce sont donc bien aussi les radiations de longueur d'onde inférieure à 2200 Å. qui se montrent actives pour la formation de l'ozone dans l'oxygène liquide. Comme les proportions des molécules doubles (O_2)² doivent être élevées²) en raison du fort abaissement de température qui favorise beaucoup la polymérisation, on ne peut plus invoquer l'intervention de ces molécules pour expliquer la production d'ozone dans les essais de *Warburg* sous l'action de la radiation $\lambda = 2530$ Å. Les essais de cet auteur ayant

¹) Notamment *Dewar*, Proc. Roy. Soc. **46**, 222 (1890); *Cullien*, C. r. **198**, 1223 et 1486 (1934); *Mac Lennan, Smith et Wilhelm*, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **24**, 65 (1930); *Ellis et Kneser* (déjà cités).

²) *Ellis et Kneser* (loc. cit.) admettent que ces proportions sont au moins 50%, estimation qui concorde avec celle de *Lewis* (loc. cit.).

été faits sur de l'oxygène fortement comprimé, mais à la température ordinaire, on pourrait penser que nos résultats négatifs étaient dûs à une action défavorable des basses températures de l'oxygène liquide (-184°). Mais *Eucken*¹⁾ a reconnu au contraire que l'abaissement de température — il a opéré aux températures de 27° , -65° et -187° C. sur l'oxygène gazeux à faible pression — augmente la production d'ozone par les radiations ultraviolettes. De notre côté, nous avons constaté également que les radiations ultraviolettes non filtrées de la lampe à mercure engendraient de l'ozone dans l'oxygène gazeux, aussi bien aux basses températures de l'oxygène immédiatement après sa vaporisation qu'à la température ordinaire, mais que l'interposition de la plaque filtrante absorbant les radiations de longueurs d'onde $\lambda < 2200 \text{ \AA}$. arrête ce phénomène dans les deux cas.

D'autre part, il convient de rappeler que l'ozone, contenu dans l'atmosphère à un état d'extrême dilution et dont le rôle est, malgré cela, si important comme écran pour les radiations ultraviolettes de courte longueur d'onde, se forme photochimiquement dans les hautes couches, au-dessus de celles (25 à 30 km.) correspondant au maximum de concentration²⁾. Or, à l'altitude 40 km. les pressions de l'oxygène sont très faibles (inférieures à 1 mm. Hg), ce qui veut dire que les molécules polymérisées doivent y être en proportions minimes.

Cet ensemble de constatations n'est donc pas en accord avec la théorie, selon laquelle l'ozone serait produit photochimiquement par une action des radiations sur les molécules polymérisées d'oxygène.

Des deux autres mécanismes proposés et rappelés plus haut, celui qui fait intervenir l'activation des molécules d'oxygène n'est compatible avec la production d'ozone par les radiations ultraviolettes de $\lambda < 2200 \text{ \AA}$. que si l'activation atteint des niveaux supérieurs, que l'on ne peut guère préciser en l'état actuel de nos connaissances.

Reste la formation de l'ozone par les radiations dont la limite supérieure est 1750 \AA ., et qui sont capables de provoquer la dissociation de la molécule O_2 en un atome normal d'oxygène et un atome activé, en déclanchant par conséquent le mécanisme caractérisé plus haut. En adoptant ce mécanisme, ce serait, selon nos essais, les radiations émises par la lampe à mercure dans cette région du spectre auxquelles il faudrait attribuer l'efficacité.

Dans la plupart des tables, on ne donne généralement, pour l'arc au mercure — et c'est cette forme de décharge qui se produit dans la lampe — que les raies à partir de 1849 \AA . et au-dessus. Nous relevons ci-après la liste des raies de l'arc au mercure, avec leurs intensités indiquées entre (), en allant jusqu'à 3200 \AA . pour les nécessités d'un calcul qui sera exposé ultérieurement.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **107**, 436 (1923).

²⁾ Voir, sur ce sujet, notamment les publications de *F. W. P. Götz* dans *Ergebnisse der kosmischen Physik*, Bd. I (1931) et Bd. III (1938) et celle, parue récemment dans *Vjschr. Naturf. Ges. Zürich* **89** (1944), intitulée „Der Stand des Ozonproblems“.

Région de 1849 à 3200 Å., 3131(7), 3125(8), 3021(5), 2967(5), 2843(5), 2803(5), 2750(4), 2698(3), 2652(5), 2636(10), 2534(4), 2482(3), 2399(3), 2378(3), 2224(4), 1942(10), 1849(10).

L'exploration de la région de longueurs d'onde inférieures, qui nécessite l'emploi d'une optique de fluorine, en raison de la transparence affaiblie de la silice pour l'ultra-violet lointain, n'a été faite que par quelques expérimentateurs. Ci-après les raies trouvées¹⁾.

1849(100)²⁾, 1774,9(5), 1649,8(8), 1518,6(3).

D'après le mécanisme de production de l'ozone qui vient d'être rappelé, les raies actives sont celles dont la longueur d'onde est inférieure à $\lambda = 1750$ Å. Les seules correspondant à cette condition sont donc $\lambda = 1649,8$ et $1518,6$ Å.; mais leur intensité, déjà relativement faible, doit être encore atténuée par le passage au travers des parois de silice, dont la transparence diminue notablement pour la lumière de longueur d'onde inférieure à 1850 Å.

C'est pour cette raison que des expérimentateurs, comme *Eucken* et *Patat*³⁾, qui se sont servi des radiations ultraviolettes fournies par l'étincelle d'aluminium, ont réduit autant que possible l'épaisseur de la paroi de silice séparant la chambre à étincelle de l'oxygène.

Sur l'absorption des radiations ultra-violettes lointaines par le quartz, on est renseigné par les recherches de *Scheibe*. Cet auteur indique⁴⁾ qu'une lame de silice d'une épaisseur de 1,12 mm. manifeste une transparence bonne pour $\lambda = 1600$ Å. et encore appréciable pour $\lambda = 1550$ Å.

Or, la paroi d'une lampe à mercure a une épaisseur d'au moins 1 mm. De plus, les tubes de laboratoire utilisés par nous pour les essais sur l'oxygène sous pression ont des parois, l'un de 1 mm., l'autre de 2 mm. d'épaisseur. C'est donc dans un cas une couche de 2 mm. de silice, et dans l'autre de 3 mm. que doivent traverser les radiations pour parvenir à l'oxygène gazeux. Dans le récipient à double paroi, destiné aux essais sur l'oxygène liquide, il faut compter 1 mm. d'épaisseur pour chaque paroi, ce qui fait aussi une épaisseur totale de 3 mm. de silice à franchir par la lumière ultra-violette.

Ainsi, la radiation 1649,8 Å. doit subir, après ces passages, une atténuation assez marquée dans son intensité. Quant à la radiation 1518,6 Å., elle sera pratiquement arrêtée; cela d'autant plus que son intensité est beaucoup plus faible que celle de $\lambda = 1649,8$ Å. C'est donc, de toutes les raies du mercure, cette dernière qui pourrait, seule, entrer en ligne de compte pour la production de l'ozone si le mécanisme du phénomène est celui exposé plus haut, impliquant au début

¹⁾ Relevées dans Handbuch der Spektroskopie, de *Kayser* et *Konen*, 7, 2ème livraison (1930), page 678.

²⁾ C'est la raie qui termine la série plus haut, avec l'intensité 10 pour cette série; elle pourra être utilisée, pour l'estimation d'une répartition d'énergie, comme terme de passage au groupe des raies de longueur d'onde inférieure, dans lequel elle figure avec l'intensité 100.

³⁾ Dans son premier travail, *Eucken* (loc. cit. p. 440) indique une épaisseur de $\frac{3}{4}$ mm.; *Eucken* et *Patat* (loc. cit. p. 464) parlent d'une chambre à étincelles de parois extrêmement minces, laissant passer plus de la moitié de la lumière de la radiation 1720 Å.

⁴⁾ p. 365 de son mémoire (Z. physikal. Ch. [B] 5, 355 (1929).

la dissociation de la molécule d'oxygène en un atome normal et un atome activé¹⁾.

Il faut alors se demander si les quantités d'ozone trouvées dans nos essais sont en rapport avec ce que l'on peut attendre de la radiation 1649,8 Å., agissant selon le mécanisme envisagé. Pour répondre à cette question, nous avons procédé à un calcul, qui, en raison de son caractère grossièrement approximatif, ne pourra conduire qu'à des vérifications d'ordre de grandeur. Elles suffiront cependant pour écarter ou conserver le mécanisme examiné.

Il s'agit, en somme, d'évaluer le nombre de quanta de lumière de $\lambda = 1650$ Å. qui arrivent sur le tube et d'en déduire la quantité d'ozone formée à raison de 2 molécules O_3 par quantum, comme le prévoit le mécanisme²⁾.

Le calcul est conduit comme suit: la lampe, au régime de 3 ampères sous 40 volts, consomme 120 joules par seconde. De cette énergie, d'après les indications données sur le rendement lumineux de la lampe à vapeur de mercure, la fraction 0,0085 est convertie en radiations ultra-violettes de λ inférieur à 3200 Å. Selon les intensités relatives données plus haut, des différentes raies du mercure de cette série, la raie 1649,8 Å. représente environ 8/1000 de l'énergie lumineuse des radiations de longueur d'onde inférieure à 3200 Å. De plus, pour notre dispositif expérimental, on peut évaluer à 2/100 la fraction de l'énergie, rayonnée dans l'espace cylindrique autour de la lampe, qui arrive sur le tube³⁾.

On trouve ainsi que celui-ci reçoit, par minute, l'énergie:

$$W = 9,810^{-3} \text{ joules} = 9,810^4 \text{ ergs.}$$

D'autre part, cette énergie est liée au nombre n de quanta de $\lambda = 1650$ Å. par:

$$W = nh\nu = \frac{6,5 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10} n}{1650 \times 10^{-8}} \text{ ergs.}$$

A raison de 2 molécules O_3 par quantum, on obtiendrait donc, par minute:

$$\frac{2n}{6 \times 10^{23}} \text{ mol/gr.} = \frac{16n}{10^{23}} \text{ gr.}$$

Or, entre autres résultats de nos essais (voir plus loin), nous trouvons pour l'une des mesures, se rapportant à l'oxygène comprimé à la pression de 5 kg. et d'une durée de 19 minutes, $1,25 \times 10^{-4}$ gr. d'ozone, valeur 5 fois plus forte que la valeur calculée, $2,5 \times 10^{-5}$.

Dans une autre mesure, se rapportant à l'oxygène comprimé à 25 kg. et d'une durée de 30 minutes, nous avons trouvé $4,7 \times 10^{-4}$ gr. d'ozone, ce qui représente une valeur 12 fois plus forte que la valeur calculée, $3,9 \times 10^{-5}$.

Ainsi, les quantités d'oxygène enregistrées sont bien supérieures aux valeurs calculées. Elles le seraient encore davantage si l'on tenait

¹⁾ A ce sujet, il faut relever que *Eucken et Patai* (loc. cit. p. 465) expriment l'opinion que des raies de l'étincelle d'aluminium qu'ils ont utilisée, ce sont les deux radiations $\lambda = 1719$ et $\lambda = 1721$ Å. qui engendrent l'ozone, et non pas les deux autres, de plus grande longueur d'onde ($\lambda = 1846,9$ et $\lambda = 1869,2$ Å); cela précisément parce que les deux premières se trouvent dans la bande d'absorption continue de longueur d'onde inférieure à 1750 Å.

²⁾ Il y a lieu de remarquer, à ce propos, que des auteurs indiquent, comme méthode actinométrique commode pour évaluer l'énergie lumineuse fournie par une radiation ultra-violette lointaine, le dosage de l'ozone formé par cette radiation, à raison de 2 molécules O_3 par quantum (p. 267 du mémoire de *Groth* (Z. El. Ch. 45, 262 (1939)); cela implique donc l'adoption du mécanisme envisagé.

³⁾ Cette fraction est certainement un peu trop élevée, car elle ne tient pas compte des radiations rayonnées de chaque côté de cet espace cylindrique.

compte, pour l'évaluation de la lumière sur le tube, de l'absorption par le quartz de la radiation $\lambda = 1649,8 \text{ \AA.}$; d'après les données indiquées ci-dessus, cette absorption que l'on a négligée dans le calcul doit être assez forte.

Il faut donc conclure de ces résultats que, pour la production photochimique de l'ozone, le mécanisme basé sur la dissociation initiale de la molécule d'oxygène en deux atomes, l'un à l'état normal, l'autre activé, ne peut être retenu, du moins sous la forme qu'on lui donne généralement, qui comporte le rendement quantique 2. Ce rendement devrait être en effet beaucoup plus élevé, ce qui impliquerait une réaction en chaîne. Une telle réaction serait d'ailleurs assez plausible, si l'on remarque qu'au point de vue de leur réactivité ultérieure les deux atomes d'oxygène ne sont pas identiques. Effectivement, l'atome actif, en se combinant avec une molécule d'oxygène, fournira une molécule d'ozone détenant un supplément d'énergie, lequel pourra être utilisé à nouveau, par transfert, selon un mécanisme, encore à établir, de réaction en chaîne.

A propos de l'intervention d'un mécanisme de ce type, on notera qu'il peut expliquer l'influence exercée sur la production photochimique de l'ozone par la présence, dans l'oxygène, de gaz étrangers (CO_2 , N_2)¹⁾, de même que l'effet dû à la compression dont il a été question plus haut.

Mais si nos mesures et l'examen critique auquel elles ont conduit ont permis de circonscrire le problème de la formation de l'ozone par l'action de la lumière ultra-violette, d'autres essais sont encore nécessaires pour préciser le mécanisme de cette action.

Partie expérimentale²⁾.

Production d'ozone dans l'oxygène comprimé; lumière ultra-violette non filtrée.

Le dispositif expérimental est à peu près le même que celui décrit et représenté par une figure, à laquelle nous renvoyons, dans le mémoire déjà cité³⁾. Rappelons qu'il comprend essentiellement:

1^o Un cylindre de 2 litres de capacité environ, contenant l'oxygène comprimé (Bo dans la figure).

2^o Un tube en laiton (T dans la figure), vissé d'un côté à l'orifice du cylindre et à l'autre extrémité duquel est fixé le tube en silice transparente à parois épaisses. Comme nous avons apporté diverses améliorations à cette partie de l'appareil, nous les décrirons ci-après, d'après la figure 1 ci-dessous, qui permet de se rendre compte de divers détails. Le tube de laiton (B ici fig. 1) porte, vissée à son extrémité, une pièce C, également en laiton, sur laquelle est fixé, au moyen d'une cire spéciale (marque *Dekotinsky*), le tube de silice transparente D. L'étanchéité des joints est assurée par des rondelles de

¹⁾ E. Briner, G. Papazian et H. Karbassi, *Helv.* **25**, 892 (1942); thèse H. Karbassi, Genève, 1944.

²⁾ Un exposé plus complet sur cette partie se trouve dans la thèse de H. Karbassi, Genève 1944.

³⁾ E. Briner et E. Perrottet, loc. cit.

fibre et le gaz est filtré à cet endroit à travers des rondelles de toile huilée. Le tube de quartz servant de chambre de réaction a les dimensions suivantes :

- $l = 18 \text{ cm.}; d_{\text{in}} = 0,8 \text{ cm.}; d_{\text{ex}} = 1 \text{ cm.}$
 pour des pressions $< 25 \text{ kg/cm}^2$.
 $l = 15 \text{ cm.}; d_{\text{in}} = 0,6 \text{ cm.}; d_{\text{ex}} = 1 \text{ cm.}$
 pour des pressions de $25 \text{ à } 60 \text{ kg/cm}^2$.

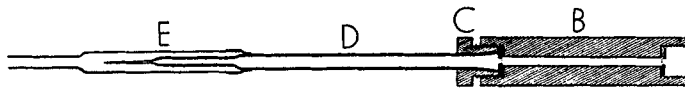


Fig. 1.

L'une des extrémités de ce tube est évasée pour permettre de le fixer dans la pièce de laiton, et l'autre se termine par une tubulure étroite pouvant être étirée en un capillaire très fin, à l'aide duquel on peut réaliser un débit convenable en fonction de la pression du gaz. Un capuchon de verre (E), adapté à cette extrémité par l'intermédiaire d'un caoutchouc „antiozone“, protège la tubulure et permet en même temps de relier le tube de silice au reste de l'appareil.

3° Un robinet à trois voies (marqué R_1 dans l'ancienne figure).

4° Un ballon de 5 litres, de capacité (Ba dans l'ancienne figure) dans lequel on peut faire le vide.

5° Un manomètre à mercure (M_1 de l'ancienne figure) servant à mesurer la pression dans le ballon et jouant en même temps le rôle de soupape en vue d'éviter une surpression en fin d'expérience.

6° Une lampe à vapeur de mercure à parois de silice (L), servant de source lumineuse.

7° Eventuellement, la plaque filtrante (F de l'ancienne figure).

Pour la mise en marche de l'essai, notons les points suivants :

Le cylindre a été rempli d'oxygène à une pression mesurée par un manomètre métallique. On adapte ensuite au cylindre le dispositif comportant le tube de silice. Dans le ballon de 5 litres, qui sera relié ensuite au circuit, on introduit, après avoir fait le vide, 25 cm^3 d'une solution de KI à 5% fraîchement préparée. On a pris soin de bien mouiller la paroi intérieure du ballon avec la solution pour avoir une plus grande surface de contact. On installe ensuite la lampe et, éventuellement, le filtre. Ces préparatifs terminés, on commence l'essai en ouvrant toute grande la valve de sortie de l'oxygène du cylindre; la pression dans le tube de silice est donc celle qui règne dans le cylindre. L'expérience achevée, on procède au dosage de l'ozone formé, en titrant avec une solution 0,01 N de thiosulfate; réactif colorimétrique, empois d'amidon. De la quantité d'ozone trouvé, on déduit la concentration de ce gaz dans l'oxygène. Les concentrations étant de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} , l'absorption de l'ozone produit n'aurait pu être réalisée en faisant circuler simplement l'oxygène contenant de l'ozone dans un flacon renfermant KI; car l'absorption est, dans ces conditions, très incomplète¹⁾. C'est pourquoi il a été nécessaire d'utiliser la méthode décrite, qui permet de laisser le gaz très dilué en ozone en contact pendant un temps suffisamment long avec la solution d'iodure de potassium pour réaliser une absorption complète.

RÉSULTATS DES ESSAIS.

Ils sont donnés dans les tableaux qui suivent. Voici, comment est calculée la durée d'éclairement, désignée par T et exprimée en minutes dans les tableaux :

T est le temps mis par les molécules gazeuses pour parcourir la longueur d'éclairement 10,6 cm. du tube de silice soumis aux rayonnements de la lampe; c'est donc la durée de séjour du gaz dans cette partie du tube. T est donné par les relations :

$$T = \frac{v}{d} = \frac{v p \Theta}{V} = \frac{\pi r^2 l p \Theta}{V}$$

¹⁾ E. Briner et H. Paillard, Helv. 17, 234 (1934).

v est le volume en cm^3 de la partie éclairée du tube de silice; d est le débit du gaz en $\text{cm}^3/\text{min.}$ à la pression p en kg/cm^2 régnant dans le cylindre et dans le tube; d'autre part, V étant le volume du ballon en cm^3 (5000 cm^3), Θ la durée de l'expérience en minutes, c'est-à-dire la durée de remplissage du ballon à $p = 1 \text{ kg./cm}^2$, le débit en $\text{cm}^3/\text{min.}$ sera V/Θ à $p = 1$, et $V/p\Theta = d$ à la pression p . Enfin, $v = \pi r^2 l$; r , rayon intérieur du tube de silice et l , la longueur éclairée (10,6 cm.) du tube. Les autres colonnes du tableau se rapportent à la température, mesurée dans le voisinage du tube (t), au nombre de cm^2 .(n) de thio-sulfate 0,01 N correspondant à l'iode libéré par l'ozone dans l'iodeure de potassium et à C , concentration volumétrique de l'ozone dans l'oxygène.

Tableau 1.

p	Θ	T	t	n	$C \times 10^5$
5	212	1,13	28	7,05	15,8
5	180	0,96	28	6,11	13,7
5	96	0,51	28	2,65	5,93
5	35	0,19	28	0,83	1,86
5	19	0,10	28	0,52	1,16

Tableau 2.

p	Θ	T	t	n	$C \times 10^5$
25	528	14,05	25	18	40,32
25	204	5,44	25	12,05	26,99
25	158	4,21	25	9,48	21,24
25	99	2,64	25	7,52	16,85
25	67	1,78	25	4,34	9,73
25	30	0,80	25	1,64	3,69
25	30	0,80	25	1,94	4,35

Ces deux séries de résultats ont été obtenues avec le tube de silice de diamètre intérieur 8 mm. et d'épaisseur 1 mm. Sur le graphique de la figure 2, elles se rapportent respectivement aux courbes I et II. On notera, à durée égale de l'action photochimique, la forte diminution de la concentration (c'est-à-dire de la quantité d'ozone formée) lorsqu'on passe de $p = 5$ à $p = 25$, donc en opérant à une pression 5 fois plus élevée.

Tableau 3.

p	Θ	T	t	n	$C \times 10^5$
40	407	17,35	24	12,5	28,00
40	142	6,07	24	9	22,00
40	57	2,42	24	5,35	12,00
40	29	1,25	24	3,1	6,85
40	9,6	0,41	24	1,05	2,35

Cette série a été faite avec le tube de diamètre intérieur 6 mm. et d'épaisseur 2 mm. L'épaisseur de la paroi de silice étant plus grande, les résultats à égale durée d'éclairage ne sont pas exactement comparables, car, en raison de l'absorption, proportionnelle

à l'épaisseur, des radiations de courte longueur d'onde qui sont actives, l'intensité lumineuse transmise dans l'oxygène doit être un peu plus faible dans ce tube que dans l'autre. La courbe III du graphique, qui concerne ces essais, est notablement en dessous de II et surtout de I.

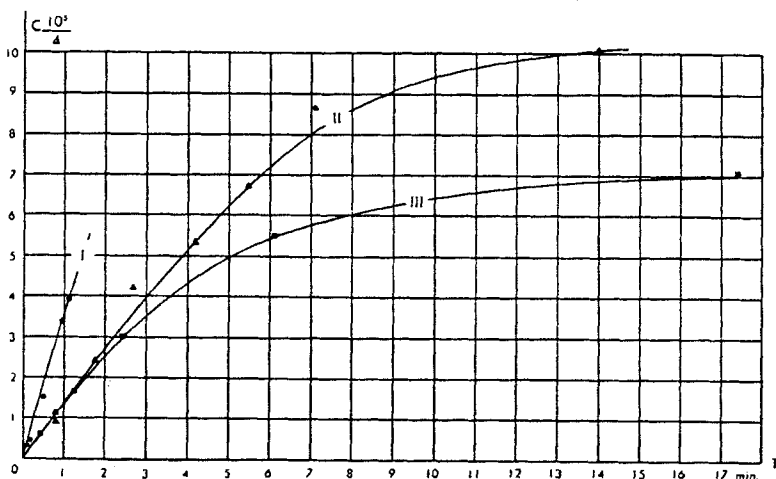


Fig. 2.

On remarquera l'allure caractéristique des courbes; au début, les concentrations en ozone, soit les quantités d'ozone formées, croissent à peu près linéairement avec les durées; mais, ensuite, les courbes II et III relatives aux essais aux pressions 25 et 40 kg/cm², pour lesquels on a pu prolonger suffisamment la durée, tendent à devenir parallèles à l'axe des durées. Autrement dit, avec l'accroissement du temps d'éclairement, les concentrations en ozone atteignent des limites, réalisées lorsque la lumière détruit autant de molécules d'ozone qu'elle n'en produit. Au sujet de la décomposition des molécules d'ozone, il importe d'ajouter qu'elle s'accomplit aussi sans action de la lumière; c'est la décomposition dite thermique, dont la vitesse augmente fortement avec l'élévation de température.

Ces remarques permettent d'interpréter l'effet défavorable dû à la compression sur la production photochimique de l'ozone, telle que nous l'avons constatée. Il suffit, pour cela, d'admettre que des deux effets opposés qui se produisent: formation et décomposition de l'ozone, c'est le dernier qui est davantage accéléré par la compression. Or, comme divers auteurs l'ont établi¹⁾, la décomposition de l'ozone, aussi bien thermique que photochimique, s'accomplit selon des processus en chaînes où interviennent des particules actives, dont la désactivation peut être notablement favorisée par la compression.

Production d'ozone dans l'oxygène comprimé; lumière ultra-violette filtrée.

Les essais de ces séries nous ont permis de comparer les résultats obtenus, avec et sans filtration de la lumière ultra-violette, toutes autres conditions égales. Le filtre employé est une plaque en verre W. G. 8²⁾, qui absorbe intégralement les radiations de $\lambda < 2200 \text{ \AA}$.³⁾ Au-dessus, l'absorption diminue notablement, de telle façon que, vers 2530 Å. (radiation

¹⁾ Notamment *Beretta et Schuhmacher*, Z. physikal. Ch. [B] 17, 417 (1932); voir aussi, sur cette question, *Schuhmacher*, Chemische Gasreaktionen, 1938.

²⁾ Fabriqué par *Schott & Gen.*, Iéna.

³⁾ Nous avons constaté nous-mêmes cette absorption sur les spectrogrammes obtenus à l'aide soit de la lampe à mercure, soit d'une lampe à hydrogène.

fournie par l'étincelle de zinc, capable, selon *Warburg*, de produire de l'ozone dans l'oxygène comprimé), 80% de la lumière est transmise. Il convient donc, pour comparer à l'intensité égale de lumière dans cette région, pour les essais avec et sans filtre, de multiplier, pour ces derniers, par 0,8 la quantité d'ozone formée, c'est-à-dire le nombre n de cm^3 de thiosulfate mesurés.

Le tableau 4 se rapporte à ces essais.

Tableau 4.

Filtre	p	Θ	T	t	n	0,8 n
sans	25	167	4,45	25°	10,1	8,08
avec	25	167	4,45	25°	<0,05	—
sans	40	144	6,4	25°	8,3	6,64
avec	40	144	6,4	25°	<0,05	—
avec	60	92	5,85	25°	<0,05	—

On voit que l'interposition du filtre dans tout l'intervalle de pression exploré, c'est-à-dire jusqu'à $p = 60 \text{ kg/cm}^2$, réduit l'ozone formé à des quantités inférieures à celles correspondant à $0,05 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ N}$. Estimant que celles-ci sont de l'ordre des erreurs d'expérience, nous admettrons donc que, dans ces essais, ce sont les radiations de $\lambda < 2200 \text{ \AA}$. qui, seules, agissent pour la production de l'ozone.

Production de l'ozone dans l'oxygène liquide; lumière filtrée ou non filtrée.

Dans ces essais, nous avons soumis à l'action des radiations de la lampe à mercure l'oxygène liquide renfermé dans un petit récipient à double paroi, en silice transparente, que nous avons fait construire à cet effet. Ses dimensions sont: diam. int. = $1,8 \text{ cm}$. $l = 10 \text{ cm}$., capacité 20 cm^3 environ.

Auparavant, nous avons déterminé, par des examens spectrographiques, l'absorption de la lumière ultra-violette par l'oxygène liquide, cela en interposant le récipient à double paroi plein d'oxygène liquide entre le faisceau de lumière ultra-violette, émis par une lampe à hydrogène, et la fente du spectrographe. Nous avons constaté, sur les plaques photographiques, que la lumière est pratiquement arrêtée par l'oxygène liquide dans la région du spectre en dessous de 2600 \AA . Sur la plaque relative à l'absorption par l'oxygène liquide, nous avons noté encore d'autres bandes d'absorption¹⁾ dans la région de 2640 à 2900 \AA .

Nous avons examiné aussi des mélanges d'oxygène et d'azote liquide. Dans ce cas, lorsque l'oxygène est en proportion relativement faible, l'absorption se manifeste en dessous de 2600 \AA . par une série de bandes séparées¹⁾. L'augmentation de concentration de l'oxygène, lorsqu'on passe des mélanges à l'oxygène liquide pur, fait que ces bandes se soudent pour constituer une bande continue, en dessous et jusqu'à 2600 \AA . Ainsi, les conditions de forte absorption par l'oxygène, recherchées par *Warburg*, sont bien réalisées dans l'oxygène liquide.

Les résultats des essais sont donnés dans le tableau 5. Il y a lieu de noter que, au cours de l'essai, l'oxygène liquide s'évapore et qu'une partie, de plus en plus grande de la colonne soumise à l'action de la lampe, est occupée par une phase gazeuse constituée par de l'oxygène à une température un peu plus élevée que le point d'ébullition (-184°). Dans certains essais, on a ajouté de l'oxygène liquide, de façon à compenser les pertes par évaporation. Mais, pour limiter l'action photochimique à l'oxygène liquide, on a pris la précaution de masquer, par un écran, la partie gazeuse de la colonne.

Pour l'analyse de l'ozone formé, on a procédé comme suit: l'oxygène liquide contenant l'ozone est mis en présence de la solution d'iodure de potassium, qui se congèle. Le dosage se fait ensuite sur cette solution, après qu'elle est revenue à la température ordinaire, en ayant absorbé tout l'ozone produit.

¹⁾ Bandes relevées déjà par les auteurs cités plus haut dans la première partie.

Tableau 5.

filtre	T	t	n	0,8 n
sans	13,5 min.	- 184°	0,9	0,7
avec	13,5 min.	- 184°	<0,05	—
sans	10 min.	- 184°	0,8	0,6
avec	15 min.	- 184°	<0,05	—

Comme il ressort de ces résultats, de l'ozone est produit par action des radiations de la lampe à mercure sur l'oxygène liquide. Mais, de même que pour l'oxygène comprimé, la formation d'ozone est réduite à des quantités de l'ordre des erreurs d'expérience, lorsqu'on interpose le filtre arrêtant les radiations de longueur d'onde inférieure à 2200 Å.

Il est à remarquer cependant que les quantités d'ozone formées sont, à durée égale, passablement plus faibles que dans les essais sur l'oxygène comprimé. Nous pensons qu'il faut attribuer ces résultats au fait que l'action photochimique s'exerce sur la partie superficielle, située en face de la lampe, de l'oxygène liquide; cette partie, ne se renouvelant pas, retient les radiations actives dont les longueurs d'onde, d'après nos essais, sont inférieures à 2200 Å. En déterminant au spectrographe l'absorption de l'oxygène liquide dans le récipient à double paroi, après l'essai, on constate en effet que la bande continue d'absorption s'est avancée de 2600 à 2700 Å. environ, ce qui est dû à la présence, dans la couche superficielle, de l'ozone dont l'absorption est très forte dans cette région du spectre.

RÉSUMÉ.

En utilisant des dispositions expérimentales et des méthodes de travail appropriées, on a étudié la production d'ozone par action, sur l'oxygène comprimé ou liquéfié, des radiations ultra-violettes, filtrées ou non filtrées, émises par la lampe à vapeur de mercure.

Il a été reconnu qu'en soumettant l'oxygène à des durées d'éclairement égales, la compression du gaz diminuait les rendements de production de l'ozone.

L'interposition d'un filtre arrêtant les radiations de $\lambda < 2200$ Å. supprime la formation de l'ozone, aussi bien dans l'oxygène gazeux comprimé que dans l'oxygène liquide. Sous cette dernière forme, l'oxygène absorbe cependant très fortement la lumière de longueur d'onde $\lambda < 2600$ Å., donc en particulier la radiation $\lambda = 2530$ Å., qui s'est montrée active dans d'autres recherches (*Warburg*).

Les constatations faites, dans ce travail, sur la formation photochimique de l'ozone, et la discussion générale de ce problème à laquelle elles ont conduit, montrent qu'aucun des mécanismes proposés jusqu'ici, tout au moins tels qu'ils ont été formulés, n'est entièrement satisfaisant. Notamment le mécanisme, assez souvent admis, basé sur la dissociation, comme action photochimique initiale, de la molécule d'oxygène en deux atomes, devrait être complété par une réaction en chaîne amorcée par celui des deux atomes qui est activé.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie, Université de Genève,
mars 1945.