Sur l'ozone

Autor(en): **Schoenbein, Ch.-Fr.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel**

Band (Jahr): **3 (1852-1855)**

PDF erstellt am: **27.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-87910

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

APPENDICES

N° 1

SUR L'OZONE.

DISCOURS PRONONCÉ

par

M. CH.-FR. SCHŒNBEIN,

PROF. DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE BALE

LORS DE L'INAUGURATION DU MUSÉE DE BALE EN 1849.

Traduit de l'allemand par M. KOPP.

PROLOGOMÈNES HISTORIQUES.

Dans le courant des dix dernières années, je me suis occupé d'études électro-chimiques. Pendant ces travaux, j'ai très-souvent décomposé de l'eau et d'autres corps par la pile, et comme les expériences me conduisaient à ne pas recueillir les gaz qui se dégageaient, mais à les laisser s'échapper dans l'air, ce fut à cette occasion que j'ai découvert la matière à laquelle j'ai donné le nom d'ozone, à cause de son odeur. C'est de ce corps dont il s'agit dans ce discours. Pendant ces expériences, j'ai senti dans

le laboratoire et surtout dans le voisinage de l'eau décomposée, une odeur tout-à-fait analogue à celle de l'électricité qui s'échappe dans l'air. L'observation de ce singulier phénomène, jointe à l'ignorance complète où nous étions alors sur la cause de l'odeur de l'électricité, me déterminèrent à donner à ce fait une attention particulière, et à chercher la cause véritable de ce phénomène énigmatique.

Je fus considérablement aidé dans ces recherches, par un voyage que je fis en automne 1839 en Angleterre. J'y fis la connaissance du naturaliste anglais, M. Grove de Birmingham, devenu depuis si célèbre, qui présenta à la société des sciences naturelles une pile microscopique, formée de quelques têtes de pipes, de rubans de platine et de zinc, etc. La disposition si peu compliquée de cette pile, donna naissance, sous la direction de M. Grove et de la mienne, à la première de ces piles puissantes qui portent avec raison le nom de piles de Grove. Ce fut l'excellent mécanicien Watkins de Londres, mort trop tôt pour la science, qui exécuta cette pile à mes frais ou plutôt à ceux de mon ami le conseiller Heussler, et c'est à l'aide de cet instrument de petites dimensions mais cependant puissant, et qui se trouve dans notre cabinet de physique, qu'il me fut possible de faire la décomposition de l'eau sur une échelle comme on ne l'avait jamais fait, et par là de donner à mes études sur l'odeur électrique, quelque étendue. Les premiers résultats des travaux entrepris avec cette pile furent publiés dans les mémoires de l'académie de Munich, 1840. Déjà alors je cherchai à prouver par une série de faits signalés par moi, que l'odeur électrique ou l'odeur de l'éclair

provenait de la même matière qui accompagne l'oxigène dans la décomposition voltaïque de l'eau; quelques années plus tard je parvins à préparer l'ozone sans le secours de l'étincelle ou d'un courant électrique, par voie purement chimique, c'est-à-dire à l'aide du phosphore et de l'air atmosphérique, et en quantité telles que je pus étudier les propriétés physiques, chimiques et physiologiques de ce corps singulier. Depuis lors l'étude de l'ozone a occupé la plus grande partie de mes heures de loisir.

Dans le courant de l'été de cette année, les expériences les plus essentielles relatives à cet objet furent faites dans le laboratoire du nouveau musée, et ce sont les résultats de ces expériences qui sont consignés dans ce discours que le comité m'a chargé de faire pour la fête de l'inauguration de cet établissement.

Comme ces faits ont été les fruits des premières recherches faites dans cette section du musée à laquelle j'ai l'honneur d'appartenir, et comme ils ne manquent pas par leur nouveauté d'intérêt scientifique, j'ai l'espoir que l'on m'excusera d'avoir fait de ce sujet l'objet de mon discours.

I

NATURE CHIMIQUE DE L'OZONE.

Deux opinions, à ce que je sache, se sont fait jour sur cet objet, la première de MM. De la Rive, Marignac et Berzelius, la seconde de moi-même.

Du fait que l'étincelle électrique produit de l'ozone dans de l'oxigène pur et surtout bien sec, les physiciens que je viens de citer ont conclu : « Que l'ozone est de l'oxigène dans un état particulier, état dit allotropique. »

Pour des raisons que j'ai développées dans divers journaux scientifiques, je combattis cette idée et je cherchai à faire prévaloir l'idée que l'ozone était une combinaison particulière de l'oxigène et de l'hydrogène.

L'ozone est facilement détruit par la chaleur; il devait donc, d'après mes idées, se décomposer en hydrogène et oxigène, et j'ai pensé prouver la présence de l'hydrogène dans sa composition de la manière suivante :

J'ozonisai au maximum à l'aide du phosphore l'air d'un ballon de 60 litres; ayant retiré le phosphore, éliminé l'acide, je conduisis cet air ozonisé, après l'avoir lavé dans l'eau, dans un appareil composé d'un tube de 3 pieds de long sur 1 pouce de diamètre rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique, relié à un tube de verre infusible très-étroit et long de 18 pouces, qui communiquait à un troisième tube de 1 pied de long, 1/2 pouce de large, rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique et exactement pesé. Ce dernier tube était en outre relié à un tube de chlorure calcique de 1 pied de long et 1 pouce de large, qui se terminait par un tube coudé à angle droit. Si on ne chauffait pas le tube de verre, l'air sortant de l'appareil sentait l'ozone, et si on faisait passer cet air au moyen du tube recourbé à travers une eau contenant de l'amidon et de l'iodure de potassium, cette eau se colorait aussitôt en bleu foncé, preuve que l'air ozonisé avait traversé tous les tubes sans s'altérer.

Le premier tube avait pour objet de dessécher l'air ozonisé, le second de détruire par la chaleur l'ozone, le troisième de déterminer l'eau qui prendrait naissance, et le tube de chlorure calcique, tube de sûreté, devait empêcher l'air extérieur d'apporter de l'humidité dans le

tube précédent. Le tube courbé conduisait l'air sortant de l'appareil dans de l'eau contenant de l'amidon et de l'iodure de potassium, afin que par sa couleur blanche ou par sa coloration bleue on pût reconnaître si cet air avait perdu ou non tout son ozone. Si l'on faisait passer pendant plusieurs heures de l'air ozonisé humide à travers cet appareil, le troisième tube, préalablement pesé, ne changeait pas de poids, ce qui prouvait que le premier tube desséchait parfaitement l'air ozonisé et que le troisième tube ne recevait pas non plus de quantité pondérable d'eau par le côté opposé.

En faisant la même expérience, mais en chauffant par quatre lampes à esprit-de-vin le tube de verre, tout l'ozone était détruit, car l'eau amidonnée restait parfaitement incolore, et cependant après avoir fait passer 300 litres d'air, je ne pus constater aucune augmentation de poids du troisième tube. De là il résulte que l'ozone contenu dans 300 litres d'air ozonisé au maximum et détruit par la chaleur, ne donne aucune quantité appréciable d'eau.

Mais quelles conclusions reste-t-il à tirer de ce fait singulier, et, je l'avoue, tout inattendu pour moi? A mon sens, il y en a trois :

Ou bien, la quantité d'ozone contenue dans ces 300 litres d'air était infiniment petite, et dans ce cas la quantité d'eau qu'elle aurait pu donner, par la chaleur, devait l'être encore plus.

Ou bien, la quantité de l'ozone, détruite dans l'expérience est assez considérable en elle-même pour pouvoir être pesée, mais la quantité d'hydrogène qu'elle contient est si petite qu'elle ne peut pas donner, combinée avec l'oxigène, une quantité pondérable d'eau.

Ou bien, l'ozone ne contient pas d'hydrogène et est réellement comme l'ont dit De la Rive et Berzelius, de l'oxigène allotropique.

Quant à la première conclusion, des expériences qui seront exposées plus loin, prouvent que la quantité d'ozone contenue dans un ballon de 60 litres rempli d'air ozonisé au maximum, est capable de fournir 100 milligrammes d'oxide d'argent; 300 litres de cet air fourniraient donc 500 milligrammes de cet oxide dans lesquels il entre 65 milligrammes d'oxigène. Comme l'oxigène contenu dans cet oxide, préparé au moyen de l'ozone et une plaque d'argent, ne provient que de l'ozone, il s'en suit que la quantité d'ozone contenue dans 300 litres d'air ozonisé au maximum est pondérable, et la quantité d'ozone, que ce corps soit simple ou composé, employée dans mes expériences, est pondérable.

Si l'ozone était une combinaison isomère avec l'eau oxigénée, et si par une haute température l'ozone se décomposait comme cette eau en eau ordinaire et oxigène, si $2HO^2$ et Ag par leur contact donnaient 2HO et AgO^2, l'ozone de nos 300 litres d'air d'après les données citées, pèserait 138 milligrammes, et devrait donner par sa décomposition par la chaleur 73 milligrammes d'eau.

Cette eau aurait dû être recueillie par le troisième tube de notre appareil, mais l'expérience ne donnant aucune augmentation de poids, il en résulte que l'ozone ne peut pas avoir la composition HO^2.

Si nous admettons que l'ozone ait la formule HO^{10}, puisque l'ozone contenu dans notre volume d'air contient 65 milligrammes d'oxigène, le poids de cet ozone serait de 73 milligrammes, qui en se décomposant en

eau et oxigène, donneraient 8 milligrammes d'eau. Mais comme le poids de notre troisième tube ne s'est pas même accru de cette minime quantité, notre dernière hypothèse est encore fausse. Si cependant on veut considérer l'ozone comme une combinaison hydrogénée, il faudrait admettre qu'un nombre extraordinairement grand d'équivalents d'oxigène serait combiné à un équivalent d'hydrogène pour que l'hydrogène uni aux 65 milligrammes d'oxigène fut impondérable. L'analogie cependant ne rend pas vraisemblable l'existence d'une pareille combinaison. Relativement à la nature chimique de l'ozone on peut donc admettre avec certitude :

1° que l'ozone contient de l'oxigène, ce qui est prouvé par sa puissance oxidante si énergique;

2° que l'oxigène pur, préparé par un procédé quelconque, fournit de l'ozone par l'électricité;

3° que si l'on décompose l'eau par la pile, il se dégage au pôle positif de l'ozone simultanément avec l'oxigène, ce qui paraît exclure la possibilité que l'ozone contienne outre l'hydrogène et l'oxigène un autre élément, par exemple l'azote;

4° que l'ozone, préparé par l'action du phosphore sur de l'oxigène pur, humide et dilaté; sur un mélange humide d'oxigène et d'azote,
d'oxigène et d'hydrogène,
d'oxigène et d'acide carbonique,
est identique avec celui préparé par voie électrique ou voltaïque.

Il résulte donc de l'expérience citée que l'ozone ne contient probablement pas d'hydrogène; ce fait rapproché de ceux-ci que l'électricité engendre l'ozone dans de

l'oxigène sec et pur, et qu'une grande quantité d'air, ozonisée par le phosphore et desséchée, ne fournit par la destruction de l'ozone aucune quantité pondérable d'eau, donne certainement aux idées de Berzelius et De la Rive une grande probabilité, c'est-à-dire que l'ozone n'est que de l'oxigène allotropique et par conséquent un corps simple.

Il y a déjà bien des années que j'ai insisté sur ce que cette idée a d'extraordinaire, et j'ai fait remarquer que les changements des propriétés d'un corps simple essentiellement gazeux, comme celles que subirait l'oxigène ordinaire en se changeant en ozone, sont un fait jusqu'à présent isolé et sans analogie.

On parle de nos jours beaucoup d'allotropie et on se sert de cette idée vague pour expliquer les différences entre l'ozone et l'oxigène ordinaire. Cependant on n'a remarqué des états allotropiques, à ce que je sache, que dans des corps solides (car je néglige pour diverses raisons les observations de Draper sur le chlore). C'est là une circonstance qui se comprend, si l'on fait dépendre l'état allotropique de certains états de groupement des molécules constitutives de ces substances. D'après cette idée, toute matière simple et solide dont les molécules auraient la propriété, selon les circonstances, de se grouper différemment, serait susceptible d'allotropie, et les états allotropiques de ces substances dépendraient d'états déterminés d'équilibre plus ou moins stables, entre les forces attractives et répulsives des molécules de ces corps.

Comme les degrés de cohésion d'une matière ont souvent des influences marquées sur ses propriétés physiques et chimiques, on peut se représenter un même

corps simple, dans des états de groupement différents, ayant des propriétés chimiques et physiques différentes, comme par exemple, le phosphore qui est tantôt un corps difficilement inflammable, assez difficilement fusible, rouge foncé, tantôt dans son état ordinaire extraordinairement inflammable, très-fusible et blanc.

Mais comment doit-on se représenter les états allotropiques d'un élément gazeux qui reste gazeux dans ces divers états? D'après les idées reçues, dans un gaz la force élastique est plus puissante que la cohésion, et on admet que les molécules sont retenues par la force élastique à égale distance les unes des autres.

En admettant l'exactitude de ces manières de se représenter la constitution moléculaire d'un gaz et l'allotropie, je demande comment un changement dans la disposition moléculaire peut avoir lieu; comment donc il peut y avoir allotropie, dans un corps simple gazeux, sans que l'état gazeux cesse d'exister? J'avoue qu'il m'est impossible de concevoir cela d'une manière tant soit peu claire. M. Hunt a cherché à résoudre ce problème difficile.

Le chimiste américain transforme l'oxigène en ozone en réunissant à l'aide de l'électricité, etc., les atomes d'oxigène trois à trois, pour constituer une molécule triple.

L'ozone étant gazeux comme l'oxigène, les molécules triples de M. Hunt doivent s'écarter les unes des autres comme on se représente que les atomes simples de l'oxigène normal s'écartent les uns des autres. Par cette théorie de la formation de l'ozone on comprendra donc pourquoi, par exemple, les molécules triples d'oxigène ont de l'odeur pendant que les molécules simples

n'en ont pas; pourquoi les premières respirées même en quantité minime, agissent d'une manière destructive sur l'organisme animal, pendant que l'oxigène ordinaire est essentiellement nécessaire à l'entretien de la vie; pourquoi cet oxigène triplé oxide énergiquement les corps à la température ordinaire, pendant que dans les mêmes circonstances les molécules simples sont chimiquement indifférentes vis-à-vis des corps les plus oxidables; en un mot par ce triplage des molécules on veut expliquer toute la différence qui existe entre l'oxigène normal et l'ozone. Si cette hypothèse ingénieuse était fondée, nous pourrions espérer certainement, que les chimistes réussiraient, à l'aide de l'électricité et d'autres agents, de réunir les atomes simples des autres éléments gazeux en molécules doubles, triples, quadruples, etc., et par suite de transformer l'hydrogène et l'azote par exemple, en substances qui différeraient de ces gaz tout autant que l'ozone diffère de l'oxigène ordinaire. Une fois là on ferait facilement un pas de plus. Nous transformerions, en groupant les molécules de telle ou telle manière, un corps simple en un autre et nous prouverions qu'il n'y a qu'une seule espèce de matière, et que toute cette armée de corps simples actuels résulte des groupements divers d'une seule et unique matière primitive.

M. Hunt me pardonnera si je regarde sa théorie de l'ozone, de même que toute espèce d'explication analogue, comme des jeux d'esprit sans utilité et n'ayant rien de scientifique. Ce sont des échafaudages d'hypothèses qui manquent d'une base expérimentale. Il vaut mieux reconnaître avec candeur notre impuissance à expliquer un phénomène que de bâtir des hypothèses qui ne signifient rien.

Si M. Hunt avait préparé de l'ozone pur, s'il avait montré que son poids spécifique est triple de celui de l'oxigène normal, et s'il avait fait la contre-épreuve, que l'ozone, en se changeant en oxigène, triple son volume, il aurait eu une base scientifique et expérimentale pour sa théorie. Mais aujourd'hui, je le crains, sa théorie n'est qu'une ombre vaine, car on pourrait soutenir avec tout autant de raison que les molécules de l'oxigène normal ne sont pas des molécules élémentaires, mais que ce sont des molécules composées qui, en se divisant sous l'influence électrique, produisent l'ozone.

En général, il me semble que de nos jours on parle beaucoup trop en chimie, d'atomes, de molécules, de noyaux et d'autres choses de ce genre pour expliquer des phénomènes qui, c'est possible et même vraisemblable, n'ont nullement leur cause dans un groupement mécanique des atomes hypothétiques.

Rien n'est aussi facile que de faire sauter ces petites molécules, art dans lequel excellent nos chers amis les Français; avec un peu d'imagination géométrique on bâtit avec une provision suffisante d'atomes des mondes entiers plus facilement qu'un cuisinier ne compose un pouding avec de la farine et des petits raisins.

Mais revenons à l'ozone. Si ce corps n'est que de l'oxigène, et si l'oxigène devient de l'ozone sans qu'aucune matière pondérable ne lui soit enlevée ni ajoutée, c'est là le fait le plus extraordinaire qu'ait produit la chimie moderne; car elle nous fait connaître une propriété des corps simples gazeux qui a dû être considérée jusqu'à ce jour comme une chose impossible. Nous serons forcé d'admettre que sous l'influence de l'électricité, du phos-

phore, etc., l'oxigène ordinaire se transforme sans perdre de son poids et sans changer son état physique en un corps qui, quoique gazeux encore, diffère cependant de celui qui lui a donné naissance sous des rapports aussi multipliés qu'essentiels, comme deux corps simples de nature différente diffèrent entre eux. J'avoue franchement qu'une pareille idée me paraît extraordinaire; elle me paraît trop contraire à tous les faits connus pour que je puisse l'adopter, et je ne puis pas par conséquent me hasarder d'établir un jugement définitif sur la nature chimique de l'ozone. Ce corps est devenu pour moi, je ne le cache nullement, à la suite de mes nouvelles recherches, de plus en plus énigmatique, et je crains bien qu'il ne nous sera pas permis de sitôt de répandre la clarté sur ce sujet obscur.

II.

DE L'ACTION OXIDANTE DE L'OZONE.

A peine avais-je commencé mes recherches sur l'ozone, que j'ai découvert que l'ozone est détruit par une série de corps oxidables et principalement par la plupart des métaux, même à la température ordinaire. Plus tard j'ai établi que les composés protoxidés de plusieurs de ces corps sont transformés par l'ozone en composés peroxidés, par exemple les protoxides de cobalt, de nickel, de manganèse, de plomb et d'argent sont changés en peroxides, etc. J'ai trouvé en outre que les solutions aqueuses des sels de plomb et de manganèse sont ramenés par l'ozone en peroxide de plomb et en peroxide de manganèse. Ces faits rendirent probables que certains métaux, mis en contact avec l'ozone seraient oxidés au maximum,

et les expériences essayées ont vérifié cette déduction. J'ai déjà communiqué à la société de cette ville et à la société helvétique quelques résultats obtenus avec l'argent et le plomb, mais comme j'ai depuis continué ces recherches, j'exposerai dans ce travail tous les faits importants qui se rapportent à ce sujet et qui sont le fruit de mes travaux.

A) *Oxidation de l'argent.*

On remplit un tube de verre de 3 pouces de long et de 4 lignes de diamètre de poudre d'argent préparée par la pile, et on fait passer pendant un temps suffisamment long de l'air fortement ozonisé, après l'avoir lavé dans de l'eau et fait passer sur du chlorure calcique ou de la ponce imbibée d'acide sulfurique, pour enlever à l'air l'acide et l'humidité dont il est chargé.

J'ozonise au maximum l'air qui me sert à cette expérience dans de grands ballons, en y laissant séjourner le phosphore jusqu'à ce qu'une bande de papier enduite d'amidon et d'iodure de potassium se colore en l'y plongeant en bleu-noir. A une température de 18 à 20° et en employant des morceaux de phosphore de deux pouces de long qui plongent à moitié dans de l'eau, il faut huit heures pour ozoniser l'air d'un ballon de 60 litres au degré cité. Pour faire passer sans interruption de l'air ozonisé sur l'argent, j'ai besoin de huit ballons de la dite capacité ; chacun est vidé à son tour, et dès qu'il est vide on y place immédiatement de nouveau le morceau de phosphore qui est nécessaire pour ozoniser l'air qu'il contient.

Je conseille à celui qui voudra faire des expériences un peu en grand sur l'ozone, de préparer son ozone com-

me il vient d'être dit; une expérience de bien des années m'a montré que c'est là la meilleure méthode que nous connaissions, bien préférable à la méthode voltaïque ou à celle qui consiste à faire passer de l'air humide sur du phosphore. Pour se garantir contre des accidents, on devra avoir soin de ne boucher les ballons qu'imparfaitement pendant l'ozonification; car si l'air est bien ozonisé, le phosphore s'enflamme quelquefois par suite de l'oxidation énergique provoquée par l'ozone, et si en pareil cas le ballon est trop fermé, il fera explosion avec violence; accident qui, au commencement de mes essais, m'est arrivé plusieurs fois.

L'air ozonisé ne passe pas longtemps sur la poudre d'argent, sans témoigner de son action oxidante par la coloration du métal qui brunit d'abord et noircit peu à peu. A cause de la petite quantité d'ozone contenue dans l'air ozonisé, et aussi parce qu'une quantité assez notable d'ozone passe sur l'argent sans être employée, on comprendra qu'il faut un temps assez long pour oxider complètement même de petites quantités d'argent. Pour oxider complètement deux grammes d'argent il faut faire passer sur le métal, pendant quinze jours sans interruption, de l'air fortement ozonisé. Il va sans dire qu'il faut de temps à autre tourner le tube contenant la poudre d'argent, pour mettre toutes les parties métalliques en contact avec le gaz. Je ne dois pas oublier de faire observer que l'air ozonisé humide agit avec une beaucoup plus grande rapidité que le gaz desséché.

Pour être sûr que tout l'argent est oxidé, il suffit de porter une petite quantité de la matière noire dans de l'acide chlorhydrique étendu et d'y verser de l'ammonia-

que en excès. Si la liqueur reste claire, c'est-à-dire si la poudre noire se dissout sans laisser de résidu, il n'y a plus d'argent métallique. On opère l'oxidation de l'argent plus rapidement et plus commodément en opérant avec l'argent non divisé, chose dont certes on ne se douterait pas. J'ai coutume de suspendre dans des ballons hermétiquement fermés, remplis d'air fortement ozonisé et débarassé des acides, des lames d'argent de six pouces de long, un pouce de large, épais d'une ligne, au moyen d'un fil de platine, et j'ai trouvé qu'une pareille lame est déjà recouverte d'une nuance noirâtre après une demi-heure, et l'ozone détruit après quatre ou cinq heures. Alors, l'argent se trouve recouvert d'une matière grise-noirâtre, qui se détache facilement avec un couteau en lamelles souvent d'un pouce de long. Quelquefois, par une circonstance singulière, quoique toutes choses paraissent identiques, la formation de cette matière ne se fait que lentement, si bien que la lame d'argent peut rester des journées entières suspendue dans le ballon, sans que l'ozone soit complètement détruit; aussi l'oxide se produit en quantité moindre et il se présente alors sous forme pulvérulente. Il est à remarquer qu'on peut dans un pareil cas accélérer l'oxidation du métal, en le mouillant avec de l'eau distillée. Si l'action de l'ozone est énergique et rapide, j'obtiens de chaque lame d'argent de la grandeur citée, après que tout l'ozone du ballon a été détruit, en moyenne un décigramme de cet oxide, d'où il suit qu'avec quelques ballons et quelques morceaux d'argent on en peut recueillir en peu de jours des quantités déjà assez notables. Dans l'espace d'un mois j'en ai préparé par cette méthode avec facilité, 10 gram-

mes. Les propriétés de cette substance sont les suivantes : elle est d'un noir velouté, si elle est obtenue par la poudre d'argent, noir-grisâtre, si elle est obtenue par une lame d'argent; elle n'est pas d'apparence cristalline, d'abord sans goût, mais développant bientôt sur la langue une saveur sensiblement métallique; secouée avec l'eau elle donne une liqueur d'une saveur métallique et bleuissant faiblement le papier de tournesol rougi; elle fait effervescence avec l'acide hydrochlorique en dégageant du chlore et en formant du chlorure d'argent d'un blanc éblouissant (les autres propriétés chimiques de ce corps sont développées dans un article particulier). A une température bien inférieure au rouge, cette matière noire devient blanche, c'est-à-dire est réduite à l'état d'argent métallique, sans donner d'éclaboussures et en dégageant un gaz incolore et sans odeur qui se comporte comme de l'oxigène pur et dans lequel il n'y a particulièrement pas trace d'acide nitreux. Comme cette matière fournit 87 pour cent d'argent, moyenne de 3 analyses, on peut la considérer comme étant AgO^2, et on peut admettre que l'ozone par son action sur l'argent produit ce peroxide dans un état complètement pur. A ce que je sache, on n'a pas encore jusqu'à présent préparé cet oxide AgO^2 dans toute sa pureté, car le peroxide qui se dépose au pôle positif, pendant la décomposition de certains sels d'argent par la pile, contient toujours encore, selon quelques chimistes, soit de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique, suivant que l'on a décomposé un nitrate ou un sulfate.

Il s'agirait maintenant encore de savoir, si au commencement de l'oxidation de l'argent par l'ozone, il ne se forme

pas d'abord un oxide inférieur qui est changé par une action ultérieure en peroxide. Les données suivantes paraissent prouver que le métal est oxidé au maximum tout d'un coup. Si l'on fait passer l'ozone sur la poudre d'argent juste assez pour la brunir un peu et si on verse sur la poudre de l'acide hydrochlorique, il se dégagera distinctement des traces de chlore, ce qui n'aurait pas lieu si la poudre ne contenait pas déjà du peroxide. Même résultat avec la poudre obtenue en raclant une lame d'argent à peine colorée par l'ozone. La raclure jetée dans l'acide hydrochlorique, fournit immédiatement du chlorure d'argent avec dégagement de chlore.

B) *Oxidation du plomb.*

Les phénomènes que présente l'oxidation du plomb sont analogues à ceux que donne l'argent, ainsi qu'on le verra par ce qui suit :

Si on fait passer suffisamment longtemps de l'air ozonisé sur de la poussière de plomb obtenue par voie galvanique et renfermée dans un tube de verre, le métal se transforme en une matière brune, qui arrosée d'acide hydrochlorique, dégage du chlore en abondance en formant du chlorure de plomb; elle colore en bleu foncé l'amidon mélangé d'iodure de potassium et la teinture de gaïac fraîchement préparée; (cette dernière réaction est particulière au peroxide de plomb, et n'est produite ni par l'oxide basique ni par le minium ou quelque autre composé du plomb). Cette matière brune est d'ailleurs un excellent conducteur de l'électricité, comme le peroxide de plomb: elle n'est pas attaquée par l'acide acétique et par l'acide nitrique étendu et pur, et est transfor-

mée par l'acide nitreux et l'acide sulfureux avec rapidité en nitrate ou sulfate de plomb. Les lames de plomb sont aussi attaquées avec assez de rapidité à la température ordinaire par l'ozone.

Si on suspend des lames de plomb récemment polies dans de l'air fortement ozonisé, elles s'irisent rapidement et se couvrent par une action prolongée d'une enveloppe brune, analogue au peroxide de plomb. Comme l'argent, le plomb est de suite oxidé au maximum. Pour le prouver, il suffit de se servir de la teinture de gaïac. Si on ne laisse la bande de plomb exposée à l'ozone que le temps nécessaire pour que sa surface soit irisée, et si on laisse tomber alors sur sa surface quelques gouttes de la dissolution résineuse, elle se colore en bleu, ce qui n'arriverait pas si le plomb n'était couvert que d'oxide basique ou de minium.

J'ajoute que je me suis donné la peine de transformer complètement quelques grammes d'hydrate de protoxide en peroxide brun, au moyen de l'ozone.

Il n'y a aucun doute, que comme l'argent et le plomb, le manganèse métallique serait changé par l'ozone directement en peroxide. J'ai déjà fait remarquer dans un autre travail que l'arsenic se change rapidement par l'ozone en acide arsénique.

Je me réserve de communiquer avec détails, en temps et lieu opportuns, mes expériences sur l'action de l'ozone sur d'autres métaux ; je me bornerai à faire cette remarque générale, qu'à l'exception du platine et de l'or, les autres métaux bien connus sont oxidés au maximum à une température basse par l'ozone, et de citer ce fait remarquable que l'argent est, parmi les métaux que j'ai examinés, celui qui s'oxide le plus rapidement.

Si l'on suspend, par exemple, des fils ou des lames récemment polies, d'argent, de plomb, d'étain, de fer et de zinc, en même temps, dans de l'air ozonisé au maximum, l'argent sera déjà couvert d'une couche de peroxide quand les surfaces des autres lames seront encore parfaitement brillantes. J'ai déjà fait remarquer que le plomb aussi s'oxide rapidement, mais il me semble que l'argent s'oxide avec plus de vitesse encore.

Des lames brillantes d'étain durent rester pendant quelques jours dans de l'air ozonisé avant qu'une couche sensible d'oxide s'y fût formée, et de même avec les autres métaux.

Relativement à l'ozone, l'argent peut être cité comme le métal le plus oxidable parmi les métaux lourds.

C) *Oxidation de l'azote et nitrification.*

L'azote, à l'état libre, est cité comme le corps simple le plus chimiquement inerte, parce qu'il ne peut pas se combiner d'une manière immédiate avec aucun des corps simples, pas même avec l'oxigène qui a des affinités si nombreuses. Cependant il s'oxide par l'ozone dans des circonstances particulières, comme je l'ai fait voir il y a longtemps (voyez par exemple, *Annales de Poggendorf*, N° 2, 1846); et les faits que je rapporterai, vont corroborer les données et hypothèses antérieures et mettront hors de doute l'oxidation de l'azote.

Par l'action du phosphore sur l'air humide, il se forme de l'ozone qui se répand en partie dans le milieu environnant et en partie oxide le phosphore. Mais en même temps il se forme un peu d'acide nitrique qui se dissout

avec l'acide phosphatique dans l'eau qui baigne le phosphore.

La présence de l'acide nitrique dans cette eau est prouvée par ce fait que, faiblement mais distinctement bleuie par une dissolution d'indigo, elle blanchit à la température ordinaire mais plus rapidement à chaud. Mais les expériences suivantes mettent la chose hors de doute.

On satura par de la chaux hydratée une grande quantité de l'acide phosphatique dilué, obtenu secondairement dans la production de l'ozone. Le tout fut filtré, et à la liqueur claire, évaporée et réduite à un petit volume, on ajouta une solution de CO^2KO jusqu'à précipitation complète. La liqueur filtrée de nouveau et évaporée encore, fournit des cristaux de salpêtre dont la quantité fut, il est vrai, peu considérable eu égard à la masse phosphatique employée, car on avait consommé plusieurs livres de phosphore et on n'obtint cependant que 2 grammes de salpêtre. Cette petite quantité de salpêtre prouve cependant avec évidence que pendant l'action du phosphore sur le mélange gazeux d'oxigène et d'azote, il s'était formé à côté de l'ozone et de l'acide phosphatique en outre de l'acide nitrique.

On ne peut pas douter que les éléments de ce dernier acide ne provenaient de l'air; mais on doit se demander: de quelle manière l'acide nitrique se forme dans les circonstances indiquées.

Supposer que le phosphore, par une action catalytique, détermine la combinaison de l'azote atmosphérique avec l'oxigène, ce serait expliquer la chose aussi bien ou plutôt aussi peu que de prétendre que l'acide nitrique

doit sa formation à une influence épidémique, c'est-à-dire que le phosphore qui s'oxide lentement, détermine l'azote à en faire de même. Cette explication et d'autres du même genre, je les taxe pour ce qu'elles valent : ce sont des voiles transparents et futiles au moyen desquels nous cherchons à cacher notre ignorance sur la cause véritable du phénomène à expliquer. Pour ce qui concerne l'oxidation lente du phosphore, qu'il subit dans l'air atmosphérique humide, de bonnes raisons nous portent à admettre qu'elle s'opère, non pas par l'oxigène ordinaire de l'air, mais par l'ozone qui se forme d'une manière tout-à-fait inexplicable par l'influence du phosphore, etc., dans l'air; l'oxigène pur, quoique humide et sous la pression ordinaire, ne produit pas même une trace d'oxidation à la température ordinaire; ce n'est que lorsque les conditions nécessaires pour la formation de l'ozone se présentent et que ce corps s'est formé, que l'oxidation et la phosphorescence du phosphore commencent (voyez *Annales de Poggendorf*, mon mémoire sur la production de l'ozone dans l'oxigène pur).

Mais si le phosphore, ce corps si oxidable, ne se combine pas à l'oxigène à la température ordinaire, nous devons nous attendre à ce que l'azote ne s'oxide pas dans ces circonstances.

L'ozone est un merveilleux agent oxidant; des faits certains le prouvent et surtout la transformation de l'argent en peroxide opérée par ce corps. L'on sait que l'oxigène sec ou humide n'attaque pas ce métal, mais l'ozone agit sur lui, seul et à froid, et l'oxide au maximum sans qu'il soit nécessaire qu'il soit préalablement mis en contact avec un corps en oxidation.

Si donc un corps ayant si peu d'affinité pour l'oxigène que l'argent, se combine cependant avec l'oxigène de l'ozone, il est très à supposer que l'azote dans des conditions convenables peut subir la même influence et se transformer en acide nitrique.

Mon opinion est donc que les deux oxidations du phosphore et de l'azote sont deux phénomènes indépendants l'un de l'autre, c'est-à-dire que les générations des acides phosphatique et nitrique, telles qu'elles se présentent pendant l'action du phosphore sur l'air, ne sont pas liées entre elles par un rapport de causalité réciproque. Je n'attribue pas au phosphore une action immédiate et directe sur la formation de l'acide nitrique; il ne joue de rôle dans cette formation que parce qu'il engendre l'ozone.

D'ailleurs l'azote libre peut être changé en acide nitrique par l'ozone, sans l'aide du phosphore; l'expérience suivante le montre et sert d'appui aux vues que je viens d'exprimer au sujet de la formation de l'acide nitrique qui s'opère pendant la lente combustion du phosphore dans l'air.

J'ai mis 2 livres d'eau de chaux dans un ballon, dont l'air avait été fortement ozonisé et lavé à différentes reprises par de l'eau, dans l'intention d'en expulser toutes les parties acides. J'agitai l'air et l'eau de chaux ensemble jusqu'à ce qu'il n'y eût plus d'ozone, travail qui, en répétant souvent l'agitation, se termina en une heure. La même eau de chaux fut agitée dans un second ballon rempli d'air ozonisé et lavé. Puis dans un troisième, etc., jusqu'à ce que du papier de tournesol rougi ne fût plus bleui par le liquide.

Je neutralisai de cette manière 24 livres d'eau de chaux; par le filtre je séparai du liquide neutre le carbonate de chaux qui s'était formé pendant l'opération, et je concentrai le liquide à environ une livre. J'ajoutai à cette eau-mère du carbonate de potasse en dissolution jusqu'à cessation de précipité, et après avoir filtré j'évaporai à quelques onces près. De cette liqueur, j'obtins par cristallisation des aiguilles incolores d'un pouce de longueur, pesant à peu près 5 grammes et qui n'étaient que du nitrate de potasse.

Comme les 24 livres d'eau de chaux ont épuisé l'ozone de 50 ballons, chacun de 60 litres environ, il s'en suit que environ 3000 litres d'air ozonisé ont formé nos 5 grammes de salpêtre ou 2,673 grammes d'acide nitrique anhydre. Si la quantité d'acide produite paraît minime à côté de la quantité d'air ozonisé employée, c'est cependant une quantité déjà assez marquante en elle-même, et un petit calcul montre qu'il ne faudrait que peu de millions de pieds cubes de cet air pour produire un quintal de salpêtre.

Comme l'agitation de l'air ozonisé avec de l'eau de chaux produit de l'acide nitrique et que ce sel ne se forme pas en agitant l'eau de chaux avec l'air ordinaire, il s'en suit que c'est l'ozone qui joue le rôle essentiel dans cette nitrification. Et quel est ce rôle? Il ne peut pas y avoir à cet égard divergence d'opinions. Par la présence et sous l'influence d'une base forte, la chaux, l'azote de l'air s'unit à l'oxigène qui se combine si facilement, pour former un acide qui puisse saturer la base, il se forme du nitrate de chaux. J'ajouterai ici cette remarque que du carbonate de chaux bien fin et suspendu dans de l'eau

produit aussi en le secouant avec de l'air ozonisé, du nitrate de chaux, quoique plus lentement que de l'eau de chaux.

On n'en peut douter, outre la chaux, d'autres bases alcalines solubles dans l'eau engendreront avec l'air ozonisé des nitrates; j'ai cherché à rendre ce fait évident avec la potasse, il y a déjà quelques années. Mais je n'ai pas encore pu faire des essais en grand; ils se feront. Probablement que la formation de l'acide nitrique par l'azote et l'oxigène humides, au moyen des étincelles électriques (cette expérience de Cavendisch, devenue si célèbre dans l'histoire de la chimie et si souvent citée), a un rapport intime avec mes propres expériences. Jusqu'à présent on a admis que l'électricité combinait directement l'azote et l'oxigène. Mais cette opinion est peut-être aussi erronée que celle qui admet que le phosphore agit catalytiquement ou à la manière d'un ferment.

Pour nous, le phosphore et l'électricité changent l'oxigène en ozone d'une manière tout-à-fait inexplicable. Si l'oxigène est accompagné d'azote, ce dernier, en présence de l'eau ou d'une base alcaline, est oxidé à l'état d'acide nitrique. Le même phénomène se présente, je crois, dans la formation de l'acide nitrique au pôle positif d'une pile, observée pour la première fois par Davy, lorsque le courant traverse une eau tenant de l'azote en dissolution. L'ozone qui se forme au pôle, oxide l'azote dissout dans l'eau et le change en acide nitrique. Si donc de ces différentes données, il résulte que l'ozone en présence de l'azote et de la chaux forme un nitrate: si c'est un fait admis, que l'ozone se produit par l'électricité dans l'oxigène ou dans l'air: s'il est hors de

doute, que dans l'océan des airs qui nous environne il y a constamment des décharges électriques sensibles ou insensibles et qu'elles forment outre un peu d'acide nitrique, aussi de l'ozone; il me semble qu'on n'est pas éloigné de devoir conclure, que cet ozone atmosphérique, en présence de chaux et d'autres bases alcalines, engendrera des nitrates, et qu'ainsi l'acide nitrique des nitrates trouvés dans la nature, est formé au moins en partie par les 2 parties constituantes principales de l'air; au moins les expériences citées prouvent que la nitrification est possible de cette manière et qu'elle peut s'opérer, sans exiger la présence de l'ammoniaque.

Si nous parvenons une fois à ce point de pouvoir transformer rapidement et à bon marché l'oxigène en ozone, nous serons en possession d'un véritable « air des sages » avec lequel on pourra produire des actions chimiques extraordinaires, surtout des nitrates en grande quantité.

Il faut avouer que c'est toujours le côté faible de la chimie moderne, qu'elle n'a pas encore su créer un emploi pratique des immenses masses d'oxigène et d'azote que renferme l'atmosphère, et qu'elle est forcée de faire de si pénibles et de si coûteux contours, pour arriver à combiner entre eux et avec d'autres corps, les éléments de l'air. A une autre époque, on s'étonnera de la complication, par exemple de nos procédés d'oxidation, tout aussi bien que nous nous étonnons des complications d'une multitude de travaux chimiques de nos ancêtres.

Ecarter les obstacles qui arrêtent la puissance et la marche de la chimie, c'est certes l'un des beaux buts que le chimiste puisse se proposer aujourd'hui. Malgré la petite mesure de force qui m'est accordée, je suis cependant

entré dans cette voie, et tant que le ciel me donnera la vie et la santé, je m'efforcerai de vaincre, selon mes moyens, cette difficulté. Le peu que j'ai pu fournir dans un champ de recherches aussi difficiles, loin de m'effrayer, m'engage à persévérer; les faits que j'ai trouvés, quoique incomplets et manquants encore d'un lien solide, sont des indications vers la voie que nous devons suivre pour marcher vers le but indiqué et qui nous paraît encore si éloigné.

Bâle, octobre 1849.