ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

J. CHAPPUIS
P. HAUTEFEUILLE

Recherches sur l'ozone (première partie : étude de la préparation de l'ozone au moyen de l'effluve électrique)

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3e série, tome 1 (1884), p. 55-84
<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1884_3_1__55_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1884, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (http://www.elsevier.com/locate/ansens) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (http://www.numdam.org/conditions). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM
Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
http://www.numdam.org/

RECHERCHES SUR L'OZONE,

PAR MM. P. HAUTEFEUILLE ET J. CHAPPUIS.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DE LA PRÉPARATION DE L'OZONE AU MOYEN DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DE L'OXYGÈNE PUR EN OZONE;
TENSIONS DE TRANSFORMATION; INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE.

1. On admet que la pression et la température exercent une influence sur la proportion d'ozone formé dans l'oxygène par l'action de l'effluve électrique; les données numériques manquent à ce sujet.

A des températures élevées, la transformation de l'oxygène en ozone et celle de l'ozone en oxygène obéissent probablement aux lois de la dissociation des systèmes homogènes, ainsi que M. Troost et l'un de nous l'ont fait remarquer dans une Communication à l'Académie des Sciences « sur les corps susceptibles de se produire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète » (1).

Aux températures moyennes, la décomposition de l'ozone est réputée toujours totale, lente à la température ordinaire, rapide dans le voisinage de 250°; c'est que la réversibilité, cette condition physique nécessaire et suffisante pour limiter les changements d'état, ne s'observe pas à ces températures. L'instabilité de ce corps est donc comparable à celle de l'acide hypochloreux ou à celle du chlorure d'azote en vapeur.

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 111-113; 1872.

Mais, tandis que la chaleur nécessaire pour constituer ces composés explosifs n'a pu, jusqu'à ce jour, être empruntée qu'à une réaction secondaire simultanée, la transformation allotropique de l'oxygène peut être déterminée par l'effluve électrique. L'acte de l'électrisation place *momentanément* l'oxygène dans des conditions analogues à celles d'un corps jouissant de la propriété de se combiner directement ou de se polymériser sous l'action de la chaleur.

2. Nous avons cherché à établir, par des expériences nombreuses, l'influence de la pression et de la température sur la production de l'ozone. Or il est à remarquer que, si la pression peut varier à notre gré et être mesurée, il n'en est pas de même de la température du gaz pendant la formation de l'ozone. La température du gaz peut bien être incessamment ramenée à un degré fixe de l'échelle thermométrique : celle que possède le gaz lors du passage de l'effluve n'en reste pas moins inconnue; cette indétermination rend les recherches sur l'ozone particulièrement difficiles, et, quoique l'erreur qui en provient soit probablement faible, elle prive l'ensemble des résultats de cette simplicité qui caractérise les lois physico-chimiques des décompositions et des transformations limitées.

Malgré ces difficultés, nous avons dressé une Table à double entrée donnant les tensions de transformation de l'oxygène en ozone et faisant par là même connaître les conditions de pression et de température les plus favorables à la production d'une proportion d'ozone supérieure à celle qu'on a obtenue jusqu'à ce jour.

Cette Table permet aussi d'acquérir quelques notions sur les lois de la transformation de l'oxygène en ozone.

A. — Appareils et expériences.

L'appareil imaginé par M. Berthelot pour soumettre à l'effluve un volume limité de gaz est le meilleur qu'on puisse employer toutes les fois qu'on cherche à apprécier l'influence de la température sur la proportion d'ozone formée, parce que les gaz, placés dans un espace annulaire très resserré, sont en contact avec une très grande surface que l'on peut aisément maintenir à température constante.

Les variations de pression éprouvées par l'oxygène, qui se transforme en ozone dans ces appareils, peuvent servir à mesurer les proportions relatives des deux gaz pendant l'électrisation, ou mieux immédiatement après. La détermination, par les liqueurs titrées, du poids d'ozone formé peut d'ailleurs, dans tous les cas, contrôler utilement ces résultats; mais cette dernière méthode, employée seule, ne permet pas de suivre les phases de la transformation et d'en constater la rétrogradation qui se produit dans des conditions dont l'étude trouvera place dans un prochain Mémoire sur l'acide perazotique.

α. — Mesure des pressions.

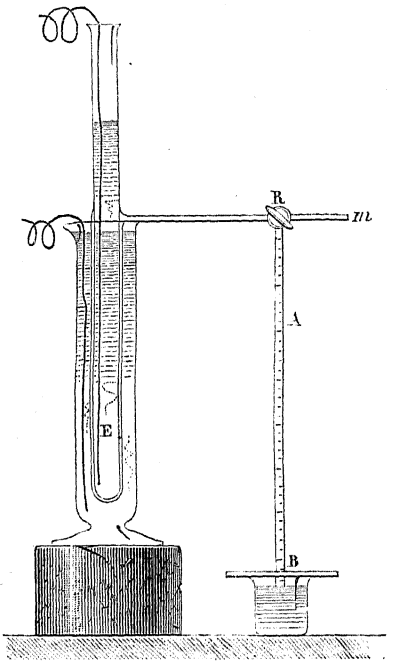
L'appareil était disposé de deux façons un peu différentes, suivant que la pression initiale devait être égale ou inférieure à la pression atmosphérique.

1° *Pression initiale égale à la pression atmosphérique.* — Dans ce premier cas, le tube latéral de l'appareil à effluves était soudé à un robinet à trois voies. L'une de ces voies permettait de mettre l'intérieur de l'appareil à effluves en relation avec une trompe à mercure et avec un réservoir ou une source d'oxygène pur. L'autre voie correspondait à un tube vertical de $0^m,30$ de long, de $0^m,002$ de diamètre intérieur, plongeant par sa partie inférieure dans de l'acide sulfurique contenu dans un vase de section relativement large, et recouvert d'une lame de verre (*fig.* 1). Ce tube servait de manomètre; le niveau de l'acide sulfurique dans la cuve était considéré comme constant; une graduation portée sur le tube même permettait d'évaluer, en colonne d'acide sulfurique, la variation de pression. La densité de l'acide sulfurique était l'objet de fréquentes déterminations.

Pour faire une expérience, le robinet R était tourné de façon à permettre de faire le vide dans l'intérieur de l'appareil à effluves; on faisait le vide complet avec la trompe; des lavages successifs à l'oxygène, provenant de la décomposition par la chaleur d'oxyde de mercure pur, permettaient de remplir l'appareil d'oxygène parfaitement exempt d'azote; des dispositions préliminaires, qu'il est facile d'imaginer, assuraient le parfait desséchement de l'appareil et du gaz. On admettait une dernière fois l'oxygène dans l'appareil et on le laissait prendre la température à laquelle on devait opérer. On notait la pression au baro-

mètre. On faisait alors passer un courant d'oxygène pur dans le tube AB, de façon à en chasser l'air; et enfin, en changeant la position de la clef du robinet R, on mettait le tube AB en communication avec l'appareil à effluves, en coupant toute communication de ces deux tubes avec la source d'oxygène.

Fig. 1.

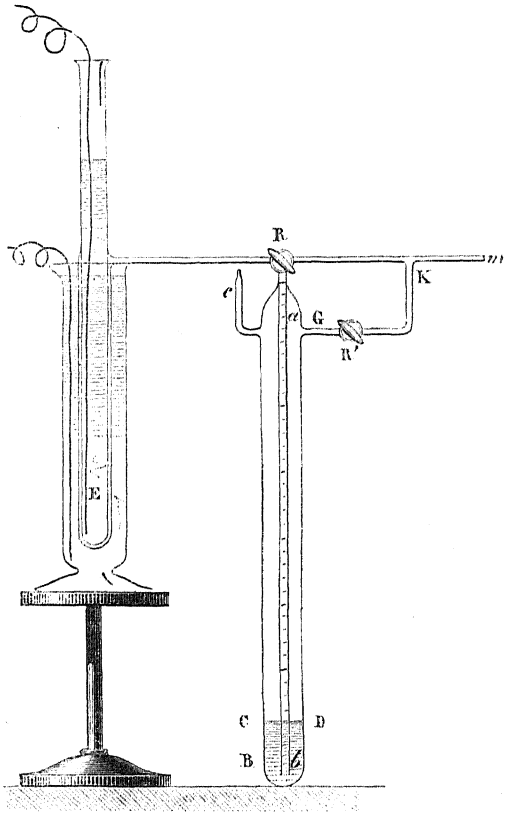


L'expérience était alors préparée. L'effluve provenant d'une forte bobine, actionnée par quatre éléments Bunsen, transformait rapidement l'oxygène en ozone, et cette transformation était mise en évidence par l'ascension d'une colonne d'acide sulfurique. L'ascension, d'abord rapide, se ralentissait bientôt; on notait le maximum atteint quelquefois au bout de plusieurs heures seulement. On pouvait alors calculer la tension de l'ozone formé (on avait soin de tenir compte de la diminution de volume résultant de l'ascension de l'acide sulfurique dans le tube AB préalablement jaugé).

2° *Pressions initiales inférieures à la pression atmosphérique.* — L'appareil devait être un peu modifié pour permettre de faire des expé-

riences à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. La *fig.* 2 représente la disposition à laquelle nous nous sommes arrêtés. L'appareil à effluves portait, comme le précédent, sur sa tubulure latérale, un robinet à trois voies, dont l'une correspondait à un tube vertical gradué; mais ce tube pénétrait dans une cloche aB de même longueur,

Fig. 2.



de $0^{m},015$ de diamètre intérieur, fermée de toutes parts, renfermant à sa partie inférieure, jusqu'au niveau CD, de l'acide sulfurique concentré de densité connue, introduit par le tube c. Un tube GK, muni d'un robinet R′, faisait communiquer l'intérieur de la cloche aB avec la deuxième voie du robinet R et, par suite, avec la trompe et les réservoirs à oxygène.

Pour disposer l'expérience, les deux robinets R et R′ étant ouverts, on faisait le vide aussi complet que possible avec la trompe, et des lavages avec de l'oxygène pur aussi bien en E qu'en *ab* et que dans la cloche *a*B. On laissait une dernière fois rentrer l'oxygène dans l'appareil entier à une pression qu'on mesurait exactement (à cet effet, la source d'oxygène était en relation avec un baromètre); on fermait R′ et l'on mettait E en communication avec *ab* seulement par l'intermédiaire du robinet R.

Lorsque l'effluve passait, l'acide sulfurique montait dans le tube *ab*, et, pour déduire de l'ascension observée la tension de l'ozone formé, il fallait tenir compte de la diminution de volume résultant de l'ascension de l'acide dans le tube *ab*, et aussi de l'augmentation que subissait le volume de l'espace annulaire *a*B, par suite de l'abaissement du niveau CD; des jaugeages avaient été effectués en vue de ces calculs. Cette sorte de manomètre différentiel permettait de calculer les tensions finales de l'ozone pour des tensions initiales quelconques de l'oxygène.

β. — *Mesure des températures.*

L'appareil de M. Berthelot peut très facilement être chauffé ou refroidi, et en général maintenu à une température constante.

Pour opérer à 0°, on renouvelait fréquemment la glace d'abord introduite dans le tube intérieur et dans l'éprouvette pleine d'eau acidulée.

On maintenait l'ensemble à 20°, en opérant dans une vaste salle à cette température et en remplaçant l'éprouvette de l'appareil par un vase de grande dimension, dans lequel une masse d'eau considérable se conservait en équilibre de température.

L'appareil pouvait être porté et maintenu à 100° à l'aide de courants de vapeur d'eau, amenés, par deux tubes, dans l'éprouvette et dans le tube intérieur de l'appareil à effluves.

Le chlorure de méthyle est aussi bon conducteur de l'électricité que l'eau acidulée; aussi avons-nous pu opérer à — 23° au-dessous de 0°, en remplaçant l'eau acidulée de l'appareil par ce liquide.

Nous avons enfin fait des expériences avec le chlorure de méthyle à température beaucoup plus basse, en faisant passer un courant rapide d'air sec dans ce liquide. La température obtenue dans ces conditions a été estimée égale à — 57°.

Nous avons tenté de remplacer le chlorure de méthyle par le protoxyde d'azote, mais ce dernier liquide n'est pas bon conducteur de l'électricité. Il a fallu, pour réussir à abaisser encore la température par l'emploi du protoxyde d'azote, placer l'appareil à effluves dans une double enceinte d'éprouvettes. Le premier espace annulaire en contact avec les parois de l'appareil à effluves était plein de chlorure de méthyle, le deuxième renfermait le protoxyde d'azote liquide. Le tube intérieur de l'appareil de M. Berthelot renfermait du chlorure de méthyle refroidi par un courant d'air; les fils de platine attachés à la bobine étaient plongés dans ce liquide; la température était intermédiaire entre — 57° et — 88°.

B. — Résultats.

Les résultats obtenus dans ces diverses expérience sont été résumés dans le Tableau ci-joint, donnant les proportions d'ozone qu'on peut obtenir en faisant varier la pression et la température.

	— 23°.		0°.		20°.		100°.	
Pressions.	Tension de l'ozone.	Proportion de l'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion de l'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion de l'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion de l'ozone en poids.
760...	108,70	0,214	82,84	0,149	53,96	0,106	»	»
380...	51,68	0,204	38,76	0,152	31,54	0,125	1,48	0,0117
300...	40,20	0,201	30,60	0,1525	22,20	0,112	»	»
225...	24,80	0,191	22,95	0,153	15,52	0,104	0,088	0,0118
180...	22,30	0,181	16,58	0,137	10,52	0,089	»	»

La tension de transformation de l'ozone dans l'oxygène soumis à l'effluve varie avec la température et la pression que supporte le mélange gazeux. Cette tension augmente rapidement de valeur lorsque la température s'abaisse; elle double, ou à peu près, lorsque la température passe de 20° à — 23°.

La proportion d'ozone semble s'accroître plus rapidement encore aux températures inférieures. Dans les expériences faites entre — 57° et — 88° avec le chlorure de méthyle refroidi par un courant d'air et le protoxyde d'azote, la proportion de l'ozone était environ cinq fois plus forte qu'à + 20°.

Les résultats montrent bien que les tensions de transformation qui

limitent ces phénomènes complexes ne sont pas fonction de la température seule, mais dépendent manifestement des pressions.

Aux températures supérieures à 0°, la proportion d'ozone est maximum pour $0^{atm},5$ environ; l'élévation de la température ralentissant la production de l'ozone, il est plus difficile d'épuiser l'action de l'effluve aux températures moyennes qu'au-dessous de 0°, surtout dans l'oxygène peu raréfié. Il n'est donc pas impossible que l'obtention de ce maximum soit une conséquence de la lenteur avec laquelle se fait la transformation au-dessus de 0°.

La loi d'équilibre ne peut être comparée à celles qui régissent les décompositions chimiques des combinaisons fixes ou la production des vapeurs saturées aux dépens des corps solides ou liquides. L'analogie avec les phénomènes qui nous sont familiers est plus difficile à trouver que pour les transformations allotropiques du phosphore.

Mais les résultats numériques cités plus haut établissent que *le rapport du volume de l'ozone au volume total est, entre des limites assez étendues, à peu près indépendant de la pression*. Ce fait semble établir une analogie entre la transformation allotropique de l'oxygène *soumis à l'effluve électrique* et la dissociation des composés gazeux, car la dissociation de l'acide iodhydrique et celle de l'acide sélénhydrique, pour ne citer que les exemples les plus simples, sont, à certaines températures, limitées par des tensions sensiblement proportionnelles aux pressions totales. Les fractions d'acide iodhydrique décomposées à 440° sont, d'après M. Lemoine (1) :

		En centièmes.
Sous la pression de	$4^{atm},4$	24,0
»	2,3	25,5
»	1,0	26,0
»	0,2	29,0

La proportion d'iode et d'hydrogène libres croît, en réalité, à mesure que la pression diminue; la proportion d'oxygène par rapport à l'ozone croît plus nettement encore à mesure que la pression diminue. La combinaison de l'iode et de l'hydrogène et la transformation de l'oxygène en ozone, qui absorbent l'une et l'autre de la chaleur, seraient donc favorisées par un accroissement de la densité.

(1) LEMOINE, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 257-358; 1872.

CHAPITRE DEUXIÈME.

ÉTUDE DU MODE DE DÉCHARGE ÉLECTRIQUE. — PRÉPARATION DE L'OZONE EN PRÉSENCE DES GAZ ÉTRANGERS.

A. — Variations du mode de décharge électrique.

Pendant une même expérience, la pression et la température des gaz soumis à l'effluve ne peuvent être maintenues constantes que si le mode de décharge est lui-même invariable. De même, pour que des résultats soient comparables, il faut aussi qu'ils proviennent d'expériences successives dans lesquelles l'action chimique est produite par des effluves identiques.

Pile et bobine. — Or on peut évidemment modifier la nature de la décharge, en augmentant ou diminuant la puissance de la pile, et aussi en employant des bobines de Ruhmkorff différentes. Il faut donc, dans les expériences comparatives, se servir de la même bobine et s'assurer fréquemment que l'intensité du courant est restée constante. Il suffit, en général, pour cette vérification, de mesurer la longueur de l'étincelle qui peut jaillir entre les deux extrémités du fil induit et de s'assurer qu'elle n'a pas diminué.

Appareils à effluves. — La forme et les dimensions des appareils dans lesquels les gaz sont soumis à l'action de l'électricité ont nécessairement une influence sur la nature de la décharge ; il ne faut donc comparer que les résultats obtenus avec un même appareil, ou s'assurer que les appareils différents employés donnent aux mêmes températures et aux mêmes pressions des résultats identiques; il est même utile de vérifier un appareil avec lequel on a fait une série d'expériences, c'est-à-dire de s'assurer que, ramené aux conditions initiales d'une des premières expériences, cet appareil fournit le même résultat : c'est ce que nous avons constaté avec des appareils qui avaient servi pendant longtemps à un grand nombre d'expériences.

M. A. Thenard a observé à la longue, avec ses appareils, une détério-

ration de la surface du verre, qui, d'après lui, coïncidait avec une diminution dans la teneur en ozone. Si nous avons évité cet inconvénient, cela tient sans doute à ce que nous n'avons jamais employé de fortes décharges accompagnées d'étincelles.

Nature du gaz. Étude de l'effluve et de la pluie de feu. — Enfin des expériences nombreuses nous ont montré que la nature du gaz traversé modifiait le mode de décharge et que, en conséquence, les lois de la transformation de l'oxygène en ozone devaient être différentes selon que l'on opérait avec de l'oxygène pur ou mélangé à des gaz variés.

Une étude attentive du mode de décharge électrique à travers différents gaz et sous des pressions variées nous a conduits à l'observation de ce fait que les lueurs phosphorescentes invisibles au grand jour, qui illuminent les gaz placés dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes de verre concentriques, analysées avec soin dans l'obscurité, permettent de retrouver toujours dans ces effluves électriques les caractères de la pluie de feu.

Si le phénomène est très difficile à observer dans l'oxygène en particulier, il est, au contraire, très net et très brillant dans le fluorure de silicium.

1° *Fluorure de silicium.* — L'effluve, lorsqu'elle se produit dans le fluorure de silicium, à la pression atmosphérique, n'a pas l'apparence d'une nappe lumineuse homogène. L'espace annulaire est rempli de petits globules lumineux, d'un jaune vert dans l'obscurité complète, d'un rose tendre à la lumière diffuse ou à la flamme d'une bougie. Ces petits globules donnent au tube à effluves un aspect chagriné que nous retrouverons avec d'autres gaz. Lorsqu'on examine le tube à la loupe pendant les décharges, on est frappé de l'analogie que présente le phénomène du passage de l'électricité dans ce gaz avec celui décrit par MM. de Mondésir et Schlœsing dans leurs belles expériences des papillons électriques, où l'inflammation de l'hydrogène dans l'air donne des espèces de lueurs dont les mouvements rappellent ceux d'un essaim de mouches.

L'effluve, dans le fluorure de silicium, est surtout facile à étudier si la distance des surfaces électrisées atteint plusieurs millimètres, parce que les points lumineux, bien séparés, montrent que les décharges successives et multiples se font sous la forme de petits cylindres lumineux

raccordés à de petites nappes phosphorescentes dont les contours sont circulaires sur les deux tubes; de sorte que, si les deux cylindres sont concentriques, le tube central semble hérissé, à sa surface extérieure, de traits lumineux réguliers et équidistants, terminés à l'autre tube : l'ensemble rappelle un écouvillon dont les barbes seraient lumineuses. Si les deux cylindres ne sont pas concentriques, la décharge ne se fait qu'entre les parois les plus voisines, ce qui permet d'étudier le phénomène sur la tranche, comme on l'a toujours fait exclusivement dans les expériences antérieures sur la pluie de feu; l'espace semble traversé par une averse de feu, comme dans l'appareil de M. du Moncel.

Une diminution de pression du fluorure de silicium ne change pas les caractères généraux de la décharge; mais cela permet d'écarter les tubes de verre électrisés, et l'on peut constater plus facilement que chaque trait lumineux est renflé à ses extrémités. Aux basses pressions, les gouttes lumineuses, au lieu de se dessiner sur un fond noir, semblent noyées dans un brouillard violet; en même temps, leurs contours perdent de leur netteté. On observe un maximum d'éclat pour les décharges qui se font dans le plan passant par l'œil de l'observateur et l'axe de l'appareil : c'est que les traits cylindriques, s'ils sont dilatés dans les gaz raréfiés, conservent néanmoins un vif éclat lorsque l'œil se trouve dans leur prolongement.

Pour des pressions inférieures à $0^{m},005$, l'illumination générale masque la pluie de feu à peu près complètement : les gouttes semblent fondues dans le brouillard.

2° *Azote.* — L'azote est, après le fluorure de silicium, le gaz qui donne la plus belle pluie de feu. A la pression ordinaire, les globules d'un bleu rose pâle sont très petits et très serrés. Le phénomène prend plus d'éclat lorsqu'on réduit la pression de l'azote à celle que supporte ce gaz dans l'air. On n'obtient une nappe lumineuse en apparence homogène qu'à des pressions inférieures à $0^{m},050$.

3° *Hydrogène.* — Ce mode de décharge se produit également dans l'hydrogène. A la pression atmosphérique, le phénomène est, à la couleur et à l'intensité près, identique à celui que l'on observe dans le fluorure de silicium aux basses pressions.

4° *Chlore.* — Les mêmes apparences s'observent dans le chlore; les

gouttes lumineuses sont verdâtres et beaucoup moins brillantes que celles du fluorure de silicium. Ce gaz, sous la pression ordinaire, oppose une résistance très grande au passage de l'électricité; les surfaces électrisées doivent être très voisines; car, si elles sont à $0^m,002$, par exemple, les traits lumineux, sans avoir le caractère de l'étincelle, s'en rapprochent par l'intensité lumineuse : ce mode de décharge se distingue des précédents par le petit nombre des traits lumineux et par les aigrettes brillantes qui serpentent à la surface des parois des tubes de verre pour réunir entre eux les traits successifs, situés le plus souvent au moins à $0^m,01$ les uns des autres.

5° *Oxygène.* — Dans l'oxygène, l'effluve est à peine visible; le gaz devient très peu lumineux ou plutôt phosphorescent; cependant on parvient à constater dans l'obscurité absolue et à l'aide de la loupe le grenu de la surface des tubes concentriques, et, si le gaz n'a pas une trop faible tension, les globules lumineux sont distincts comme dans les autres gaz.

6° *Acide carbonique.* — La constitution des lueurs d'un blanc laiteux que produisent les décharges dans l'acide carbonique rappelle celle des lueurs observées dans l'oxygène, mais l'analyse en est plus facile.

Ces décharges ne sont silencieuses, dans tous ces gaz, qu'à de faibles pressions; elles le sont aussi à la pression atmosphérique dans l'hydrogène.

La pluie de feu est accompagnée, dans les autres gaz, d'un crépitement d'autant plus facile à distinguer des interruptions du commutateur de la bobine de Ruhmkorff que l'effluve se divise en globules élémentaires plus nettement limités.

Les tubes à effluves, tels qu'ils sont construits par M. Alvergniat, peuvent servir à montrer dans les cours la pluie de feu sous les différents aspects qu'elle prend dans les différents gaz et sous différentes pressions.

B. — Préparation de l'ozone en présence de différents gaz.

Cette grande variété dans le mode de décharge électrique permet, probablement à elle seule, d'expliquer les résultats si différents que

l'on obtient en préparant l'ozone en présence de gaz variés; c'est ce que nous allons essayer de montrer.

Dès les premiers travaux sur l'oxygène électrisé, on a su produire l'ozone aux dépens de l'air; on n'avait cependant pas encore de données précises sur la transformation partielle de l'oxygène lorsque ce gaz est mélangé à l'azote, et à plus forte raison lorsqu'il se trouve en présence de gaz divers. Nos expériences ont porté sur les mélanges d'oxygène avec l'azote, l'hydrogène, le fluorure de silicium et le chlore, et nous avons pu en comparer les résultats avec ceux qu'a obtenus M. Berthelot en décomposant l'acide carbonique par l'effluve électrique (1).

1° *Mélange d'oxygène et d'azote.* — Sous toutes les pressions, l'oxygène mélangé à l'azote donne naissance à une plus forte proportion d'ozone que l'oxygène pur; mais, dans les expériences faites avec des mélanges gazeux contenant de l'azote, la teneur en ozone ne peut se déduire directement, comme dans les précédentes, d'une lecture de la diminution de pression; il se forme en effet, comme nous l'avons établi, de l'acide perazotique aux dépens de l'oxygène et de l'azote, et cela, quelque faible que soit l'effluve employée; il faut recourir à une méthode d'analyse chimique assez complexe, qui trouvera sa description dans un Mémoire sur l'acide perazotique. L'emploi de cette méthode permet de calculer quelle est la part de la diminution de pression attribuable à l'acide perazotique d'une part, à l'ozone de l'autre. Le Tableau I donne la proportion d'ozone formé à 0° dans l'air et dans quelques autres mélanges plus ou moins riches en oxygène.

TABLEAU I.

Pression du mélange.	Pression de l'oxygène.	Proportion d'ozone en poids à 0°.
mm	mm	
760	532	0,26
760	456	0,24
760	159 (air)	0,25
760	71	0,25

La teneur en ozone est constante à 0°, puisque, en faisant varier

(1) Les mélanges de vapeur d'eau avec l'oxygène et l'azote ont une telle importance, au point de vue de la Physique du globe, qu'ils seront étudiés à part.

dans des limites très étendues la pression de l'oxygène dans le mélange, on retrouve à peu près la proportion de l'ozone dont l'air peut se charger.

Une diminution de pression produit au contraire, dans l'oxygène pur, ainsi qu'on peut le voir par les données numériques du Tableau II, un abaissement très sensible de la teneur en ozone.

TABLEAU II.

Pression de l'oxygène.	Proportion d'ozone en poids à 0°.
760	0,149
180	0,137
111	0,110
87	0,105
57	0,095

La comparaison des nombres qui figurent dans ces deux Tableaux montre que la proportion d'ozone est augmentée par la présence de l'azote et qu'elle reste supérieure à celle qu'on a trouvée dans l'oxygène pur, même lorsque la tension de l'azote dans le mélange n'est plus que le tiers de celle de l'oxygène environ.

2° *Mélange d'oxygène et d'hydrogène.* — L'hydrogène mélangé à l'oxygène ne s'oppose pas à la formation de l'ozone, ce qu'on aurait pu prévoir, M. Berthelot ayant observé que l'hydrogène et l'oxygène ne se combinent pas sous l'influence de l'effluve à faible tension. Nous avons constaté qu'à une même température et à une même pression d'oxygène la proportion d'ozone est notablement plus grande en présence de l'hydrogène qu'en présence de l'azote.

3° *Mélange d'oxygène et de fluorure de silicium.* — L'oxygène, soumis à l'effluve en présence du fluorure de silicium, se transforme partiellement en ozone; la teneur en ozone, difficile à fixer rigoureusement, ne paraît pas inférieure à 0,40. Cette forte proportion d'ozone est obtenue avec un mode de décharge aussi différent que possible de la véritable effluve, car c'est la pluie de feu très lumineuse, que nous avons décrite et indiquée comme le type le plus parfait de ce phénomène, qui détermine ici la transformation de l'oxygène.

4° *Décomposition de l'acide carbonique.* — Les résultats de ces expériences rappellent, par la forte proportion d'oxygène actif, ceux qu'a

obtenus M. Berthelot dans l'étude de la décomposition de l'acide carbonique par l'effluve. Aussitôt qu'ils ont été obtenus, nous avons annoncé qu'ils pouvaient conduire à faire un choix entre les deux interprétations données des propriétés oxydantes que possèdent les produits de la décomposition de cet acide, savoir la formation d'un acide percarbonique ou la transformation en ozone d'un tiers au moins de l'oxygène mis en liberté, car les expériences faites avec le fluorure de silicium indiquent cette proportion d'ozone comme parfaitement compatible avec les propriétés de l'ozone dilué dans un gaz. Des expériences ultérieures devaient vérifier pleinement ces prévisions.

Conclusions. — Quoiqu'on puisse réduire le rôle des décharges électriques, dans la transformation isomérique de l'oxygène, à placer momentanément ce gaz dans les conditions d'un corps susceptible de fixer de la chaleur, les équilibres obtenus par des décharges identiques sont seuls comparables, car cette identité est la seule garantie que les expériences ont été exécutées à une même température. Ainsi rien de plus différent que les résultats obtenus par les étincelles et par les autres formes de décharge, pluie de feu et effluve proprement dite, dans de l'oxygène maintenu à température constante.

A l'égard de ces deux derniers modes de décharge, nous devons établir des distinctions non moins importantes; car, si les tensions de transformation de l'oxygène dilué dans un gaz et celles de l'oxygène pur raréfié dans un espace de même volume ne sont pas les mêmes, et si les écarts entre les deux séries de déterminations s'accusent d'autant plus que la pression de l'oxygène est plus faible, c'est que la décharge conserve dans le mélange gazeux les caractères de la pluie de feu, tandis que, dans l'oxygène pur raréfié à un certain degré, elle se réduit à des lueurs phosphorescentes. L'addition d'un gaz étranger assure la constance du mode de décharge sous forme de pluie de feu. Si le gaz ajouté possède, comme c'est le cas pour l'azote, des propriétés physiques voisines de celles de l'oxygène, les tensions de transformation dans les mélanges obéissent à la loi de proportionnalité; il est probable que cet artifice permet d'ozoniser à une même température l'oxygène sous des pressions variées.

Mais l'oxygène est-il mélangé à de l'hydrogène ou à du fluorure de silicium, les teneurs en ozone sont plus élevées que les précédentes,

comme si la présence de ce gaz permettait d'opérer la transformation à température plus basse. Les pluies de feu propres à ces gaz n'étant pas identiques à celles qu'on observe dans l'oxygène, on n'a aucune raison pour supposer qu'elles les portent à la même température; et si l'on admet que ces gaz prennent en réalité une température moins élevée que l'oxygène pur placé dans un tube à effluves d'une égale surface de refroidissement, on comprend pourquoi ces mélanges sont plus riches en ozone.

Dans l'étude de la transformation isomérique de l'oxygène, la distinction des différentes pluies de feu entre elles et avec l'effluve n'est donc pas moins nécessaire à signaler que celle, déjà ancienne, entre l'effluve et les étincelles.

5° *Mélange d'oxygène et de chlore.* — Une dernière série d'expériences a porté sur les mélanges d'oxygène et de chlore. Ces deux gaz étant regardés comme ne pouvant se combiner directement, on pouvait penser que leur mélange fournirait de l'ozone et s'enrichirait en oxygène actif aussi rapidement qu'un mélange d'oxygène et d'azote. Mais nos expériences nous ont appris qu'un semblable mélange ne fournit pas d'ozone, et qu'une très petite quantité de chlore suffit pour s'opposer à la transformation isomérique de l'oxygène. Bien plus, si l'on introduit dans l'oxygène ozonisé un volume même très petit de chlore, l'ozone se détruit complètement pendant l'acte de l'électrisation en un temps comparable à celui qu'on avait dû employer pour le produire. Nous avons lieu de croire qu'il se forme un composé oxygéné du chlore dont l'instabilité donnera la clef de cette décomposition.

On introduit, dans un appareil à effluves déjà représenté (*fig.* 1), des mélanges en proportions variables d'oxygène et de chlore; le tube vertical renferme de l'oxygène pur; on fait passer l'effluve, on constate une oscillation d'environ $0^{m},001$ de la colonne d'acide sulfurique au-dessus et au-dessous de sa position initiale. On conclut de cette expérience qu'il ne se forme probablement pas d'ozone.

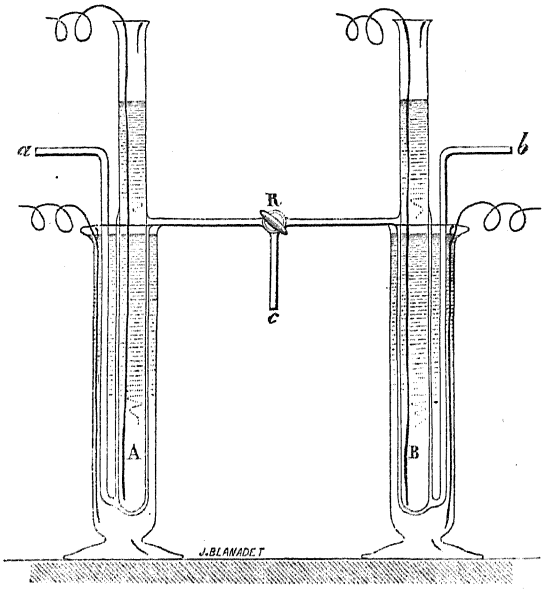
On réunit deux appareils à effluves par un robinet à trois voies (*fig.* 3), et l'on fait, à l'aide de ce dispositif, les deux expériences suivantes :

1° On introduit dans l'appareil B de l'oxygène par l'ouverture *a*, et du chlore par le tube *c*, de façon que le mélange soit fait à volumes égaux; on fait passer l'effluve dans l'appareil B : on constate l'absence

de toute odeur d'ozone à l'orifice *b*, et l'analyse des gaz qui sortent montre qu'il ne s'est pas formé d'acide hypochloreux.

2° On soumet alors à l'effluve l'oxygène qui traverse l'appareil A; le deuxième appareil fonctionnant encore dans les mêmes conditions, l'effluve agit en B sur un mélange d'oxygène, d'ozone et de chlore; on ne retrouve plus à l'orifice *b* que des traces d'ozone.

Fig. 3.



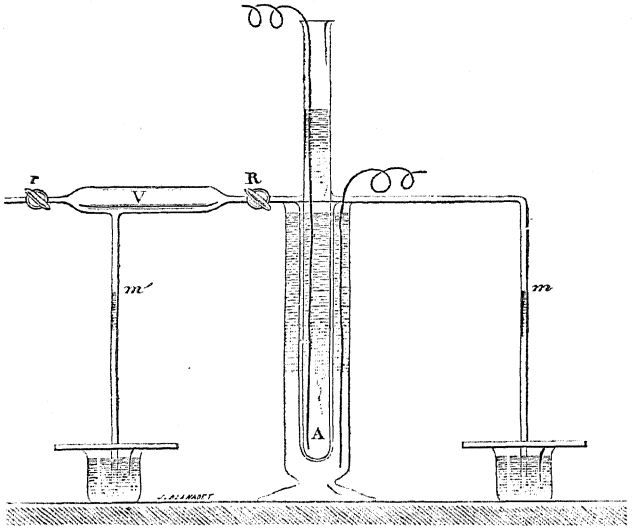
De ces deux expériences on conclut que l'ozone ne peut se former en présence du chlore, et que l'ozone préalablement formé peut être détruit par l'effluve en présence de ce gaz.

Dans une dernière expérience, de l'ozone était d'abord formé aux dépens de l'oxygène isolé dans l'appareil A (*fig.* 4). Une dénivellation mesurée au manomètre à acide sulfurique *m* permettait de juger si la tension maximum était atteinte.

Un robinet à large voie R permettait de mettre l'intérieur de l'appareil à effluves en relation avec un réservoir V, contenant du chlore dont la pression était donnée par un manomètre *m'*. Lorsque la pression était devenue constante en *m*, on ouvrait le robinet R après avoir amené la pression du chlore à être mesurée par une même hauteur d'acide

sulfurique (à la température constante de l'expérience). Le chlore se mélangeait à l'oxygène et à l'ozone par diffusion et, au bout de quelques minutes, on fermait R : la pression n'avait pas changé en m; on faisait alors agir l'effluve sur le mélange de ces trois gaz : la pression me-

Fig. 4.



surée en m diminuait d'une façon continue; le niveau de la colonne d'acide sulfurique revenait à peu près au niveau primitif, manifestant ainsi la décomposition de l'ozone en un temps à peu près égal à celui qui avait été nécessaire pour la transformation inverse.

L'ozone ne peut donc exister en présence du chlore pendant le passage de l'effluve.

DEUXIÈME PARTIE.

PROPRIÉTÉS DE L'OZONE.

CHAPITRE PREMIER.

COULEUR DE L'OZONE.

1. La faible tension que l'ozone possédait dans les mélanges, habituellement employés à l'étude de ce gaz, n'avait permis qu'avec peine jusqu'ici de distinguer ce corps de l'oxygène par ses propriétés physiques, restées à peu près inconnues. Il était même possible de mettre encore en doute l'existence de cette combinaison si étrange de l'oxygène avec lui-même.

On sait les difficultés qu'a surmontées si habilement M. Soret (1) pour déterminer la densité de l'ozone en opérant sur l'oxygène faiblement ozonisé.

Parmi les constantes physiques de ce corps, sa chaleur de formation a été également obtenue avec précision par M. Berthelot (2), malgré l'état de dilution où il se trouve en sortant des appareils à effluve ordinaires.

2. La préparation d'un mélange très riche en ozone semblait donc être la première condition à remplir pour acquérir des notions nouvelles sur ce corps curieux. Les expériences que nous venons de décrire nous avaient appris que la transformation isomérique de l'oxygène

BIBLIOTHÈQUE

(1) SORET, *Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, p. 113-118; 1866; t. XIII, p. 257-282; 1868.

(2) BERTHELOT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 1281; 1876.

soumis à l'effluve électrique obéit à des lois simples et que la proportion d'ozone ne croît que très peu avec la pression pour chaque température, tandis que, la température passant de 20° à — 57°, la proportion d'ozone quintuple. Soustrait à l'action des décharges électriques, le mélange d'oxygène et d'ozone cesse d'être un système homogène en équilibre; malgré cela, il se conserve sans altération appréciable pendant tout le temps qu'on maintient la température constante, si l'on opère au-dessous de 0°. Cette stabilité relative de l'ozone devait nous permettre de comprimer ce mélange et d'obtenir des tensions d'ozone de plusieurs atmosphères.

L'appareil de compression de M. Cailletet est construit dans des conditions qui semblent défavorables, puisque le gaz chargé d'ozone doit être sans cesse maintenu au contact du mercure; malgré cela, ce dispositif étant le seul pratique, c'est à lui que nous avons eu recours pour observer l'ozone sous pression.

Il importe, pour ces essais, de préparer un mélange d'oxygène et d'ozone dont la teneur en ozone soit aussi forte que possible; il faut donc ozoniser l'oxygène à très basse température.

L'éprouvette A de l'appareil de M. Cailletet, terminée par un tube capillaire, est placée dans un vase maintenu plein de chlorure de méthyle, et réunie par un tube de verre, présentant un robinet *r*, à un appareil à effluves B de M. Berthelot, également plongé dans le chlorure de méthyle (*fig.* 5).

Un robinet à trois voies *t*, soudé sur le tube latéral de cet appareil, met l'espace annulaire en relation, d'une part, avec une source d'oxygène pur, d'autre part, avec une trompe.

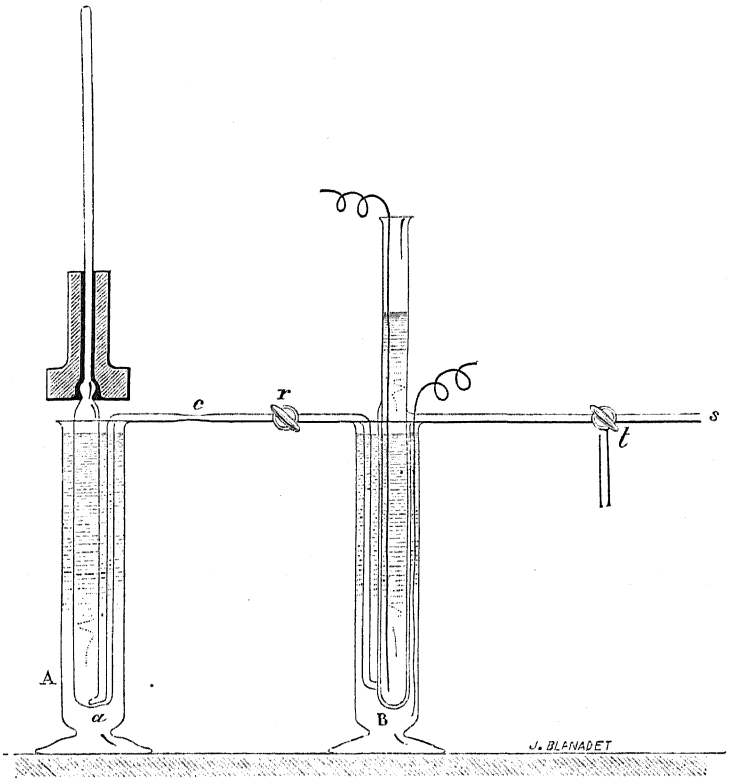
Le vide est, au début, fait dans les deux appareils; l'oxygène, admis dans l'appareil à effluves sous la pression atmosphérique, y est maintenu pendant environ un quart d'heure (temps reconnu suffisant pour que la proportion de l'ozone en poids atteigne une valeur voisine de 20 pour 100), puis l'appareil à effluves et l'éprouvette sont mis en relation par le robinet *r*.

L'éprouvette A, étant de 60^{cc} environ, ne peut se remplir en une fois sous une pression voisine de 760^{mm}: on la met donc en communication cinq fois de suite, à des intervalles égaux d'un quart d'heure, avec l'appareil à effluves, de 20^{cc} de capacité, rempli chaque fois d'oxygène

sous une pression un peu supérieure à 760^{mm}. En une heure et quart, on parvient par ce procédé à remplir l'éprouvette d'un mélange d'oxygène et d'ozone très chargé de ce dernier gaz.

L'éprouvette A est alors retirée du chlorure de méthyle, séparée de l'appareil à effluve par un trait de feu en *c*, portée sur le bloc de l'ap-

Fig. 5.



pareil à compression et ouverte d'un trait de lime en *a* sous le mercure : le gaz qu'elle contient est refoulé avec lenteur, par du mercure refroidi à 0°, dans le tube capillaire, maintenu à — 23°.

Le mercure, qui transmet la pression de la presse hydraulique, n'appauvrit pas le mélange gazeux aussi vite qu'on pouvait le craindre; il se forme à la surface du métal un vernis solide qui limite rapidement l'action ; l'échauffement du gaz pendant la compression est plus redoutable. Malgré ces difficultés, on parvient à augmenter la tension de

l'ozone dans une forte proportion. Dès les premiers coups de piston, le tube capillaire devient bleu d'azur; cette coloration s'accentue au fur et à mesure qu'on réduit le volume du gaz, et, si la tension de l'ozone est amenée par la compression à une valeur de plusieurs atmosphères, le gaz est bleu indigo et le ménisque de mercure, vu à travers le gaz, est alors bleu d'acier. La couleur bleue du gaz devient moins intense et le mercure reprend son aspect métallique habituel lorsqu'on diminue la tension de l'ozone.

3. Le mélange d'oxygène et d'ozone, contenant un gaz explosif, doit toujours être comprimé avec lenteur et refroidi; car, si l'on ne satisfait pas à ces conditions, l'ozone se décompose avec dégagement de chaleur et de lumière, et il peut se produire une forte détonation accompagnée d'un éclair jaunâtre. M. Berthelot a établi que la transformation de l'oxygène en ozone absorbe $14^{cal},8$ par équivalent ($O^3 = 24^{gr}$); l'ozone vient donc se placer à côté des gaz explosifs : nos expériences établissent que, comme eux, ce corps est susceptible d'une brusque décomposition.

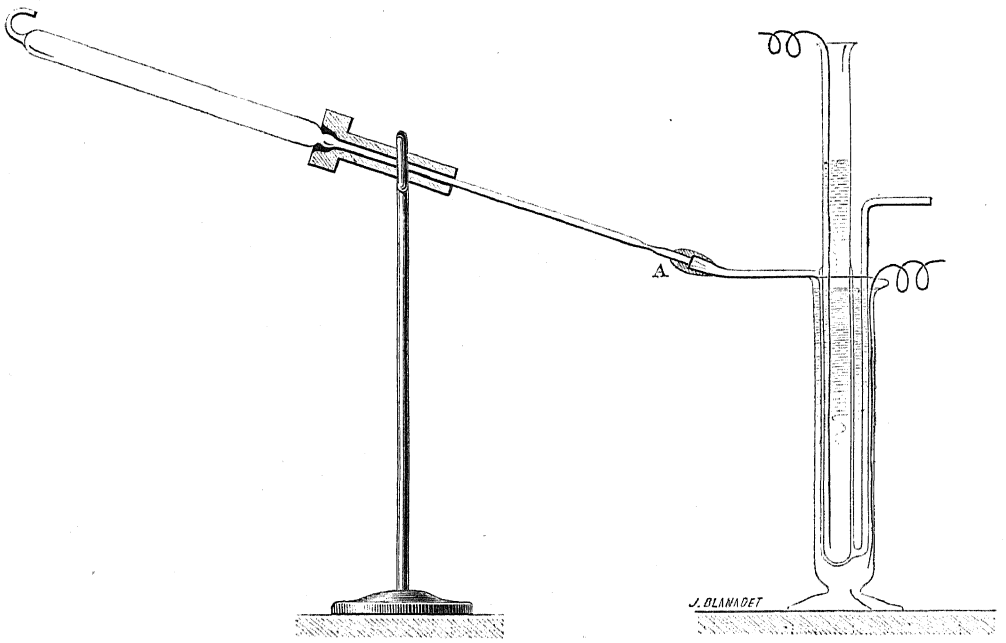
4. On peut d'ailleurs observer plus facilement ces faits nouveaux en employant l'oxygène qui a traversé lentement à la température ordinaire un appareil à effluves; car, si l'on comprime rapidement ce gaz dans un tube capillaire placé dans de l'eau à 25°, on détruit souvent l'ozone avec explosion; mais, si ce même gaz, séparé du mercure par une colonne d'acide sulfurique, est refroidi à $-23°$, l'ozone qu'il contient peut être amené à une tension de 10^{atm} et conservé des heures dans ces conditions de température et de pression. On constate alors presque aussi nettement que dans l'expérience précédente, plus difficile à réaliser, que l'ozone est un gaz d'un beau bleu azur : sa couleur est en effet assez intense, sa densité étant décuplée, pour que nous ayons pu la voir dans un tube de $0^m,001$ de diamètre intérieur, alors que nous opérions dans une salle très peu éclairée du laboratoire de l'École Normale.

Cette expérience est facile à réaliser.

La *fig.* 6 montre, sans qu'il soit besoin d'insister, la disposition à adopter pour remplir d'oxygène ozonisé le réservoir de l'appareil de M. Cailletet (A est une soudure au mastic Golaz).

5. Il est donc établi que l'ozone sous une forte tension est un gaz coloré; mais en est-il de même de l'ozone à la tension de quelques millimètres? La couleur bleue caractérise l'ozone aussi sûrement que son odeur, car, à toutes les tensions, on la retrouve en examinant le gaz sous une épaisseur suffisante. Il suffit, pour la rendre manifeste, d'interposer entre l'œil et une surface blanche un tube de 2^m de long, traversé par le courant d'oxygène qui a passé dans l'appareil à effluves de

Fig. 6.



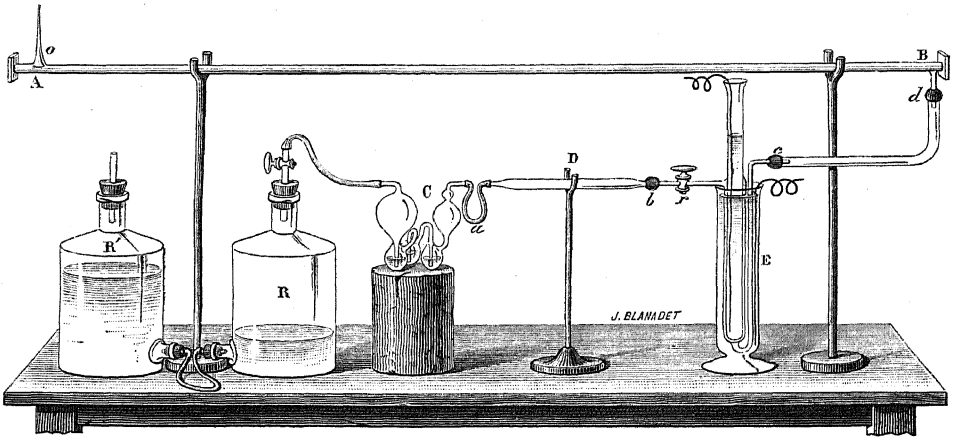
M. Berthelot. La couleur que possède alors le gaz rappelle la couleur bleue du ciel : ce bleu est plus ou moins foncé suivant que l'oxygène a séjourné plus ou moins longtemps dans l'appareil à effluves et qu'il est, par suite, plus ou moins riche en ozone. Si l'on interrompt l'effluve, la coloration bleue disparaît peu à peu, l'oxygène ozonisé étant remplacé par de l'oxygène pur.

L'appareil destiné à cette observation est des plus faciles à construire; aux deux extrémités A et B d'un tube de 2^m de long et de $0^m,01$ de diamètre (*fig.* 7), on soude deux tubes latéraux; les deux ouvertures du

tube sont fermées par des lames de verre peu épaisses mastiquées au mastic Golaz. Le tube soudé en A est disposé verticalement; le tube soudé en B est relié au tube à dégagement d'un appareil E de M. Berthelot, auquel il est soudé au mastic Golaz.

Un flacon laveur C, plein d'acide sulfurique pur, est destiné à dessécher le gaz et surtout à juger de la rapidité avec laquelle le courant d'oxygène est admis dans l'appareil à effluves (une bulle par seconde environ). Un tube D, plein de potasse anhydre, achève la dessiccation

Fig. 7.



de l'oxygène qui provient d'un appareil à déplacement RR'. Le robinet *r* se ferme lorsque l'on interrompt l'électrisation de l'oxygène. Les soudures *b*, *c* et *d* doivent être faites au mastic Golaz.

6. L'observation de la couleur caractéristique de l'ozone nous a fait penser que ce gaz devait, comme tous les gaz colorés connus, présenter un spectre d'absorption spécial.

L'étude de cette propriété nouvelle a fait l'objet d'un Mémoire (1) déjà publié par l'un de nous dans le même Recueil scientifique.

(1) J. CHAPPUIS, *Annales de l'École Normale supér.*, 2e série, t. XI, p. 137-187; 1882.

CHAPITRE DEUXIÈME.

LIQUÉFACTION DE L'OZONE.

1. Avant nos expériences sur la liquéfaction de l'ozone, expériences qui datent du mois de septembre de l'année 1880, on n'avait jamais essayé de liquéfier ce gaz.

Cette liquéfaction présentait cependant un intérêt considérable, puisque, si elle était possible dans des conditions très différentes de celles qui déterminent, dans l'appareil de M. Cailletet par exemple, celle de l'oxygène, elle apportait, à elle seule, un caractère suffisant pour distinguer l'oxygène de l'ozone et affirmer l'existence toujours douteuse de cette combinaison.

Depuis l'observation de la couleur de l'ozone, la liquéfaction de ce gaz empruntait un nouvel intérêt à cette propriété, le liquide devant être, selon toute prévision, comme le gaz, fortement coloré en bleu.

La liquéfaction devait certainement présenter des difficultés comparables à celles que l'on rencontre lors des tentatives de liquéfaction des gaz réputés permanents; on sait, en effet, que la liquéfaction d'un gaz relativement facile à liquéfier, l'acide carbonique ou le protoxyde d'azote par exemple, est singulièrement retardée si ce corps est mélangé à un gaz permanent. Or l'ozone devait nécessairement être mélangé à l'oxygène que l'on ne pouvait totalement transformer; et comme le retard apporté à la liquéfaction par la présence d'un gaz permanent est d'autant plus grand que la proportion de ce dernier gaz est plus forte, on devait, dans ces essais de liquéfaction de l'ozone, opérer sur un mélange aussi riche que possible en oxygène modifié.

2. Le dispositif expérimental précédemment décrit (p. 74) et qui avait été employé à l'observation de la couleur du gaz, a été aussi mis en usage dans nos essais de liquéfaction.

Le mélange préparé dans ces conditions contient assez d'ozone pour qu'on observe un épais brouillard blanc au moment de la détente qui succède à une compression de 75^{atm}. Il n'est donc pas besoin de com-

primer l'oxygène ozonisé autant que l'oxygène pur (300^{atm}) pour qu'une brusque détente détermine la formation momentanée d'un brouillard. Une étude comparative entre les mélanges d'oxygène et d'ozone et ceux d'oxygène et d'acide carbonique montre que, dans des conditions bien comparables, la détente doit être sensiblement plus forte avec l'ozone qu'avec l'acide carbonique pour que l'on commence à apercevoir un brouillard. L'ozone serait donc un peu moins facile à liquéfier que l'acide carbonique.

Ces premiers essais nous donnaient ainsi un renseignement précieux, mais ils nous conduisaient pour l'ozone exactement au point où l'on en était arrivé pour l'oxygène, à la constatation de ce fait qu'une brusque détente détermine la formation d'un épais brouillard, signe admis comme manifestant un changement d'état du gaz, et plus probablement une solidification qu'une liquéfaction.

3. Le but que nous devions nous proposer était d'obtenir l'ozone à l'état de gouttes liquides persistantes.

L'expérience précédente fut répétée en préparant l'ozone à la basse température que l'on obtient en faisant passer un courant d'air sec dans le chlorure de méthyle. Le gaz ainsi préparé, comprimé à 200^{atm} dans le tube capillaire de l'appareil Cailletet, refroidi à $-23°$, se colore en bleu de plus en plus foncé à mesure qu'on augmente la pression, mais ne produit pas de liquide visible se distinguant du gaz par un ménisque.

Si l'on place alors la partie supérieure du tube capillaire dans le protoxyde d'azote liquide, l'intensité de la coloration augmente considérablement dans toute cette partie, refroidie à $-88°$; la partie inférieure du tube étant maintenue à $-23°$, on peut juger de la différence de nuance et estimer que l'ozone à $-88°$ est notablement plus coloré que l'ozone à $-23°$. L'intensité de la coloration croît donc quand la température s'abaisse. Après quelques minutes, les températures des deux portions du tube sont peu différentes; le gaz paraît uniformément coloré en bleu foncé; l'ozone est alors emprisonné dans un vase fermé par du mercure solide, dont le ménisque reste brillant et absolument inattaqué par l'ozone à cette basse température. Dans ces conditions, nous nous sommes assurés que le tube capillaire ne contient aucune goutte de liquide.

Ces expériences nous faisaient penser que l'ozone devait être bleu à l'état liquide; cette conclusion toutefois pouvait paraître forcée : il ne suffit pas en effet qu'un gaz devienne plus coloré lorsqu'on le refroidit, pour qu'on puisse induire qu'il conservera sa couleur en changeant d'état physique ; il est à remarquer cependant que, pour l'acide hypoazotique par exemple, on constate que la couleur de l'acide liquide et celle de sa vapeur diffèrent d'autant moins que la température est plus basse.

4. Ainsi, avec les moyens dont nous disposions, nous n'avions pas réussi à obtenir la liquéfaction par abaissement de température et augmentation de pression. Nous ne pouvions non plus accroître assez la proportion d'ozone dans le mélange pour diminuer le retard considérable qu'une forte proportion d'un gaz permanent fait éprouver à la liquéfaction.

Nous avons alors cherché à résoudre le problème en ajoutant en proportions variables au mélange d'oxygène et d'ozone un gaz liquéfiable, l'acide carbonique. Cet artifice nous a permis de constater des faits intéressants.

La compression, dans un tube capillaire maintenu à — 23° par du chlorure de méthyle, d'un mélange d'acide carbonique et d'oxygène ozonisé à très basse température, donne des résultats analogues à ceux qu'on observe avec les mélanges de plusieurs gaz liquéfiables, mais qui empruntent ici à la coloration de l'ozone une netteté parfaite.

Une compression lente permet d'obtenir un liquide se séparant du gaz par un ménisque; ce liquide n'est pas incolore, comme l'est habituellement l'acide carbonique liquide; il est franchement bleu : sa nuance ne paraît pas différer de celle du gaz qui le surmonte.

C'est là un état stable qui persiste tant que les gaz restent sous pression. Si l'on vient à détendre légèrement les gaz et à les comprimer immédiatement, on voit au-dessus du mercure une colonne liquide bleu d'azur, beaucoup plus colorée que le gaz.

Le froid de la détente a déterminé un nuage abondant, formé d'acide carbonique et d'ozone liquides ou solides, car ces corps sont alors refroidis à une température probablement inférieure à leur point critique, et l'acide carbonique liquide produit en abondance par la compression recueille une partie de cet ozone.

Ce qui prouve que les choses se passent ainsi, c'est que la coloration du liquide diminue et que le liquide et le gaz reprennent, en quelques minutes, la même nuance. L'ozone recueilli tout d'abord par l'acide carbonique liquide se diffuse, l'atmosphère du tube ne contenant pas la vapeur d'ozone à l'état de saturation.

De même que la compression d'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et de protoxyde d'azote donne un liquide mixte, formé des deux gaz liquéfiés, celle d'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'ozone donne un liquide mixte contenant de l'ozone liquéfié; c'est cet ozone qui colore en bleu le liquide obtenu dans nos expériences.

Ces faits, observés en novembre 1880, ne furent confirmés que par nos dernières expériences, qui datent de mai 1882, et nous n'eûmes rien à cette époque à modifier à nos premières conclusions, formulées dans les termes suivants :

« Ces faits permettent de prévoir que l'on obtiendrait l'ozone en gouttes liquides, en comprimant à très basse température le mélange d'ozone et d'oxygène, préparé à -88°, dont la teneur en ozone s'élève, d'après nos expériences, à plus de 50 pour 100, et que dans ces conditions on aurait un liquide bleu très foncé. »

5. Les expériences de liquéfaction de l'ozone en présence de l'acide carbonique tirent encore un certain intérêt des considérations suivantes :

Les colorations ont déjà été employées en Chimie pour résoudre des questions controversées : il suffit de citer les expériences de H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation du perchlorure de phosphore et de l'iodure de mercure. La coloration de l'ozone à l'état liquide et à l'état gazeux permet de constater que les produits de décomposition de l'acide carbonique par l'effluve contiennent une forte proportion d'ozone : il suffit pour cela de les comprimer, ce qu'on réalise facilement en transformant le réservoir du tube Cailletet en appareil à effluves dans lequel l'acide carbonique est soumis à des décharges électriques, pendant plusieurs heures, avant d'être comprimé. La compression du gaz refroidi à -23° donne un gaz aussi coloré que le comporte la teneur en ozone indiquée par M. Berthelot, et, pour une

certaine pression, l'acide carbonique qui n'a pas été décomposé se liquéfie et se colore en bleu.

On établit donc ainsi, sans l'intervention d'aucun réactif, la forte teneur en ozone de l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide carbonique. Cette conclusion est d'ailleurs conforme à l'une des hypothèses formulées par M. Berthelot sur la nature du produit oxydant formé aux dépens de l'acide carbonique, par les décharges électriques.

6. Malgré les résultats incomplets obtenus dans nos tentatives de liquéfaction de l'ozone, ces essais ne furent renouvelés que dix-huit mois plus tard.

M. Cailletet faisait à cette époque, au laboratoire de l'École Normale, des essais dont le but était d'obtenir l'oxygène à l'état de gouttes liquides persistantes (1).

Tous les chimistes et physiciens admis au Laboratoire de M. Debray assistaient à ces essais qui, de l'avis de tous, devaient conduire rapidement à la solution du problème, tant il était manifeste que les résultats obtenus se perfectionnaient davantage à chaque tentative. M. Wroblewski y assistait, lui qui devait un an plus tard obtenir le résultat définitif dont M. Cailletet avait tant approché; nous y assistions et nous y prîmes cette conviction que la liquéfaction de l'ozone serait possible dans les conditions où celle de l'oxygène échappait à peine.

M. Cailletet mit à notre disposition les appareils installés pour la liquéfaction de l'éthylène, ainsi que tout le dispositif employé par lui pour la liquéfaction des gaz permanents.

Il nous a suffi, pour obtenir la liquéfaction complète de l'ozone, de comprimer à 125^{atm} environ un mélange d'oxygène et d'ozone contenu dans l'éprouvette de l'appareil de M. Cailletet, éprouvette terminée par un tube capillaire recourbé à sa partie supérieure, ce qui a permis de plonger la branche descendante dans un jet d'éthylène liquide et d'en abaisser la température probablement au-dessous de $-100°$. Lorsqu'on

(1) CAILLETET, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1224; 1882. — WROBLEWSKI, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1140, et t. XCVII, p. 439; 1883.

opère avec un gaz ne contenant pas plus de 10 pour 100 d'ozone en poids, le gaz comprimé à 125^{atm} n'est pas sensiblement coloré dans la branche ascendante, tandis que la coloration bleue est très nette dans toute la portion refroidie du tube capillaire.

Cette coloration tient-elle à la présence d'un liquide mixte formé d'ozone et d'oxygène, ou à celle d'une couche mince d'ozone liquide sur les parois intérieures du tube capillaire? L'absence d'un ménisque bien net laisse cette question indécise; nous avons noté cependant, en faveur de la première hypothèse, que la coloration n'est pas plus intense dans le bas que dans le haut du tube refroidi, et qu'une détente brusque ne détermine pas la formation du brouillard, qui, dans les expériences de M. Cailletet, indique si bien le passage de l'état gazeux à l'état liquide.

Le tube devient instantanément incolore, par suite de la détente, et il contient dans la partie effilée qui le termine une goutte liquide d'un bleu indigo foncé; l'ozone contenu dans le mélange gazeux est presque totalement condensé dans la partie déclive, car une nouvelle compression à 150^{atm} ne communique plus au tube refroidi de coloration appréciable.

Une fois l'ozone liquéfié dans le tube capillaire, il conserve cet état assez longtemps, même sous la pression atmosphérique, pour qu'on puisse l'examiner soit au travers de l'éthylène liquide, soit en retirant un instant de ce liquide le tube refroidi. Le liquide bleu foncé diminue peu à peu de volume.

Nous avons pu le conserver près de trente minutes sous une pression de 75^{atm} seulement; la vaporisation de l'ozone est assez lente, sa diffusion assez rapide, pour que le gaz paraisse incolore au-dessus du liquide presque noir; ce n'est qu'au moment où les dernières traces du liquide disparaissent que l'on constate que la vaporisation du liquide donne naissance à un gaz bleu d'azur. La vaporisation de l'ozone liquide ramènerait le système dans son état initial si l'ozone n'était pas décomposé lentement par le mercure employé à comprimer les gaz.