Résumé des travaux de M. Schoenbein sur l'ozone

Autor(en): **Kopp**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **5 (1858-1861)**

PDF erstellt am: **23.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-87953

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

RÉSUMÉ

DES TRAVAUX DE M. SCHŒNBEIN

SUR L'OZONE,

présenté par M. KOPP, professeur.

Tout le monde sait que, depuis 1837, M. Schœnbein s'occupe de l'étude de l'ozone, de cet oxygène allotropique dont il a signalé le premier l'existence et dont lui seul nous a donné successivement les propriétés, les réactifs pour en constater la présence et le rôle qu'il joue dans les phénomènes de la nature et de la chimie. Ces études d'un si grand intérêt, ont reçu, ces dernières années, un degré d'importance si considérable, les faits découverts par M. Schœnbein ont ouvert des horizons si larges et si nouveaux, que la Société doit en prendre connaissance. Je puis d'autant mieux présenter ces faits à la Société, que M. Schœnbein a eu la bonté de répéter dans notre laboratoire, à Neuchâtel, toutes les expériences capitales relatives à l'ozone et à sa théorie.

L'ozone n'est que de l'oxygène, mais de l'oxygène dans un état différent de l'oxygène de l'air. Trois méthodes principales servent à faire passer l'oxygène ordinaire, à son état allotropique, à l'état d'ozone.

La première, celle par laquelle on a le plus rapidement de l'ozone, consiste à tourner pendant quelque temps le plateau d'une machine électrique; l'odeur de l'ozone ne tarde pas à se faire sentir.

Mais pour se procurer l'ozone afin de le faire servir à des expériences, il vaut mieux le préparer au moyen du phosphore ou au moyen de la pile. Pour se servir du phosphore, on introduit dans un ballon de verre un morceau de phosphore de trois ou quatre centimètres de long, avec de l'eau de manière que le phosphore plonge à moitié. A une température de 18° environ, au bout d'un quart d'heure, l'air du ballon est bien ozonisé. Le ballon ne doit pas être bouché, ou, si on tient à le faire, il ne faut le boucher qu'imparfaitement, car le phosphore peut s'enflammer par suite de l'oxydation énergique du phosphore, provoquée par l'ozone.

La troisième méthode consiste à décomposer l'eau par la pile. L'oxygène qui se dégage est ozonisé; pour que l'expérience réussisse bien, il faut avoir soin de prendre de l'eau aiguisée d'acide chromique ou d'acide sulfurique, préparée d'avance et bien fraîche.

La méthode par le phosphore est celle qui fournit de l'ozone en plus grande quantité et le plus facilement. La présence de l'ozone est caractérisée par les réactions suivantes :

1) Son odeur particulière est frappante. C'est peut-être le réactif le plus sensible.
2) Le papier ozonométrique; c'est du papier amidonné et imbibé d'une faible dissolution d'iodure de potassium : ce papier est coloré en bleu par l'ozone. On humecte le papier avant de s'en servir. C'est ce papier qui sert aux observations de l'ozone dans l'air.
3) Une eau amidonnée, très-claire et contenant de l'iodure de potassium, remplace souvent avantageusement le papier ozonométrique. Cette dissolution bleuit par l'ozone.

4) La teinture alcoolique de la résine de gayac est bleuie par l'ozone. Elle doit être préparée au moment de s'en servir.
5) L'ozone décolore une teinture peu foncée d'indigo, comme on l'emploie pour la recherche de l'acide azotique.

Les propriétés de l'ozone sont celles de l'oxygène, mais ces propriétés sont beaucoup plus prononcées dans l'ozone que dans l'oxygène ordinaire.

L'ozone est de l'oxygène d'une énergie considérable, ayant, même à froid, des affinités plus fortes que celles que possède l'oxygène ordinaire, à des températures élevées. — Ainsi l'ozone transforme rapidement à froid le sulfure de plomb en sulfate. Un papier d'acétate de plomb noirci et humecté, suspendu dans de l'air ozonisé, blanchit après quelque temps. Les taches arsénicales, produites par l'appareil de Marsch, disparaissent en peu de temps, par l'oxidation de l'arsenic, lorsqu'on les abandonne dans un atmosphère d'ozone sous une cloche avec un peu de phosphore et d'eau.

L'argent est oxydé à la température ordinaire; en présence de la chaux ou de la potasse, l'azote de l'air est changé en acide azotique par l'ozone, mais ces expériences, ainsi que beaucoup d'autres oxydations par l'ozone, exigent du temps et des quantités considérables d'ozone.

L'ozone étant même à froid un agent oxydant très-énergique, M. Schœnbein admet que la plupart de nos composés qui servent à produire les oxydations dans les laboratoires et dans l'industrie, sont des corps contenant de l'ozone. — Il admet que ce n'est que l'oxygène à l'état d'ozone qui soit capable de produire ces

oxydations, et que les agents ordinaires de l'oxydation sont des corps simples ou composés unis à l'ozone, et il les appelle *ozonides*.

La manière dont M. Schœnbein écrit les formules de ces corps rend parfaitement compte de sa manière de voir, O représente l'équivalent de l'oxigène ordinaire, ⊖ représente celui de l'ozone.

Ainsi $Mn^2O^7 = Mn^2O^2 + \ominus^5$

$MnO^3 = MnO + \ominus^2$

$MnO^2 = MnO + \ominus$

$PbO^2 = PbO + \ominus$

$AgO = Ag + \ominus$

$CrO^3 = CrO + \ominus^2$

$FeO^3 = FeO + \ominus^2$

$AzO^5 = AzO^2 + \ominus^3$

$ClO = Cl + \ominus$

$ClO^5 = Cl + \ominus^5$

Les oxydations que l'on fait si fréquemment avec ces corps, surtout avec l'acide azotique, l'acide chromique, les oxydes et acides du manganèse, les acides du chlore, résultent du fait que ces corps sont porteurs d'ozone; ils cèdent cet ozone aux corps oxydables et ils ne cédent que l'oxygène qui est à l'état d'ozone et non l'oxygène ordinaire.

Ainsi AzO^5 se décompose en AzO^2 et cède les trois équivalents d'ozone qu'il contient; AzO^2 n'est pas désoxydé, parce que son oxygène n'est pas à l'état d'ozone.

Il est facile de constater que les ozonides contiennent réellement de l'ozone. Ainsi les vapeurs nitreuses et l'acide azotique bleuissent le papier ozonométrique. Il en est de même de tous les ozonides solubles. — Quant

aux ozonides insolubles, tels que PbO^2 et MnO^2, il suffit de les chauffer doucement dans un tube de verre pour voir qu'ils dégagent de l'ozone, en introduisant dans le tube un papier ozonométrique humide. Il faut avoir soin de ne pas élever trop la température, parce que l'ozone est ramené par la chaleur à l'état d'oxygène ordinaire. Il suffit d'ailleurs de secouer la poussière fine de ces corps avec la dissolution d'amidon et d'iodure de potassium pour voir la dissolution bleuir. On peut encore caractériser la présence de l'ozone dans tous les ozonides, avec la solution d'indigo et avec la teinture de gayac.

Jusqu'à présent on n'avait admis que dans les combinaisons organiques, le fait, que dans un composé contenant plusieurs équivalents d'un même corps simple, ces équivalents ne jouaient pas le même rôle et devaient être soigneusement distingués les uns des autres comme si c'étaient les équivalents de deux éléments différents.

La théorie des substitutions en donne, en chimie organique, de nombreux exemples.

M. Schœnbein a étendu ce fait théorique aux combinaisons inorganiques et il distingue dans certaines combinaisons oxydées, deux oxygènes : celui qui est en combinaison stable avec le deuxième élément de la combinaison, c'est l'oxygène ordinaire; et celui qui est en combinaison instable avec le deuxième élément de la combinaison, c'est l'oxygène à l'état d'ozone.

Tous les composés oxydés qui contiennent de l'ozone sont donc susceptibles de transporter facilement ce corps sur d'autres corps simples; ce sont non-seulement des corps oxydés, mais en outre des corps oxydants.

Mais M. Schœnbein ne s'est pas borné à appliquer à la chimie inorganique une théorie de la chimie organique ; il est allé plus loin. Pour la première fois, il a montré en quoi consistait la différence qui existe entre les équivalents d'un même corps dans une combinaison donnée, lorsque ces équivalents jouent des rôles différents; il ne s'est pas borné à une distinction théorique ; il ne s'est pas borné à adopter une nomenclature et une manière d'écrire qui puisse exprimer le fait, il a préparé ces deux équivalents différents d'un même corps simple ; et s'il distingue dans AzO^5 les équivalents de l'oxygène transportable sur d'autres corps et servant à l'oxydation, des équivalents de l'oxygène qui ne jouent pas ce rôle: $AzO^5 = AzO^2 + \ominus^3$, il a montré aussi les propriétés différentes de l'oxygène ordinaire O, de celles de l'ozone $\ominus$ et il nous a appris à changer l'oxygène O en ozone $\ominus$ et à ramener l'ozone $\ominus$ à l'état d'oxygène O.

C'était certes déjà beaucoup que d'avancer et de démontrer les faits théoriques que nous venons d'énumérer rapidement. C'était ouvrir un champ nouveau à la chimie inorganique qui était pour ainsi dire une science close, qui n'avait plus d'autre rôle que de chercher des applications industrielles, des méthodes de préparations expéditives et sûres, et des méthodes d'analyses délicates, exactes et rapides.

M. Schœnbein a poursuivi les conséquences de ses découvertes, et les faits les plus extraordinaires sont sortis de ses recherches.

Parmi les composés oxidants, il en est un qui devait éveiller l'intérêt de M. Schœnbein et qui exigeait une étude nouvelle : c'était l'eau oxygénée HO^2.

L'eau oxygénée découverte en 1818 par M. Thénard, est en effet un corps oxidant puissant et à certains égards comparable aux ozonides, et l'équivalent d'oxygène qui suroxide l'eau, HO + O, est d'une énergie comparable à celle de l'ozone.

Ainsi l'eau oxygénée transforme comme l'ozone, rapidement, le sulfure de plomb en sulfate; il suffit de chauffer un petit morceau de papier d'acétate de plomb noirci, dans l'eau oxygénée, pour qu'il soit blanchi immédiatement,

Les effets oxidants de l'eau oxygénée sont décrits dans toutes les chimies. Nous n'entrerons donc pas, à ce sujet, dans plus de détails.

Pour préparer l'eau oxygénée, M. Schœnbein opère de la manière suivante :

Le suroxyde de barium, BaO^2, est pulvérisé, délayé dans l'eau, et puis la baryte est précipitée par l'acide hydrofluosilicique. On sépare par le filtre le fluosilicate de baryte; le liquide que l'on obtient est de l'eau oxygénée assez concentrée, avec laquelle on peut faire toutes les réactions propres à ce corps.

Les eaux de lavage acides contiennent encore assez d'eau oxygénée pour servir aux expériences où l'on n'a besoin que d'une proportion très–faible d'eau oxygénée. L'eau oxygénée obtenue ainsi contient d'assez fortes proportions de fluosilicate de baryte; pour avoir de l'eau oxygénée pure, il faut suivre la méthode de Thénard. — Cependant la méthode de préparation par l'acide hydrofluosilicique présente bien des avantages par sa simplicité et sa rapidité. Malgré des lavages répétés, le fluosilicate de baryte recueilli sur le filtre, se gonfle bientôt et laisse dégager des bulles de gaz oxygène, pro-

venant de l'eau oxygénée qui imprègne et reste fixée au précipité, et qui est décomposée par l'oxyde de fer qui d'ordinaire se trouve mêlé au suroxyde de baryum.

L'eau oxygénée se comporte donc comme un ozonide vis-à-vis des corps oxydants, mais comme un ozonide faible, comme on peut facilement le voir avec la dissolution d'indigo, qui n'est décolorée que très-lentement par cet agent, pendant que la décoloration est immédiate par l'ozone et les ozonides.

Ce qui rend l'eau oxygénée si remarquable, ce n'est pas tant l'énergie avec laquelle elle produit les oxydations; cette propriété est même assez faible, et la chimie n'a jamais employé ce corps comme agent oxydant; mais ce sont les réactions singulières de l'eau oxygénée et les actions anormales expliquées par la force catalytique ou tout à fait inexpliquées, qui ont fait de HO^2 un corps tout à fait à part.

Voici quelques-uns de ces phénomènes remarquables. Avec l'or, le platine, l'argent très-divisés, quoique ces métaux n'aient aucune affinité pour l'oxygène, l'eau oxygénée est décomposée tout-à-coup et l'oxygène libre se dégage. Il en est de même du charbon très-divisé. On a donné à ce genre d'action si peu commun en chimie, le nom de phénomène catalytique.

Certains oxydes présentent des réactions bien plus singulières encore. — Ainsi l'oxyde d'argent se décompose tout en opérant la décomposition de l'eau oxygénée, de sorte qu'il reste pour résidu de l'eau pure et de l'argent, et qu'il se dégage de l'oxygène provenant tout à la fois de l'oxyde métallique et du bioxyde d'hydrogène. Cette décomposition des deux oxydes se fait avec beaucoup d'énergie, et le dégagement de gaz est aussi

abondant que dans la décomposition d'un carbonate. M. Schœnbein a multiplié ces actions singulières, et en a donné l'explication. Il a en outre reconnu que les peroxydes de potassium et de sodium KO^3, NaO^3, ainsi que le peroxyde de baryum BaO^2, se comportent comme l'eau oxygénée HO^2, et que ces corps appartiennent à une classe spéciale de composés oxydés.

La préparation du peroxyde de baryum est citée dans tous les traités de chimie. M. Schœnbein prépare les peroxydes de potassium et de sodium en chauffant les métaux dans un creuset, et au moment de l'inflammation du métal, il souffle de l'air en grande quantité dans le creuset. Les peroxydes se forment en assez grande quantité. Ces peroxydes présentent donc les mêmes réactions que HO^2, et ils produisent les mêmes effets singuliers.

M. Schœnbein a reconnu que les composés oxydés dont il s'agit : l'eau oxygénée, les peroxydes de potassium, de sodium et de baryum, sont des corps oxydants, mais d'une nature différente des ozonides. L'expérience, sans rendre bien compte de cette distinction, en a déjà décidé ainsi, puisqu'on n'emploie pas ces corps comme remplaçant les ozonides, et d'ailleurs les effets singuliers qu'ils présentent en font un groupe à part, et très-distinct de ces composés oxydés et oxydants caractérisés comme ozonides. Cependant, comme ces derniers, ces composés sont porteurs d'oxygène, qu'ils peuvent céder à d'autres corps en se décomposant et en les oxydant. Mais ces équivalents d'oxygène qu'ils cèdent à des corps oxydables, ne sont pas des équivalents d'ozone, ils ne sont pas non plus des équivalents d'oxygène ordinaire, qui ne peuvent pas produire les oxydations que ces équivalents d'oxygène produisent.

Ces équivalents sont donc de l'oxygène dans un état particulier, dans un état allotropique, différent à la fois de l'oxygène ordinaire et de l'ozone.

M. Schœnbein a donc été conduit à admettre une troisième modification allotropique de l'oxygène, celle de l'oxygène positif ou de l'antozone, nom caractéristique qui va se justifier. L'oxygène ordinaire de l'air sera appelé oxygène neutre et représenté par O. — L'oxygène produisant l'oxydation dans les ozonides sera appelé ozone ou oxygène négatif, et représenté par $\ominus$. — L'oxygène produisant l'oxydation dans l'eau oxygénée et les peroxydes de K, Na et Ba, sera appelé antozone ou oxygène positif et représenté par $\oplus$.

Nous appellerons les composés, qui contiennent l'oxygène dans ce nouvel état allotropique, antozonides.

Donc pour M. Schœnbein,

l'eau oxygénée : $HO^2 = HO + \oplus$;
le suroxyde de barium : $BaO^2 = BaO + \oplus$;
le peroxyde de potassium : $KO^3 = KO + \oplus^2$;
le peroxyde de sodium : $NaO^3 = NaO + \oplus^2$.

Nous arriverons aux preuves à l'appui de ces distinctions théoriques.

M. Schœnbein admet entre ces trois oxygènes les rapports suivants :

De même qu'il est admis que l'électricité neutre ou naturelle résulte de la neutralisation réciproque de l'électricité positive par l'électricité négative, de même l'oxygène neutre résulte de la combinaison des deux oxygènes, l'un positif, l'autre négatif, $\ominus + \oplus = O^2$, l'ozone et l'antozone se neutralisent, ils perdent chacun leurs propriétés caractéristiques et deviennent chacun de l'oxygène ordinaire. Il est évident que dans la comparai-

son qui vient d'être faite entre l'électricité et l'oxygène, il ne s'agit nullement d'attribuer les relations qui existent entre les trois différentes espèces d'oxygène, à des états électriques différents. Les noms d'oxygène positif, négatif et neutre, sont pris réellement dans leur signification algébrique, et n'indiquent que des oppositions. Ainsi, sous la réserve que nous venons de faire relativement à la portée de la comparaison entre les différentes électricités et les oxygènes allotropiques, nous allons encore nous servir de cette comparaison afin d'exprimer brièvement la théorie des oxygènes allotropiques.

L'électricité neutre, électricité inerte et sans action, est attribuée à tous les corps à l'état naturel: de même l'oxygène ordinaire ou neutre est répandu presque partout, soit à l'état libre, soit à l'état combiné, et il ne possède aucune affinité énergique, qu'il soit libre ou combiné. Mais de même que l'électricité neutre peut sous certaines influences être partagée en deux électricités, l'une positive, l'autre négative, de même l'oxygène neutre peut se diviser en deux oxygènes allotropiques, l'un oxygène négatif ou ozone, l'autre oxygène positif ou antozone.

Les électricités négative et positive ont des caractères communs ; elles peuvent l'une et l'autre produire certaines actions mécaniques ou chimiques ; de même les deux oxygènes, l'ozone et l'antozone, ont des caractères communs, ils sont tous deux des oxygènes actifs, à affinités puissantes, pouvant produire des oxydations et ils peuvent à cet égard se remplacer l'un l'autre.

Ce qui distingue les deux électricités négative et positive l'une de l'autre, c'est leur action réciproque l'une sur l'autre : les deux électricités s'attirent et se neutra-

lisent. Ce qui distingue les deux oxygènes l'un de l'autre, c'est de même leur affinité réciproque, ils peuvent se combiner, se neutraliser en produisant l'oxygène ordinaire ou neutre. Voilà donc une chimie toute nouvelle. Un même corps peut non-seulement affecter trois états allotropiques différents, mais cet élément, sous l'un de ces états, peut se combiner chimiquement à lui-même, constitué sous l'autre de ces états, et de cette combinaison résulte le même corps dans un troisième état allotropique différent des deux premiers.

M. Schœnbein a multiplié les expériences à l'appui de sa théorie des oxygènes allotropiques. Nous allons rapporter les phénomènes les plus saillants, tous tirés de la chimie inorganique, réservant pour plus tard l'exposition des faits qui se rapportent à la chimie organique.

Il n'est pas besoin de rappeler ici les propriétés de l'ozone et des ozonides, ni d'insister de nouveau sur les particularités de l'eau oxygénée. L'existence de l'ozone est incontestée ; quant à l'existence de l'antozone, elle va ressortir de ce qui suit. Nous nous occuperons d'abord des faits qui prouvent que l'ozone et l'antozone, ⊕ et ⊖, se combinent pour former de l'oxygène ordinaire, O, et dans cette combinaison, on trouvera l'explication des actions singulières de l'eau oxygénée.

Examinons d'abord l'action singulière de HO^2 sur l'oxyde d'argent, déjà connue de Thénard. L'eau oxygénée se décompose tout en opérant la décomposition de l'oxyde d'argent ; de sorte qu'il reste pour résidu de l'eau pure et de l'argent, et qu'il se dégage de l'oxygène provenant tout à la fois de l'oxyde métallique et du bioxyde d'hydrogène.

L'expérience est facile à faire. Versez dans de l'eau oxygénée, préparée par la méthode de M. Schœnbein, décrite plus haut, de l'oxyde d'argent; il se fera un abondant dégagement de gaz. Examinez ce gaz, c'est de l'oxyène ordinaire, sans odeur, enflammant une allumette présentant un point en ignition, mais n'agissant en aucune façon sur les réactifs de l'ozone. Le liquide qui reste n'est que de l'eau pure et le dépôt noir est de l'argent métallique. L'explication de ce fait devient facile avec la théorie de M. Schœnbein. L'oxyde d'argent est un ozonide :

$$AgO = Ag + \ominus$$

L'eau oxygénée est un antozonide:

$$HO^2 = HO + \oplus$$

or, mettons les deux corps en contact

$$(Ag + \ominus) + (HO + \oplus) = Ag + HO + O^2$$

l'équivalent ⊖ et l'équivalent ⊕ neutralisent réciproquement leurs propriétés; plus d'ozone, plus d'antozone, il ne reste que de l'oxygène neutre. Nous nous sommes servis précédemment des mots que ⊕ et ⊖ se combinent; par là M. Schœnbein n'entend nullement exprimer qu'il y a combinaison, comme entre SO^3 et KO; il ne veut exprimer par le mot combinaison, dans le cas spécial des deux oxygènes allotropiques, qu'une neutralisation réciproque des propriétés caractéristiques de ces deux oxygènes.

L'expérience que nous venons de citer et son explication n'est d'ailleurs pas isolée. M. Schœnbein la répète en mettant en contact un ozonide quelconque avec l'un des antozonides.

Parmi les nombreuses expériences que l'on peut faire, les suivantes sont faciles à répéter et caractéris-
iques.

Dans la dissolution rose de l'hypermanganate de potasse, acidulée par quelques gouttes de SO^3, versons HO^2. La dissolution devient immédiatement incolore, il y a effervescence et le gaz qui se dégage n'est que de l'oxygène ordinaire. Dans la dissolution, HO^2 n'existe plus, il n'y a plus que HO. L'acide hypermanganique n'existe plus, il n'y a plus que du sulfate de manganèse.

$$Mn^2O^7 = Mn^2O^2 + \ominus^5$$

$$HO^2 = HO + \oplus$$

Les deux oxygènes allotropiques ont neutralisé réciproquent leurs propriétés, il ne reste plus que de l'oxygène ordinaire qui, n'entrant dans cet état dans aucune combinaison avec les corps en présence, se dégage.

La dissolution verte du manganate de potasse acidulée mise en contact avec de l'eau oxygénée, est décolorée; il y a dégagement d'oxygène, formation d'un sel manganique et d'eau ordinaire.

Prenons une dissolution peu concentrée, jaune, d'acide chromique, acidulée en outre par SO^3; en contact avec HO^2, il y a dégagement d'oxygène ordinaire, réduction de CrO^3 à l'état d'oxyde de chrome, la dissolution devient verte, réduction de HO^2 à l'état de HO. C'est toujours la même réaction, mettons en contact un composé porteur de $\ominus$, un ozonide avec un composé porteur de $\oplus$, un antozonide, il y aura désoxydation des deux composés oxydés, chacun est ramené à un degré d'oxydation inférieur, en perdant les équivalents d'oxygène allotropique qu'il contient; les deux oxygènes $\oplus$ et $\ominus$ ont neutralisé réciproquement leurs propriétés caractéristiques et il ne reste que de l'oxygène ordinaire.

Cette réaction se présente avec tous les ozonides et avec tous les antozonides.

Prenons un ozonide insoluble, par exemple PbO^2 ou $PbO + \ominus$; secouons l'oxyde puce avec HO^2 acidulé par un peu d'acide nitrique. Il se dégage de l'oxygène ordinaire, il se forme de l'eau et de l'azotate de plomb.

Il en sera de même de MnO^2 avec HO^2. Toutes ces expériences réussiront tout aussi bien avec un ozonide quelconque et l'un des antozonides KO^3, NaO^3 ou BaO^2.

L'expérience de l'hypermanganate de potasse acidulé de SO^3 et du peroxyde de potassium est très-intéressante. La décoloration de la liqueur rose est instantanée et le dégagement d'oxygène tellement abondant, qu'on peut facilement le recueillir pour le soumettre à toutes les réactions ordinaires de l'oxygène neutre.

L'expérience se fait très-bien aussi avec le peroxyde de barium, mais le dégagement d'oxygène est moins abondant. Ce qui est surtout frappant dans ces réactions, c'est cette désoxydation réciproque, l'un par l'autre, de deux composés servant ordinairement comme corps oxydants, et ce dégagement d'oxygène qui se fait avec effervescence comme le dégagement de CO^2 dans la décomposition d'un carbonate par un acide.

Ce fait étrange peut facilement être mis bien en évidence par les expériences suivantes si connues.

L'acide sulfureux réduit immédiatement la dissolution de l'hypermanganate de potasse ou du chromate de potasse. SO^2 est oxydé par les acides métalliques et changé en SO^3 pendant que les acides sont réduits à l'état d'oxydes de manganèse et de chrome. Les acides hypermanganique et chromique sont donc ici des corps oxydants bien caractérisés.

Remplaçons SO^2 par HO^2. La réaction ne paraît pas changer, les acides métalliques sont réduits, il y a décoloration. Mais où est le corps oxydable qui a pris l'oxygène abandonné par les acides? C'est l'eau oxygénée qui a produit la réaction, un corps porté déjà à son maximum d'oxydation! C'est en se désoxydant lui-même qu'il parvient à désoxyder l'autre corps. C'est l'action réciproque des oxygènes allotropiques nécessairement différents entre eux, qui produit cette double action désoxydante, et dans cette réaction les caractères distinctifs des deux oxygènes disparaissent et il ne reste que de l'oxygène ordinaire.

L'existence d'un antozone, d'un oxygène négatif, $\ominus$ est une conséquence forcée de l'examen de ces phénomènes.

Ces faits ont suffi à M. Schœnbein pour créer des réactifs très-sensibles, propres à constater la présence de l'eau oxygénée ou d'un antozonide, et même d'en indiquer quantitativement le degré de concentration.

Réactifs de l'eau oxygénée.

1° Une liqueur, acidulée par SO^3, contenant HO^2, décolore immédiatement une solution rose d'hypermanganate de potasse avec dégagement plus ou moins abondant d'oxygène.

2° Le mélange d'un sel ferrique et de cyanure rouge, donne une liqueur brune. Par l'addition de HO^2 le sel ferrique étant réduit à l'état de sel ferreux, la liqueur verdit, ensuite de la formation de bleu de Prusse qui se dépose peu à peu.

3° L'acide chromique est réduit par HO^2. Il se forme du sulfate chromeux si la liqueur a été acidulée par SO^3. On emploie CrO^3 à l'état très-dilué, la dissolution doit être jaune, elle verdit par HO^2. S'il n'y a que peu de HO^2 et si on a ajouté un petit excès de CrO^3, il est assez difficile de voir la couleur verte du sel chromeux. M. Schœnbein a cependant rendu ce réactif très-sensible en opérant de la manière suivante : Après avoir ajouté à la liqueur contenant HO^2 et acidulée préalablement par un peu de SO^3 dilué, de l'acide chromique en quantité telle que la liqueur soit d'un jaune pâle, on verse une petite couche d'éther et on secoue vivement. S'il y a de l'eau oxygénée, même en quantité très–minime, l'éther se colore en bleu d'azur plus ou moins foncé. Cette couleur bleue disparaît peu à peu à mesure que le sel chromeux se forme. Elle ne se produit que lorsqu'il y a un acide libre, tel que SO^3, dans la liqueur. M. Schœnbein a indiqué la composition probable de ce composé bleu.

Ces trois réactions sont basées sur l'action désoxydante de HO^2, déterminée par la neutralisation réciproque de $\ominus$ de HO^2 avec $\oplus$ du réactif qui est un ozonide. Afin de compléter la liste des réactifs de HO^2, nous indiquerons les autres en réservant l'explication de leur manière d'agir.

4° L'amidon contenant de l'iodure de potassium est instantanément bleui par l'ozone. HO^2 ne produit cette coloration qu'avec une extrême lenteur. Cependant HO^2 même très–étendu, colore immédiatement l'amidon contenant IK, si on a soin d'ajouter au mélange quelques gouttes d'un sel ferreux. Ainsi, si une liqueur mélangée avec l'amidon, contenant IK, ne bleuit pas,

mais ne produit la coloration bleue qu'après l'addition de quelques gouttes d'un sel ferreux, cette liqueur contient HO^2. La liqueur doit être aussi neutre que possible. Un acide libre empêche la réaction.

5° L'indigo est décoloré immédiatement par l'ozone. HO^2 ne produit cette décoloration que très-lentement, cependant si l'on ajoute à HO^2 quelques gouttes d'un sel ferreux, la décoloration de l'indigo a lieu instantanément.

Avec ces réactifs, constatant la présence de quantités même très-petites de HO^2, on peut montrer que l'oxygène ordinaire se dédouble en $\oplus$ et en $\ominus$. Il est vrai que jusqu'à présent M. Schœnbein n'est pas parvenu à isoler l'oxygène positif, mais il montre que lorsqu'il se forme de l'ozone, il y a aussi formation de HO^2, et il montre que lors de l'oxydation d'un corps, oxydation opérée par l'ozone, il y a simultanément formation d'eau oxygénée.

Il y a vingt ans, M. Schœnbein a montré que lorsque l'on décompose l'eau par la pile, l'oxygène qui se dégage a les propriétés de l'ozone. Il a fait alors déjà la remarque que la production de l'ozone est favorisée par une température basse et des électrodes de petites dimensions. En opérant dans ces conditions, on constate facilement l'ozone au moyen du papier ozonométrique, mais en même temps aussi on peut constater la présence de HO^2 dans l'eau qui sert à la décomposition. Ce fait a déjà été constaté en 1853 par M. Meidinger. M. Schœnbein a montré que la production de l'ozone et de HO^2 sont simultanées. S'il n'y a pas d'ozone, il n'y a pas de HO^2; s'il y a de l'ozone, on est sûr de pouvoir constater la présence de HO^2.

Pour faire l'expérience, on met dans un verre, entouré d'un mélange refrigérant, de l'eau acidulée par AzO^5, dans cette eau plonge l'électrode négatif. L'électrode positif plonge dans un tube fermé en bas par un morceau de vessie et rempli d'eau acidulée par AzO^5 et colorée en rose par l'hypermanganate de potasse. Le tube est placé dans le verre. En faisant agir la pile, l'eau est décomposée. Si on reconnaît qu'il se dégage de l'ozone, on verra en même temps la dissolution de Mu^2O^7KO se décolorer. On peut remplacer la dissolution rose par de l'acide chromique ou bien par le mélange de cyanure rouge et d'un sel ferrique. S'il n'y a pas dégagement d'ozone, la liqueur ne sera ni décolorée, ni changée.

Examinons actuellement la liqueur acide que l'on obtient en préparant l'ozone par le phosphore : Jusqu'à présent on n'a rien trouvé que PhO^5 et PhO^3. M. Schœnbein guidé par les idées théoriques, a cherché l'eau oxygénée, et il en a constaté la présence ; en employant les réactifs cités plus haut, on peut constater la présence de HO^2, si toutefois il y a eu production d'ozone. Si l'ozone ne s'est pas produit, on ne trouvera pas d'eau oxygénée. Un mélange de PhO^5, PhO^3 et d'eau ne produit aucune de ces réactions. Un mélange artificiel de ces acides et de HO^2 se conduit comme l'eau acide qu'on obtient par la préparation de l'ozone par le phosphore (voyez page 323). Par une raison jusqu'à présent inconnue, la quantité de HO^2 ne peut atteindre qu'une certaine limite, quelle que soit d'ailleurs la durée de l'opération de la production de l'ozone.

En secouant de l'eau avec de l'ozone ou avec de l'oxygène ordinaire, jamais M. Schœnbein n'a pu produire, même des traces de HO^2.

Les deux oxygènes allotropiques sont donc formés simultanément par l'oxygène ordinaire et sous l'action du phosphore, qui dédouble l'oxygène ordinaire en le polarisant de deux manières différentes par un certain mode d'action encore inconnu. Comme l'eau peut se combiner avec ⊕, il se forme HO^2, pendant que ⊖ s'unit au phosphore pour l'acidifier, en même temps qu'il s'en dégage une partie. Certaines quantités de ⊕ et ⊖ se neutralisent sans doute, pour former de nouveau de l'oxygène neutre.

Dans les oxydations les plus usuelles, les mêmes phénomènes se présentent.

Si l'on secoue vivement de la grenaille de zinc, bien décapée, avec de l'eau distillée dans un flacon rempli d'oxygène ordinaire ou avec de l'air, l'eau devient laiteuse par suite de l'oxydation du zinc; cette eau est filtrée et séparée de l'oxyde de zinc formé. Si on cherche dans cette eau, avec les réactifs de HO^2, de l'eau oxygénée, on verra qu'elle en contient une certaine proportion. Toutes les réactions de l'eau oxygénée se produisent distinctement, et il suffit de secouer cette eau pendant peu d'instants avec du noir de platine, avec PbO^2 ou MnO^2, pour qu'elle perde complètement toute trace de HO^2 et ne produise plus aucune des réactions caractéristiques de ce composé.

L'opération réussit encore mieux si l'on emploie de la grenaille de zinc amalgamée, quoique le mercure ne jouisse nullement de la propriété de donner, avec l'eau et l'air, de l'eau oxygénée.

Pendant cette oxydation du zinc et la formation de HO^2, il ne se dégage pas d'ozone, sans doute l'oxygène négatif est employé à l'oxydation du zinc.

Les mêmes phénomènes se produisent en opérant avec de la limaille de plomb pur, de cadmium et de cuivre.

Pour le plomb, il est avantageux de se servir d'un amalgame liquide de plomb. A côté de ces faits, nous devrions citer de nombreuses expériences tirées du domaine de la chimie organique, mais nous désirons nous borner aux phénomènes qui se rapportent à la chimie minérale.

Les expériences que nous venons de décrire justifient les idées théoriques de M. Schœnbein sur l'oxygène et ses modifications allotropiques.

Une première série d'expériences nous a montré comment l'oxygène ordinaire se forme par la neutralisation des deux oxygènes allotropiques; la deuxième série montre comment l'oxygène ordinaire se dédouble en $\oplus$ et en $\ominus$.

Il nous reste encore à appeler l'attention sur quelques faits particuliers où les oxygènes allotropiques jouent un rôle important, et qui montrent avec quelle facilité la théorie de M. Schœnbein se prête à l'explication de ces phénomènes anormaux nommés phénomènes catalytiques.

Thénard a déjà montré que l'eau oxygénée, secouée avec du noir de platine, est décomposée sans que le platine soit oxydé. Le platine agit par son contact seul. L'oxygène qui se dégage est de l'oxygène ordinaire.

Ce fait paraît au premier abord contradictoire avec la théorie de M. Schœnbein; $HO^2 = HO + \oplus$, c'est donc de l'oxygène positif qui devrait se dégager, et cette action du platine aurait dû être une méthode de préparation de l'antozone.

Pour expliquer l'action du platine et la production de l'oxygène ordinaire, M. Schœnbein a fait les expériences suivantes :

On sait que la résine de gayac est un réactif très-sensible de l'ozone, pendant que HO^2 et les antozonides sont sans action sur elle.

Si l'on mélange donc de la teinture alcoolique de gayac avec HO^2, la teinture ne change pas ; mais dès qu'on secoue ce mélange avec du noir de platine, la teinture est bleuie comme par l'ozone ou un ozonide.

On sait que HO^2 ne décolore que très-lentement l'indigo. Si l'on secoue un mélange d'indigo et de HO^2 avec du noir de platine, la décoloration est immédiate.

Ces faits ne montrent-ils pas que sous l'influence du platine, l'oxygène positif exerce les mêmes actions que l'oxygène négatif. Il faut donc admettre que le platine possède la propriété de changer l'état de polarisation de l'oxygène. En effet, si le platine, par son contact avec l'oxygène positif de HO^2, change cet $\oplus$ en $\ominus$, l'eau oxygénée cesse d'exister, elle est décomposée là où le contact a lieu, et dès lors cet oxygène négatif libre neutralise immédiatement une certaine portion de l'oxygène positif combiné à HO^2, et l'oxygène neutre résultant de cette neutralisation se dégage. L'action se continue tant qu'il y a de l'eau oxygénée.

Il est sans doute inutile d'ajouter que les autres métaux qui produisent un effet catalytique sur HO^2, agissent comme le platine.

Mais ce ne sont pas seulement certains métaux à l'état de grande division qui produisent cette inversion dans la polarisation de l'oxygène. M. Schœnbein a trouvé diverses substances qui jouissent de cette pro-

priété, et parmi celles de la chimie inorganique, les plus remarquables sont les sels ferreux.

Si l'on mélange HO^2 avec de l'amidon contenant de l'iodure de potassium, il n'y a pas d'action. Mais si l'on ajoute au mélange deux ou trois gouttes d'une dissolution très-étendue d'un sel ferreux, de sulfate ferreux, par exemple, l'amidon est immédiatement coloré en bleu très-intense.

La teinture de gayac n'est pas bleuie par HO^2, mais si l'on ajoute au mélange quelques gouttes de sulfate ferreux, la coloration est très-intense.

HO^2 ne décolore que très-lentement l'indigo, mais en ajoutant au mélange quelques gouttes d'un sel ferreux très-étendu, la décoloration est immédiate.

Comme nous l'avons déjà cité, M. Schœnbein a fondé sur cette action des sels ferreux plusieurs réactifs de l'eau oxygénée et des antozonides.

Les sels ferreux jouissent de la même propriété que le platine, avec cette légère différence qu'il y a oxydadation du sel ferreux pendant que le platine ne s'oxyde pas.

Pour que le sel ferreux s'oxyde, il faut que l'oxygène soit ramené à l'état de $\ominus$, car $Fe^2O^3 = Fe^2O^2 + \ominus$; le sel ferreux comme le platine intervertit donc la polarisation de l'oxygène positif, et décompose l'eau oxygénée.

Les actions dites catalytiques ne sont donc que des cas particuliers de tous ces phénomènes de polarisation dont nous avons cité des exemples si nombreux et dont la cause est, il est vrai, inconnue. Toutes les difficultés ne sont pas levées, mais du moins la catalyse n'est plus un phénomène exceptionnel, elle rentre

dans une série générale de faits qu'on rencontre à chaque pas dans les réactions chimiques.

Il est évident qu'il se passe là des actions qui cachent l'un des phénomènes fondamentaux de la chimie, dont l'interprétation exacte conduira la chimie théorique dans une voie toute nouvelle. Jusqu'à présent il est impossible de dire de quelle manière l'électricité, le phosphore, le zinc, le platine, les sels ferreux et tant d'autres corps polarisent l'oxygène, et quelles sont les causes générales qui déterminent la formation des états allotropiques des corps; mais déjà les réactions les plus importantes de la chimie sont rendues plus claires qu'elles ne l'étaient, parce qu'elles sont rendues plus générales et qu'elles sont ramenées à un même principe. Les études ultérieures éclairciront ce qui est encore obscur.

Pour compléter cet exposé je devrais encore montrer à la société les phénomènes qui se rattachent à la chimie organique. Je les réserve pour d'autres séances. En me renfermant dans le cadre de la chimie inorganique, j'ai désiré faire voir que la théorie de M. Schœnbein est assez avancée pour pouvoir même être exposée dans l'enseignement de la chimie, ainsi que je l'ai déjà fait cette année dans mon cours de « Développements de chimie et de physique. »