

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

J. CHAPPUIS

Étude spectroscopique sur l'ozone

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 11 (1882), p. 137-186

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1882_2_11__137_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1882, 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/>

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE

SUR L'OZONE,

PAR M. J. CHAPPUIS,
AGRÉGÉ PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

INTRODUCTION.

Dans le courant de l'année 1880, nous avons entrepris, M. Hautefeuille et moi, des recherches sur l'ozone.

1. L'ozone, tel qu'on le préparait habituellement, possédait dans l'oxygène une si faible tension, 53^{mm} au plus, que les propriétés physiques de ce gaz étaient à peine distinguées de celles de l'oxygène.

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

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

2. La préparation d'un mélange très riche en ozone était donc la première condition à remplir pour acquérir des notions nouvelles sur

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

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

ce corps curieux; aussi tous nos efforts ont-ils porté au début sur l'étude des procédés de préparation de l'ozone.

Nous avons établi ⁽¹⁾ que la transformation isomérique de l'oxygène soumis à l'effluve électrique obéit à des lois simples qui sont les mêmes que celles qui président à la dissociation des composés gazeux. Les tensions de transformation sont, comme les tensions de dissociation dans les systèmes homogènes, sensiblement proportionnelles aux pressions totales.

Les tensions de l'ozone croissent rapidement lorsqu'on abaisse la température de l'oxygène, en refroidissant l'appareil dans lequel on soumet ce gaz à l'effluve; elles doublent, ou à peu près, en passant de $+20^{\circ}$ à -23° ; elles quintuplent en passant de $+20^{\circ}$ à -55° .

Pour nous procurer de l'ozone sous la plus forte tension possible, il suffisait donc d'ozoniser l'oxygène à très basses températures. Nos expériences prouvent que, une fois soustrait à l'action des décharges électriques, le mélange d'oxygène et d'ozone cesse d'être un système homogène en équilibre; mais que cependant le mélange se conserve, sans altération sensible, pendant tout le temps qu'on maintient la température constante, si l'on opère au-dessous de zéro. De là la nécessité, ou de renouveler constamment l'ozone, ou d'opérer à la plus basse température possible et le plus rapidement possible.

Toutes nos expériences nous avaient appris un moyen pratique ⁽²⁾, sinon commode, de nous procurer de l'oxygène contenant environ 20 pour 100 d'ozone; nous avons alors songé à utiliser le gaz ainsi préparé, à étudier la compressibilité de ce mélange et la liquéfaction de l'ozone.

L'expérience se fait de la façon suivante :

L'oxygène séjourne un quart d'heure dans un appareil à effluves électriques de M. Berthelot, dont les tubes concentriques en verre mince sont plongés dans du chlorure de méthyle; puis on le fait passer dans l'éprouvette terminée par un tube capillaire de l'appareil de M. Cailletet. Ce réservoir, de 60^{cm} environ, primitivement vide et maintenu à -23° , ne pouvant se remplir en une fois et sous une pression

⁽¹⁾ HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 223; 1880.

⁽²⁾ *Ibid.*, p. 552; 1880.

de 760^{mm}, est mis rapidement en communication cinq à six fois de suite avec l'appareil à effluves, dont la capacité ne surpasse pas 20^{cc}. En une heure un 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 est alors retirée du chlorure de méthyle et séparée de l'appareil à effluves par un trait de lime; le gaz qu'elle contient est refoulé avec lenteur par du mercure refroidi au-dessous de zéro, dans le tube capillaire maintenu à -23° .

Le mercure qui transmet la pression de la presse hydraulique n'appauvrit pas le mélange 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.

3. Des résultats obtenus au point de vue de la liquéfaction de l'ozone, je ne rappellerai que celui-ci : l'étude comparative des mélanges d'oxygène avec l'ozone d'une part, et avec l'acide carbonique d'autre part, nous ont montré que le point de liquéfaction de l'ozone est peu différent de celui de l'acide carbonique. Mais ces expériences nous ont permis de constater une propriété nouvelle de ce corps, et c'est celle-là seulement dont nous étudierons les conséquences dans la suite de ce travail.

Dès les premiers coups de piston, le tube capillaire devient bleu d'azur; cette coloration s'accroît au fur et à mesure qu'on diminue le volume du gaz; et si la tension de l'ozone est amenée par la compression à être de plusieurs atmosphères, le gaz est bleu indigo et le ménisque de mercure, vu à travers le gaz, est alors bleu d'acier.

Si l'on place à ce moment 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 trois ou quatre fois plus bleu que l'ozone à -23° . L'intensité de la coloration croît donc à mesure que la température s'abaisse. Après quelques mi-

notes, les températures des différentes parties 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.

On peut aussi observer cette coloration en comprimant l'oxygène qui a traversé lentement, à la température ordinaire, un appareil à effluves; car, si l'on comprime avec précaution ce gaz dans un tube capillaire refroidi à -23° , l'ozone qu'il contient peut être amené à une tension de 10^{atm} et peut être conservé plusieurs heures, dans ces conditions de température et de pression, si le gaz est séparé du mercure par une colonne d'acide sulfurique.

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 pour toutes les tensions on la retrouve en examinant le gaz sous une épaisseur convenable; pour la rendre manifeste, il suffit d'interposer entre l'œil et une surface blanche un tube de 1^{m} à 2^{m} de long traversé par le courant d'oxygène qui a passé dans l'appareil de 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. Dès qu'on interrompt l'effluve, la coloration bleue disparaît, l'oxygène ozonisé étant remplacé par de l'oxygène pur.

4. La compression, dans un tube capillaire maintenu à -23° dans 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 particulière ⁽¹⁾.

Une compression lente permet d'obtenir un liquide se séparant du gaz par un ménisque; ce liquide n'est pas incolore, comme l'est habi-

(1) P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 815; 1880.

tuellement 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 d'un beau 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 ce dernier corps est alors refroidi à une température inférieure à son point critique, et l'abondante liquéfaction de l'acide carbonique produite par la compression recueille une partie de cet ozone. Ce qui prouve que les choses se passent bien ainsi, c'est que la coloration du liquide diminue et qu'en quelques minutes le liquide et le gaz reprennent 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'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 que nous avons obtenu dans nos expériences.

5. En résumé, l'ozone est bleu à la température et à la pression ordinaires. Ce fait est d'autant plus facile à constater que l'on opère avec une couche plus épaisse de ce gaz ou à une pression plus élevée.

La couleur de l'ozone se fonce quand on abaisse sa température, et enfin on peut encore l'observer quand ce corps a été amené à l'état liquide.

Ce sont ces recherches et ces résultats qui servent de point de départ à ceux que je vais maintenant exposer. Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure, d'après les conseils bienveillants de mon maître, M. P. Hautefeuille ; qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

SPECTRE D'ABSORPTION DE L'OZONE.

Spectres d'absorption.

Quand on fait passer un rayon de soleil dans un tube contenant un gaz coloré, et qu'on le reçoit ensuite sur le prisme d'un spectroscope, on observe dans le spectre des bandes obscures; on reconnaît en général par une observation plus attentive que ces bandes sont formées de fines raies, alternativement brillantes et sombres, analogues à celles qu'on observe dans le spectre solaire.

La première observation de ce genre a été faite par Brewster en 1832 sur l'acide hypoazotique (1); il constata que ce gaz donne un très beau spectre d'absorption; et l'on peut considérer sa découverte comme le point de départ de toutes les observations de spectroscopie sidérale, qui ne prirent, d'ailleurs, leur véritable développement que vingt ans après, lorsque Kirchhoff parvint à rendre compte des résultats observés par Foucault, Brewster et Angström, en donnant une théorie des raies du spectre solaire.

Depuis l'observation de Brewster, on a constaté le même fait avec la vapeur d'iode et de brome; les spectres étaient différents et pouvaient, par conséquent, servir à caractériser les corps qui leur donnaient naissance. Le chlore et ses composés oxygénés qui sont comme lui colorés présentaient également le même phénomène. Presque tous les gaz colorés ont été passés en revue; tous ont présenté un spectre.

Il est même probable que tous les gaz présenteraient un système de bandes d'absorption caractéristiques, si l'on pouvait les observer sous une épaisseur assez grande (2). On constate, en effet, dans le

(1) *Transactions philosophiques d'Édimbourg*, t. XII.

(2) JAMIN, *Cours de Physique*, t. III, 2^e édition, p. 451.

spectre solaire, quand l'astre est à son lever ou à son coucher, des bandes obscures qu'il est impossible de retrouver quand le Soleil est au zénith. Elles sont dues évidemment à l'absorption de certaines radiations par l'air ou par les gaz contenus dans l'air; il faut que la couche atmosphérique traversée par les rayons lumineux soit très épaisse pour produire l'absorption; les bandes disparaissent tout à fait si l'observation est faite du haut d'une montagne.

Cas de l'ozone.

Ces faits, bien connus, m'ont fait espérer qu'il ne serait pas très difficile, grâce à la coloration assez intense de l'ozone, d'observer le spectre d'absorption auquel il ne pouvait manquer de donner naissance.

L'observation devait certainement présenter quelques difficultés, résultant de la nécessité de se procurer de l'ozone parfaitement pur, et de l'impossibilité où l'on se trouve de le préparer autrement que dilué dans un grand excès d'oxygène. La présence de traces de corps étrangers pouvait, en effet, introduire dans le spectre, si l'on parvenait à en observer un, des bandes que l'on aurait à tort attribuées à l'ozone. Il fallait donc opérer avec de l'oxygène parfaitement pur et sec, le conserver dans des réservoirs en verre, et l'amener de ces réservoirs au tube d'observation en traversant un appareil ozoniseur, sans qu'à aucun moment il pût être décomposé, ou se charger de matières gazeuses qui auraient apporté un grand trouble dans l'observation.

D'autre part, la dilution forcée de l'ozone dans l'oxygène conduisait naturellement à l'emploi d'un tube très long, d'un maniement difficile, d'un volume notable. Ce tube devait être tout en verre, fermé à ses extrémités par des glaces de verre mastiquées avec une matière inattaquable par l'ozone.

Enfin, la préparation de l'ozone devait être faite dans les conditions les meilleures, de façon que le mélange gazeux fût très coloré et très propre à produire une énergique absorption des rayons lumineux.

Essais préliminaires.

Je commençai par faire des essais qui m'ont prouvé que l'on pouvait employer sans inconvénient le silicate de soude pour toutes les soudures

de verre sur verre; l'ozone n'attaque pas la matière vitreuse qui se forme à la longue lorsque le silicate est sec.

Un long usage nous avait appris que le mastic Golaz résiste également bien à l'action prolongée de l'ozone.

Quant à la préparation, je songeai tout d'abord à la faire à la plus basse température possible, en refroidissant l'appareil ozoniseur par le chlorure de méthyle, par exemple, espérant que l'ozone très riche qu'on obtient dans ces circonstances permettrait l'emploi d'un tube moins long, par conséquent d'une moindre capacité et plus facile à remplir.

Les essais que j'ai tentés de ce côté m'ont démontré que cette méthode ne pouvait servir; elle ne donne, en effet, de bons résultats que dans le cas tout particulier où je l'ai employée avec M. Hautefeuille, c'est-à-dire seulement lorsque les gaz, sortant à -23° de l'appareil ozoniseur, sont maintenus à cette température et amenés dans un récipient également à -23° .

Les expériences comparatives ont été faites à la fois dans deux tubes de 2^m. L'un recevait l'ozone préparé à la température ordinaire, l'autre l'ozone préparé à -23° ; les deux tubes étaient à la température de la salle d'expérience (15° environ). Il ne m'a jamais été possible de constater une différence dans la coloration en faveur de l'appareil rempli avec le gaz refroidi pendant la préparation; j'ai plusieurs fois répété l'expérience, le résultat a toujours été le même. Plus tard, lorsque j'eus observé le spectre d'absorption dû à l'ozone, j'ai pu refaire ces mêmes expériences, et juger par l'intensité des bandes qu'il n'y avait pas avantage à refroidir l'appareil producteur, si l'on ne refroidissait pas en même temps le tube d'observation.

La raison de ce fait doit être dans la nature explosive de l'ozone. Abandonné à lui-même, il ne se décompose que lentement, surtout s'il est maintenu à basse température; mais, si l'on vient à l'échauffer, la décomposition commence, et elle se continue d'autant plus vite qu'elle a commencé plus rapidement. C'est donc dans le passage des gaz de -23° à la température de la salle qu'il faut voir la cause de l'insuccès constaté.

Or on ne peut songer à refroidir à -23° un tube de la longueur de celui que je voulais employer, fait de plusieurs morceaux et présentant

des masticages au silicate de soude en plusieurs points, et particulièrement à l'arrivée et à la sortie du gaz.

J'ai donc dû avoir recours à un tube de grande longueur et préparer l'ozone à la température ordinaire.

Description de l'appareil.

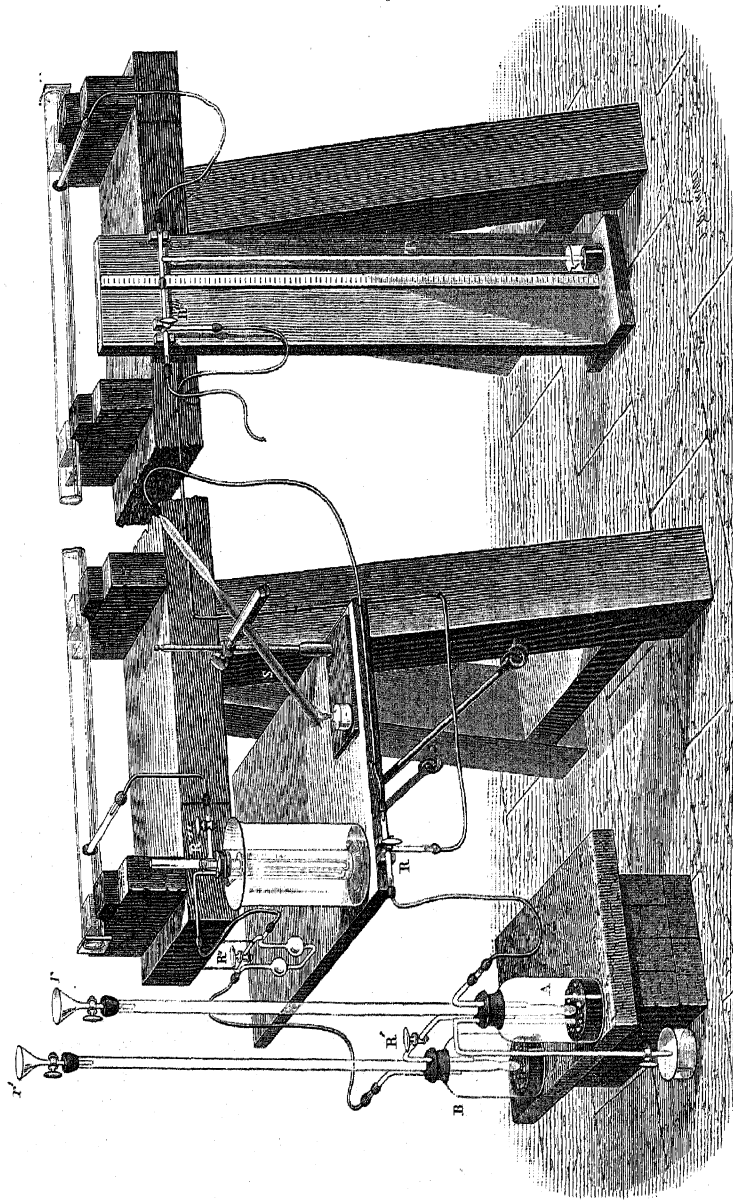
L'appareil (*fig. 1*) qui m'a servi à observer les bandes d'absorption de l'ozone à la pression atmosphérique et à la température ordinaire peut se diviser en trois parties :

- a. La source et les réservoirs d'oxygène;
- b. L'appareil producteur d'ozone;
- c. Le tube d'observation.

a. L'oxygène était préparé par la décomposition par la chaleur du précipité *per se* chimiquement pur et parfaitement sec. Ce produit encore chaud était placé dans un tube de verre de Bohême S fermé à l'une de ses extrémités, étiré à l'autre pour permettre d'y sceller un tube de plomb avec du mastic Golaz. Ce tube abducteur était mastiqué à un robinet à trois voies R, communiquant par un premier tube de plomb à la machine pneumatique à mercure, et par un autre à deux vases de 1^{lit}, servant de réservoirs à oxygène. Chacun de ces deux flacons portait, mastiqué dans son goulot, outre deux tubes abducteurs s'ouvrant à la partie supérieure du vase, un large tube de 0^m,80 de longueur, fermé à sa partie supérieure par un robinet et plongeant par sa partie supérieure dans du mercure sur lequel nageaient quelques morceaux de potasse fondue; ces tubes servaient de manomètres. Le premier flacon portait, en outre, un siphon; la petite branche à l'intérieur du récipient plongeait dans le mercure; la grande branche était fermée par un robinet. Le tube de communication des deux réservoirs portait un robinet R'.

b. L'appareil employé pour produire l'ozone était un ozoniseur de M. Berthelot entièrement soudé; il était séparé du deuxième réservoir à oxygène par un tube de Will et Warentrapp renfermant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et dont les deux boules, réunies par un tube muni d'un robinet R'', pouvaient à volonté être mises en communication l'une avec l'autre.

Fig. 1.



L'effluve était produite par une forte bobine de Ruhmkorff, mise en action par une pile de 6 éléments Bunsen.

c. Un robinet R^{'''}, soudé sur le tube abducteur de l'appareil à ozone, le séparait du tube d'observation. Ce tube avait une longueur de 4^m,50 et une capacité de 2^{lit}. Il était formé de quatre tubes de verre de section elliptique (grand axe, 0^m,03 à 0^m,04; petit axe, 0^m,015 à 0^m,02) rodés, ajustés bout à bout et soudés au silicate de soude. Les points de jonction étaient, par précaution et une fois le silicate sec, enveloppés de bandes de caoutchouc et scellés dans un bloc de plâtre fin.

Les deux ouvertures extrêmes étaient fermées par des lames de verre appliquées contre le tube rodé, et maintenues d'abord par du silicate de soude et du plâtre, puis, par la suite, avec du mastic Golaz.

Dans le voisinage de chaque extrémité était un trou de 0^m,005 de diamètre percé dans la paroi du tube; dans ces ouvertures s'engageaient le tube qui amenait l'ozone et le tube à dégagement; ils y étaient soudés au silicate. Le tube à dégagement faisait partie d'un tube en T, dont la grande branche verticale, servant de baromètre, pouvait ainsi à chaque instant donner la pression dans l'intérieur du tube, et dont l'autre branche, munie d'un robinet R^{iv}, communiquait par un tube de plomb à la machine pneumatique.

Préparation de l'expérience.

Voici maintenant comment l'appareil était mis en expérience. Les robinets *r*, *r'* des tubes manométriques des réservoirs étant fermés et tous les autres ouverts, la machine pneumatique faisait le vide dans toutes les parties de l'appareil; on amenait la pression à n'être plus que de 0^m,002. On chauffait alors le tube producteur d'oxygène, jusqu'à ramener la pression à 0^m,10; le vide était fait de nouveau, et la même série d'opérations était reproduite jusqu'à trois fois. A la fin de la troisième opération, la pression de l'azote ne se mesure plus que par des dix-millièmes de millimètre; l'appareil pouvait être considéré comme totalement purgé; on fermait alors les deux robinets R^{'''}, R^{iv}, qui permettent d'isoler le tube d'observation; on fermait également le robinet R^{''} qui sépare l'ozoniseur des réservoirs; ceux-ci communiquent entre eux et avec la source d'oxygène, le robinet à trois

voies R étant disposé de façon à les séparer de la machine pneumatique.

On chauffait alors le tube à oxyde de mercure de manière à remplir les deux réservoirs d'oxygène, le réservoir B à la pression de $0^m,85$ à $0^m,90$ de mercure, le réservoir A à une pression de $1^m,10$ environ. Les deux robinets r, r' des tubes manométriques étaient ouverts de façon à les faire communiquer avec l'atmosphère, et de façon que la colonne de mercure qu'ils renferment pût servir à donner d'une façon approximative la pression du gaz dans les réservoirs. Cette colonne était donc de $0^m,10$ à $0^m,15$ pour le réservoir B, et de $0^m,30$ environ dans le manomètre de A.

Lorsque, dans la suite des opérations, la pression avait diminué dans le réservoir B, on pouvait, en le mettant en communication avec A, ramener la pression à sa valeur primitive; quant à ce dernier, on y maintenait la pression à peu près constante de deux façons à volonté : ou bien en continuant pendant toute la durée d'une expérience le dégagement d'oxygène, ou bien en versant, à l'aide d'un entonnoir, du mercure dans le flacon A, par le tube manométrique, de façon à déplacer l'oxygène qu'il contenait. Dans ce dernier cas, après une expérience, le réservoir A était plein de mercure; le siphon que j'avais adapté à cette partie de l'appareil permettait d'enlever le mercure, de le chasser par de l'oxygène et de rétablir l'appareil en expérience.

Dans tous les cas, on pouvait avoir besoin, au milieu d'une expérience, de remplacer le producteur d'oxygène, soit que l'oxyde de mercure fût épuisé, soit que ce tube de verre de Bohême, chauffé trop longtemps de suite ou alternativement chauffé et refroidi, vint à se briser. (Cet accident ne pouvait avoir d'inconvénients au point de vue de la rentrée de l'air dans les réservoirs, puisque l'oxygène y était toujours maintenu sous pression.) Ce changement pouvait se faire facilement, grâce à la disposition du robinet à trois voies R qui commandait cette partie de l'appareil, la rendant ainsi indépendante, et permettant d'abord de la séparer des réservoirs, puis de faire le vide et des lavages à l'oxygène dans le nouveau tube avant de rétablir les communications.

Expérience.

Préparation de l'ozone.

L'appareil était ainsi prêt pour une expérience. Le vide étant fait dans le tube d'observation et l'appareil ozoniseur se trouvant plein d'oxygène à une pression supérieure de quelques centimètres à la pression atmosphérique, la machine de Ruhmkorff était mise en marche, et on laissait l'effluve produire son effet pendant dix minutes; on ouvrait alors le robinet du tube de communication R" et l'oxygène ozonisé se répandait dans le tube vide.

On avait soin, à ce moment, de fermer le robinet R" qui faisait communiquer les deux boules de l'appareil de Will et Warentrapp, et qui avait permis de faire le vide des deux côtés de la colonne d'acide sulfurique; l'oxygène était alors forcé de traverser ce liquide, et c'était par la rapidité du passage des bulles qu'on réglait l'admission du gaz dans l'appareil à effluve, et par suite la marche de l'expérience.

A l'autre extrémité du tube, d'ailleurs, le baromètre donnait des indications et permettait de savoir à quel point on en était de la préparation, quelle était la pression de l'oxygène ozonisé soumis à l'observation.

Si on laissait l'opération continuer ainsi, le réservoir B se vidant, la pression y deviendrait bientôt inférieure à la pression atmosphérique, l'ozone ne serait plus préparé dans les conditions qui paraissent les plus favorables à sa production; aussi fallait-il souvent arrêter le courant d'oxygène et mettre B en communication avec A, pour ramener la pression dans le réservoir B à sa valeur primitive. L'opération ainsi conduite demandait six heures environ, pour permettre de remplir d'oxygène très riche en ozone le tube d'observation, dont la capacité était, comme je l'ai dit, de 2^{lit}.

Observation. — Résultats.

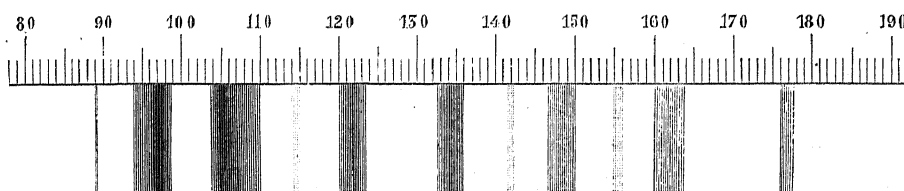
I. A l'une des extrémités du tube, on plaçait une lanterne permettant l'usage, ou de la lumière Drummond, ou d'une lampe à gaz; on interposait une cuve d'alun, ou simplement d'eau, entre cette source de

lumière et le tube, de façon à arrêter la presque totalité des rayons calorifiques, qui détermineraient une diminution rapide dans la teneur en ozone. A l'autre extrémité, on plaçait le spectroscopie destiné à l'observation.

Dans une première série d'expériences, faites avec un spectroscopie qui portait à volonté un ou deux prismes, j'ai constaté la présence, dans la partie visible du spectre, de onze bandes obscures.

II. Ces bandes étaient faciles à repérer; j'ai pu en dresser une carte (*fig. 2*); le spectroscopie ne portant qu'un prisme, les mesures micro-

Fig. 2.



métriques m'ont donné le Tableau suivant, $D(\lambda = 588,9)$ étant au 100 du micromètre.

Numéros.	Degrés du micromètre.		Largeurs.
1.....	89	»	»
2.....	94	99	5
3.....	104	110	6
4.....	115	116	1
5.....	120	123,5	3,5
6.....	132,5	136	3,5
7.....	141,5	142,5	1
8.....	146,5	150	3,5
9.....	156	157	1
10.....	160	163,5	3,5
11.....	176	»	»

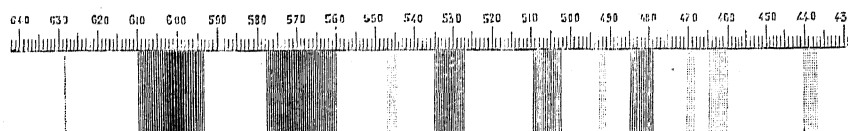
III. J'ai construit une courbe de conversion des degrés du micromètre en λ , en mesurant un nombre suffisant de raies connues avec le spectroscopie qui m'a servi dans toutes ces expériences; j'ai pu ainsi

obtenir une autre Carte (*fig. 3*) et dresser le Tableau suivant, qui donnent la position des bandes exprimée en longueurs d'onde.

Numéros.	λ		Largeurs.
1.....	628,5	»	»
2.....	609,5	593,5	16
3.....	577,0	560,0	17
4.....	547,0	544,5	2,5
5.....	535,0	527,0	6,5
6.....	508,5	502,0	6,5
7.....	492,5	491,0	1,5
8.....	484,5	479,0	4,5
9.....	470	468,5	1,5
10.....	464,5	460,0	4,5
11.....	444	»	»

IV. La bande n° 1 est douteuse; ce n'est que dans les expériences où l'ozone a été préparé avec le plus grand soin et traversé sous la

Fig. 3.



plus grande longueur que j'ai réussi à l'observer. Je l'ai vue avec difficulté dans deux observations, et sa position a été notée une fois à 88,5 et l'autre à 89.

La deuxième est, de toutes, la plus visible; elle n'est pas également sombre dans toute sa largeur, elle présente une ombre très forte, s'étalant de 96 à 98, et, à gauche et à droite, une sorte de pénombre qui s'arrête assez nettement aux limites indiquées dans le Tableau.

La troisième bande paraît beaucoup plus sombre dans la région voisine de D; le maximum semble très voisin de 105, et elle va en décroissant jusqu'à 110, où elle est encore assez nette pour qu'il n'y

ait pas de différence bien sensible entre deux pointages, faits à plusieurs jours d'intervalle.

Je n'ai remarqué de variation d'intensité dans l'obscurité de la bande que dans l'observation des deux bandes dont je viens de parler; dans toutes les autres, la teinte semble uniforme, et c'est à peine si les bords se fondent un peu, laissant quelque indécision sur le point exact où elles commencent et où elles finissent.

Quant à la dernière, on juge assez bien où elle commence dans le bleu violacé, mais on ne peut dire où elle finit, pas plus qu'on ne peut à l'œil juger s'il en existe d'autres dans le violet.

V. Pour m'assurer de ce fait, j'ai dû faire de nombreuses photographies, qui me permettent d'affirmer que l'ozone ne donne naissance à aucune bande d'absorption dans toute la région du spectre comprise depuis G jusqu'à H. Les photographies ont été faites à l'aide de la gélatine au bromure. Les plaques que j'employais étaient sensibles aux rayons lumineux un peu avant G, et jusqu'un peu au delà de H; les photographies étaient faites, soit avec la lumière solaire, soit avec la lampe Drummond; dans le premier cas, on obtenait une belle photographie où les raies G, λ , H_1 , H_2 étaient des plus faciles à reconnaître, mais, dans les deux cas, on ne voyait aucune bande.

VI. Tous les essais que j'ai faits pour arriver à résoudre les bandes les plus larges et les plus noires, en raies fines, sont restés sans succès.

L'emploi de deux prismes, pour l'étude de ce spectre, ne semble présenter aucun avantage. C'est bien, en réalité, un spectre de bandes et non un spectre de lignes. Observées avec un spectroscopie très dispersif portant deux prismes à sulfure de carbone, ces bandes s'évalent, perdent de leur netteté. C'est un fait déjà signalé par M. Gernez, dans l'étude qu'il a faite des spectres d'absorption de l'acide hypoazotique et des composés oxygénés du chlore ⁽¹⁾, observés à l'état liquide ou à l'état de dissolution, mais qui ne se présente pas pour ces mêmes corps étudiés à l'état gazeux; dans le cas des vapeurs, en effet, presque toutes les raies sont très fines et apparaissent d'autant plus distinctement que le faisceau lumineux est plus étalé.

(1) GERNEZ, *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 660; 1872.

Ordre d'apparition des bandes.

Brewster le premier, dans son expérience sur la vapeur d'acide hypoazotique, a constaté que les bandes obscures s'étalent de plus en plus, à mesure que la densité du gaz augmente. Le phénomène est des plus nets avec ce gaz; les bandes apparaissent peu à peu, d'abord dans le bleu, puis dans le vert et le violet, et ce n'est que lorsque ces bandes, en s'étalant, ont fini par se réunir, de manière à faire disparaître tous les rayons bleus et violets et presque la totalité du vert, que l'on peut apercevoir d'une façon nette une quantité de raies très fines qui viennent d'apparaître seulement dans le rouge.

Ce fait a depuis été observé par Miller (1), qui a constaté que les lignes augmentaient en nombre et en largeur quand on augmente la profondeur du milieu.

M. Gernez le signale également (2).

J'ai constaté la production d'un phénomène analogue dans le spectre d'absorption de l'ozone. Les bandes n'apparaissent pas au même instant dans toutes les parties du spectre. Leur ordre d'apparition est le même, soit qu'on fasse varier la longueur du tube, soit qu'on augmente par compression la densité du gaz soumis à l'observation.

1° Les bandes 2 et 3 se voient d'abord. L'apparition de la bande 2 précède à peine celle de la bande 3; quoique ayant la même largeur, la bande 2 est un peu plus obscure que l'autre; d'autre part, la bande 3 apparaît dans la région la plus lumineuse du spectre; ces deux bandes, encadrant la raie D, sont toujours celles qu'il faut rechercher dans les expériences comme caractérisant l'ozone.

2° Ensuite viennent successivement les bandes 5, 6 et 8, la première à la limite du jaune et du vert, la seconde dans le vert, la troisième dans le vert bleu.

3° Les bandes 10 et 11 apparaissent en troisième lieu et presque en même temps.

4° Ce n'est que dans les meilleures expériences, avec une longueur

(1) MILLER, *Philosophical Magazine*, t. II, p. 381.

(2) GERNEZ, *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 465 et 660; 1872.

de 4^m,50 d'oxygène très riche en ozone, que l'on voit enfin les bandes 4, 7 et 9; et même dans ces conditions, la bande 1 est difficile à saisir.

Avec le grand tube, dès le début de l'expérience, alors que la pression n'était encore que de 0^m,07 de mercure, on voyait déjà les deux raies caractéristiques formant ombre à gauche et à droite de D; à une pression de 0^m,09, il y avait cinq bandes visibles; à 0^m,12 de pression, les sept bandes larges pouvaient se repérer.

On ne commençait à voir les trois bandes étroites (nos 4, 7 et 9) que pour des pressions voisines de 0^m,50 de mercure, et la bande 1 que tout à fait la fin, la pression étant de 0^m,76.

Le nombre et l'obscurité des bandes visibles va donc certainement en croissant, avec l'épaisseur du milieu traversé ou avec sa densité. Je n'ai constaté, avec le tube de 4^m,50 dans ces limites de pression (de 0^{atm} à 1^{atm}), que de trop faibles différences dans la largeur des bandes pour qu'il y ait intérêt à les signaler; et, d'ailleurs, l'apparence particulière de celles qui sont dues à l'ozone exclut la possibilité de mesures bien précises, analogues à celles que permet l'acide hypoazotique par exemple.

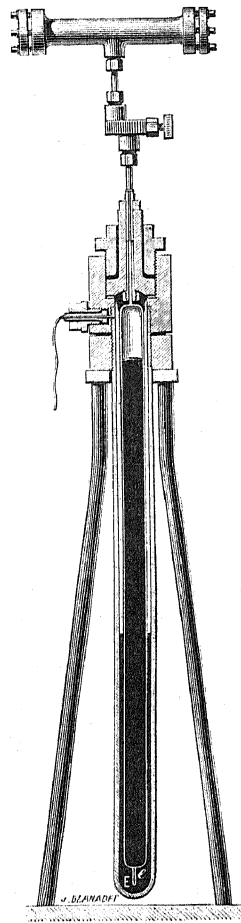
Influence de la pression.

Il m'a paru intéressant de faire des expériences avec un tube d'une faible longueur, mais à des pressions très fortes; elles devaient permettre, en effet, de voir, en même temps qu'une coloration très intense, un spectre d'absorption des plus nets, et sur lequel deux observations restaient à faire pour confirmer les résultats obtenus jusque-là et les établir d'une façon définitive: constater, dans ces conditions nouvelles, l'ordre d'apparition des bandes et leur élargissement, puis essayer à nouveau la résolution des bandes en raies fines.

Je me suis servi, dans ce but, d'un appareil, que j'ai fait construire en vue d'autres expériences encore, et qui m'a permis l'observation du spectre de l'ozone à des pressions différentes, comprises dans des limites beaucoup plus écartées que celles que permet la première expérience. Rien ne prouve *a priori* que l'effet produit par l'augmentation d'épaisseur de la colonne gazeuse ou celui produit par une augmentation de densité

du gaz coloré soit le même; dans le cas où les rayons lumineux traversent une colonne d'un gaz coloré vingt ou quarante fois plus longue, la modification qu'il subit peut être différente de celle qu'on observe si

Fig. 4.



le même rayon traverse un gaz vingt ou quarante fois plus dense; car, dans ce dernier cas, si l'on a affaire, comme cela a lieu dans la circonstance, à un gaz relativement assez facile à liquéfier, ce n'est plus en réalité une matière gazeuse qui détermine la modification de la lumière, mais une véritable vapeur.

L'observation du spectre d'absorption des corps, soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide, contenus dans des tubes cylindriques ou dans des tubes terminés par des surfaces sphériques, comme je l'ai pratiquée quelquefois, présente des inconvénients. Aussi me suis-je proposé de réaliser un appareil permettant cette même observation à travers des surfaces planes, à travers des glaces.

L'appareil a été construit par M. Golaz, avec l'habileté dont ce constructeur a si souvent fait preuve (*fig. 4*).

Le principe en est facile à saisir. On peut, dans cet appareil, considérer trois parties :

En premier lieu, un vaste réservoir tout en verre, formé d'un tube cylindrique à parois peu épaisses; sa longueur était d'environ $0^m, 80$, et son diamètre pouvait varier entre $0^m, 03$ et $0^m, 035$; il était terminé, à chaque extrémité, par un tube de $0^m, 006$ de diamètre extérieur, long de $0^m, 06$.

Cette partie devant être entièrement plongée dans le mercure et dans l'eau, qui transmettent la pression de la pompe hydraulique, il importe peu qu'elle soit ou non résistante, la pression devant y être la même à l'intérieur et à l'extérieur.

En second lieu, le tube d'observation (*fig. 5*). Dans un épais tube cylindrique en acier, on a introduit deux coquilles, A et B, de cuivre rouge, ajustées de façon à y pénétrer à frottement. Ces deux coquilles ont été préalablement rabotées de façon qu'une fois mises en place elles laissent entre elles un tube rectangulaire dans lequel on peut glisser un tube sans soudure, en platine, qui s'y ajuste exactement.

Le cylindre d'acier a $0^m, 20$ de long, $0^m, 03$ de diamètre; le tube intérieur a $0^m, 20$ de long, $0^m, 01$ de haut et $0^m, 005$ de large; c'est donc une cavité de $0^{mc}, 10$, dont les parois sont en platine, par suite inattaquables à la plupart des agents chimiques, et peuvent, grâce à l'acier qui les entoure, résister à plusieurs centaines d'atmosphères.

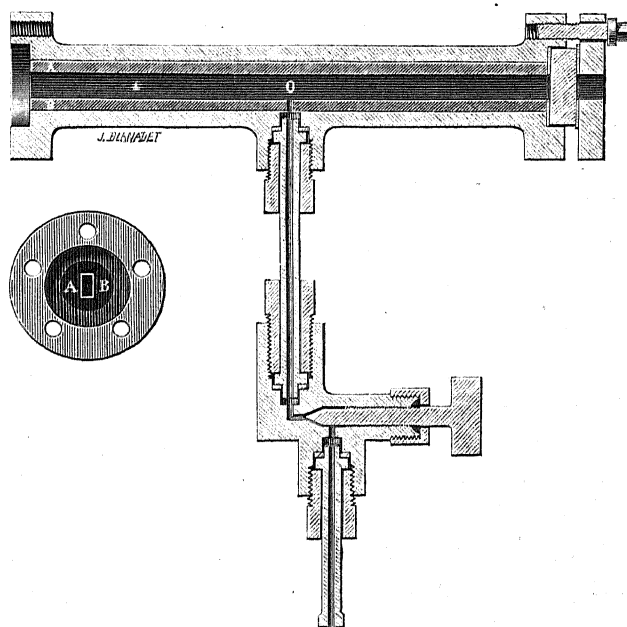
Ce canal est fermé, à ses deux extrémités, par des glaces de $0^m, 006$ d'épaisseur, maintenues, contre l'ouverture bien rodée, par une plaque d'acier, percée d'une ouverture rectangulaire et reliée par cinq vis de pression au corps du tube d'acier, qui présente, à cet effet, un renflement vers chaque extrémité.

Les gaz qui doivent être comprimés dans cet espace y sont introduits

par un trou percé dans la partie centrale du canal, à travers les parois en O.

Enfin, en troisième lieu, le réservoir de verre et le tube d'observation communiquent par un tube capillaire en acier, dont le diamètre extérieur est de $0^m,012$; il porte, dans le voisinage du tube d'observation, un robinet à pointe pouvant résister à de très fortes pressions. La figure montre le système bien connu de raccords employés.

Fig. 5.



La partie inférieure du tube de raccordement est mastiquée à la glu marine dans une douille, à laquelle elle est de plus fixée par deux écrous; elle est percée d'une ouverture de diamètre suffisant pour recevoir l'un des tubes extrêmes du réservoir de verre, qui y est également soudé à la glu marine.

Le maniement de l'appareil est facile à saisir. En E, on soude un robinet à trois voies, dont l'une conduit à la machine pneumatique, l'autre communique par une soudure à un appareil de M. Berthelot. Le vide fait, on laisse rentrer peu à peu l'oxygène ozonisé. L'appareil

plein, on le sépare en e , on le renverse sur un bloc de grande dimension plein de mercure, et l'opération se continue comme avec un tube ordinaire de M. Cailletet.

L'observation de l'ozone dans ces conditions permet de voir apparaître à la fois la couleur bleue et les deux bandes voisines de D à une pression de 5^{atm} .

L'ordre d'apparition, à mesure que la pression croît, est le même que celui déjà signalé. Des mesures micrométriques faites à 25^{atm} donnent, pour les bandes, le même aspect, la même position et la même largeur que celles observées avec le tube de $4^{\text{m}}, 50$ plein à la pression atmosphérique. Or l'observation dans un tube de $0^{\text{m}}, 20$ de long à 25^{atm} doit correspondre à celle faite dans un tube de 5^{m} si l'augmentation de longueur de la couche gazeuse et son augmentation de densité produisent le même effet sur le rayon lumineux.

J'ai poursuivi l'observation jusqu'à 45^{atm} , ce qui équivaut à l'observation dans un tube de 9^{m} . La couleur avait notablement augmenté, les bandes étaient sensiblement plus sombres; la moyenne des mesures leur donnait à peu près la même largeur; je n'ai pas pu en observer de nouvelles, pas plus que je n'ai pu les résoudre en raies fines. La bande n° 1 a pu être notée à 89. La fermeture du robinet, empêchant l'absorption de l'ozone par le mercure et sa destruction, puisqu'il n'est plus en contact qu'avec du platine et du verre (et aussi avec de l'acier, mais dans la très courte partie qui sépare le tube d'observation du robinet), m'a permis de conserver l'ozone à cette pression pendant un temps suffisant pour faire toutes ces observations avec le soin désirable.

Influence de la température.

1° SUR LA COULEUR.

Nous avons constaté, M. Hautefeuille et moi, qu'un abaissement de température déterminait pour l'ozone, à l'inverse de ce qui arrive pour l'acide hypoazotique, une augmentation dans l'intensité de coloration. Ce fait était assez net pour donner lieu aux expériences suivantes :

Première expérience. — L'ozone étant comprimé à la température ordinaire, à 80^{atm} par exemple, dans le tube capillaire de l'appareil

Cailletet, la couleur bleue du gaz qui paraissait alors douteuse devenait très nette si, tout en maintenant la pression constante, on abaissait la température de l'ozone à -23° , en plongeant la partie supérieure du tube dans du chlorure de méthyle; à -88° la coloration était encore plus intense.

Deuxième expérience. — Un tube de 1^m de long étant rempli d'oxygène aussi riche que possible en ozone, on observait une feuille de papier blanc placée à l'ouverture opposée à celle où l'on mettait l'œil. C'est à peine si cette feuille paraissait colorée; on répandait alors, à l'aide d'un siphon, du chlorure de méthyle sur le tube enveloppé de papier ou de linge, et l'on voyait de suite la coloration apparaître. La variation de température était assez brusque dans cette expérience, et l'on peut estimer à -50° la température obtenue momentanément par cette évaporation rapide sous l'action du vent, l'appareil étant placé en plein air dans une cour.

2° SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION.

Première expérience. — De ces deux expériences, la première ne se prêtait pas facilement aux observations spectroscopiques; la deuxième permettait, au contraire, très bien la recherche des bandes aux deux températures si différentes auxquelles se trouvait soumis le gaz à quelques moments d'intervalle.

Avec un tube aussi court que celui que j'employais (1^m), et en préparant et maintenant le gaz à la température ambiante, c'est avec difficulté qu'on observait les deux bandes qui encadrent la raie D, et l'on ne pouvait voir aucune des autres; quand, au contraire, le tube était refroidi, par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle, les bandes 2 et 3 devenaient plus faciles à observer et l'on apercevait les bandes qui se trouvent dans le vert (5, 6 et 8).

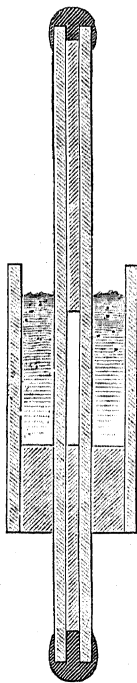
Ainsi les bandes d'absorption semblent suivre la même marche que la coloration; toutes les causes qui augmentent la coloration du gaz, augmentation de longueur, accroissement de pression, abaissement de température, augmentent aussi le pouvoir d'absorption du gaz et, par suite, le nombre et l'intensité des bandes qui en résultent.

Deuxième expérience. — J'ai tenu à multiplier les observations de ce

spectre dans les conditions les plus variées. J'ai construit un appareil qui m'a permis d'observer l'ozone préparé à -23° , et maintenu à cette température. On pouvait songer à deux procédés : l'un consistant à faire passer les gaz dans un appareil de M. Berthelot, où l'eau acidulée serait remplacée par le chlorure de méthyle, et communiquant, par un tube aussi court que possible, avec un tube d'observation maintenu également à la même température; l'autre permettant dans le même tube la préparation et l'observation du gaz; c'est à ce deuxième procédé que je me suis de préférence arrêté.

Des lames de verre (*fig. 6*) étaient disposées de façon à laisser entre

Fig. 6.



elles un canal long de $0^m,70$, large de $0^m,002$ et haut de $0^m,02$. Les deux lames qui fermaient les parois latérales de ce canal étaient en verre mince de $0^m,001$ d'épaisseur. Dans chacune des ouvertures extrêmes de ce canal pénétrait un tube de $0^m,001$ de diamètre extérieur destiné à l'introduction ou à la sortie des gaz; et sur chaque ouverture

était mastiquée une lame de verre fermant ainsi le tube prismatique à ses deux extrémités. Une couche de mastic coulée sur la tranche de l'appareil réunissait les lames de verre, et faisait du canal un espace hermétiquement clos, ne communiquant avec l'extérieur que par les deux petits tubes soudés aux extrémités.

D'autres lames de verre étaient disposées à gauche et à droite du canal, et formaient des auges ouvertes dans lesquelles on devait placer le chlorure de méthyle destiné à servir à la fois de conducteur et de réfrigérant. Des vis de pression en bois maintenaient à la fois ces deux cuves pressées contre les parois du canal.

L'oxygène pur et sec, destiné à l'expérience, traversait d'abord un appareil ordinaire à effluves où la préparation se commençait; puis les gaz étaient introduits par l'un des tubes capillaires dans le canal où devait s'achever la transformation en ozone, et où devait se faire l'observation des bandes d'absorption.

Un bec de gaz papillon était placé à l'une des ouvertures, le spectroscope à l'autre.

Quand l'air était chassé de l'appareil, en y faisant assez longtemps passer l'oxygène contenant 4 à 5 pour 100 d'ozone, on remplissait les deux auges latérales de chlorure de méthyle; dans chacune plongeait un long fil de platine communiquant à l'un des pôles d'une forte bobine de Ruhmkorff. L'effluve traversait alors le canal, et l'on voyait facilement l'échange électrique se faire sous forme d'une très belle pluie de feu, et assez régulièrement dans tout l'espace occupé par le gaz.

L'oxygène achevait ainsi de s'enrichir en ozone dans le tube même d'observation et à la température de -23° . Le spectroscope permettait l'observation des raies principales. J'avais disposé à côté de celui-là un deuxième appareil formé d'un tube de 2^m, rempli d'ozone préparé dans un appareil de M. Berthelot à la température ordinaire. L'observation du phénomène ne semblait pas présenter de différence bien marquée dans les deux expériences, et s'il y en avait une, elle était plutôt en faveur de l'observation faite à basse température, dans le tube de 0^m, 70.

Or, d'après les expériences faites avec M. Hautefeuille, la proportion d'ozone obtenue à -23° est à peu près double de celle qu'on peut se

procurer à $+ 20^{\circ}$. Le phénomène observé dans le tube de $0^{\text{m}},70$ devait donc être au plus comparable à celui obtenu avec un tube de $1^{\text{m}},50$.

Cette expérience est donc bien d'accord avec celle que j'ai décrite précédemment, et tend encore à prouver que, si l'abaissement de température augmente la coloration du gaz, il rend aussi plus nettes les bandes d'absorption. Cette série d'expériences permet de prévoir combien de difficultés on rencontrerait, de combien de conditions il faudrait tenir compte, si l'on voulait juger de la teneur en ozone d'un mélange gazeux, soit à l'aide de la coloration, soit à l'aide des bandes d'absorption.

Spectre d'absorption de l'ozone liquide.

La coloration et le spectre d'absorption se produisent donc avec l'ozone gazeux, observé à des pressions et à des températures très différentes; nous savons, d'autre part, que l'ozone conserve sa couleur, lorsqu'il a passé à l'état liquide.

Produit-il encore, sous cet état, un spectre d'absorption, et ce spectre est-il identique à celui que donne le gaz éloigné de son point de liquéfaction?

La disposition à employer pour résoudre cette question s'imposait: j'ai reproduit l'expérience qui m'avait permis d'observer, avec M. P. Hautefeuille, l'acide carbonique liquide, coloré en bleu par la présence de l'ozone. Cependant, au lieu d'opérer avec un mélange contenant volumes égaux d'acide carbonique et d'oxygène ozonisé, je n'ai introduit dans le réservoir de l'appareil de M. Cailletet qu'un volume d'acide carbonique pour deux volumes d'oxygène. L'oxygène ozonisé était préparé avec toutes les précautions déjà indiquées, à la température de $- 23^{\circ}$, et les gaz étaient comprimés, par du mercure à 0° , à 450^{atm} dans le tube capillaire non refroidi.

La lumière Drummond envoyait un faisceau lumineux sur le tube dans la région voisine du ménisque du mercure. Ce tube était enveloppé dans une feuille de papier noir collée à sa surface, et présentant deux fentes opposées de $0^{\text{m}},001$ de largeur, par lesquelles passait la lumière, qui, de l'autre côté, tombait sur la fente du spectroscopie.

Cette disposition avait pour but de ne recevoir dans le spectroscopie que les rayons ayant traversé le liquide.

J'ai pu observer ainsi le spectre de l'ozone liquéfié et constater son analogie avec celui du gaz. La faible coloration du liquide ne m'a pas permis d'apercevoir d'autres raies que les deux raies caractéristiques voisines de D, ce à quoi on devait s'attendre; la coloration du liquide était, en effet, celle qu'on aurait observée avec un tube de 1^m à 1^m,50 plein d'oxygène ozonisé, préparé à la température ordinaire; or, dans ces conditions, on ne voit dans le spectroscopie que les deux raies voisines de D.

DEUXIÈME PARTIE.

OBSERVATIONS CRITIQUES SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION DE L'OZONE.

Dans toutes les expériences dont j'ai parlé jusqu'ici, les précautions prises pour éviter la présence de l'azote mélangé à l'oxygène sur lequel on opère ont été minutieuses, comme on a pu le voir par la description que j'ai donnée du mode d'expérience, qui m'a servi à l'étude des bandes d'absorption produites par l'ozone; c'est que, en effet, il importait d'éviter la production de composés oxygénés de l'azote qui auraient pu avoir une couleur propre, ou donner naissance à un spectre d'absorption.

Nous avons tout d'abord, M. Hautefeuille et moi, démontré directement, par quelques expériences, que la couleur bleue du gaz était bien due à l'ozone ⁽¹⁾, et on démontre également, par les mêmes expériences, que le spectre d'absorption décrit est bien caractéristique de la présence de ce corps.

(1) P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 80; 1881.

Les composés oxygénés de l'azote, portés à la température du rouge sombre, se décomposent en donnant naissance à de l'acide hypoazotique, gaz facile à reconnaître, tant à cause de sa couleur qu'à cause des bandes que présente, observé au spectroscopie, un rayon de lumière qui a traversé ce gaz.

L'ozone, au contraire, se décompose lentement à la température ordinaire ou rapidement à température élevée, en régénérant l'oxygène qui a servi à le préparer.

Il résulte de ces faits que l'élévation à la température du rouge sombre des gaz étudiés permettra de décider si la couleur et les bandes d'absorption sont dues à un composé de l'azote ou à l'ozone. Dans le premier cas, n'y eût-il que des traces d'acide hypoazotique formées, le spectroscopie permettra d'observer le spectre de ce corps; dans le deuxième cas, la couleur et les bandes devront disparaître à la fois.

Décomposition de l'ozone.

L'expérience qui doit décider est facile à faire; on remplit un tube, de petit diamètre et de 2^m de long, d'oxygène pur et bien sec, auquel on a fait traverser lentement l'appareil de M. Berthelot. Ce tube est fermé à chaque extrémité par des glaces, et présente à chaque bout une petite ouverture capillaire. L'une sert à l'entrée du gaz, l'autre à sa sortie. Quand on juge que le tube est plein, ces deux ouvertures sont fermées au chalumeau.

On peut alors observer la décomposition lente de l'ozone, à la température ordinaire; sa couleur diminue peu à peu, en même temps les bandes d'absorption deviennent plus difficiles à saisir; enfin, au bout de plusieurs jours, une feuille de papier, placée à une des extrémités et observée de l'autre, ne paraît plus colorée, et le spectre est devenu continu.

On peut suivre cette même décomposition, déterminée plus rapidement, en portant successivement toutes les parties du tube au rouge sombre. Le tube doit être, dans ce cas, en verre de Bohême; le résultat observé est le même.

Après l'une quelconque de ces deux expériences, à l'ouverture du tube, on constate la disparition totale de l'odeur de l'ozone et une légère

augmentation de pression. On peut encore interposer, entre l'appareil à effluves et l'orifice du long tube d'observation, un tube étroit en verre de Bohême, porter ce tube en un point au rouge et faire passer le courant gazeux; on détruit ainsi la totalité de l'ozone formé, immédiatement après sa sortie de l'ozoniseur et avant son introduction dans le tube; à aucun moment, on ne peut y constater l'odeur ou la couleur du gaz; on ne peut non plus retrouver son spectre. De toutes ces expériences, il résulte que le gaz coloré en bleu qui donne le spectre décrit est un gaz décomposable à la température ordinaire lentement, ou au rouge rapidement, et décomposable sans donner d'acide hypoazotique, puisque, à aucun moment, le spectre n'est traversé par les raies caractéristiques de ce gaz. Ce n'est donc pas un composé oxygéné de l'azote, et ces deux propriétés appartiennent bien à l'ozone.

Décomposition de l'ozone en présence de l'azote.

Les mêmes phénomènes s'observent, d'ailleurs, quand la décomposition de l'ozone a lieu en présence de l'azote.

Schœnbein croyait que l'ozone pouvait se combiner, sans l'intervention de l'électricité, à l'azote pour donner de l'acide hypoazotique, et c'est ainsi qu'il expliquait la formation des nitrates; s'il était besoin, après les travaux de M. Berthelot, de démontrer que cette explication était inadmissible, nous pouvions facilement en trouver dans nos expériences une nouvelle preuve. Si, en effet, on détruit par la chaleur l'ozone en présence de l'azote, soit qu'on observe le phénomène en vase clos, soit qu'on emploie un courant gazeux, le résultat est le même que celui obtenu dans les expériences précédentes avec l'ozone en présence de l'oxygène pur; on peut également conserver à la température ordinaire le mélange des deux gaz; l'ozone se détruit à la longue en présence de l'azote sans se combiner aucunement à lui. On ne voit, en effet, pas traces de bandes de l'acide hypoazotique, même si l'on chauffe les gaz une fois la décomposition terminée.

Ainsi donc, rien n'est changé au résultat, à cette condition que l'azote n'ait pas été soumis en présence de l'oxygène à l'action de l'électricité.

Phénomènes qui peuvent résulter de la présence de l'azote dans l'oxygène soumis à l'effluve électrique.

Il est une nouvelle vérification que nous n'avons pas manqué de faire, et qui consiste à reproduire toutes ces expériences en introduisant à dessein quelques bulles d'azote dans l'oxygène soumis à l'effluve.

Si le résultat est le même, c'est-à-dire si l'on obtient le même spectre, l'expérience ne prouvera rien, l'incertitude subsistera; on pourra douter d'avoir dans le premier cas opéré avec de l'oxygène bien exempt d'azote, et attribuer à un composé oxygéné de ce gaz la production simultanée d'une coloration bleue et de bandes d'absorption; mais si, au contraire, on observe dans ce deuxième cas des phénomènes nouveaux, si un spectre différent vient se superposer à celui déjà observé, et cela par le seul fait de l'introduction d'azote dans les gaz soumis à l'effluve, on aura ainsi démontré que, dans les premières observations, c'était bien sur de l'oxygène privé d'azote, par conséquent sur l'ozone, que l'on avait opéré.

Or c'est précisément cette deuxième hypothèse qui se réalise; l'introduction d'azote dans l'oxygène donne naissance à un phénomène tout nouveau.

PREMIER CAS. — *Acide pernitrique.*

Si nous lançons dans l'appareil à effluves un mélange d'oxygène et d'azote, nous produisons avec l'ozone, caractérisé encore dans ces circonstances par sa couleur et par son spectre, un composé d'oxygène et d'azote qui présente un spectre d'absorption tout spécial.

Il y a donc une différence bien facile à saisir entre les résultats obtenus avec l'oxygène pur et ceux que donne l'oxygène mélangé même à de faibles proportions d'azote. L'observation de ce spectre nouveau, toutes les fois qu'on n'opère pas sur de l'oxygène bien exempt d'azote, m'a conduit à exagérer encore les précautions employées dans la préparation de l'oxygène et dans la purification des appareils destinés à l'observation du spectre de l'ozone.

L'observation de ce nouveau spectre nous a déterminés à faire une

série d'expériences dont la conclusion nécessaire a été l'existence d'un composé nouveau d'oxygène et d'azote plus oxygéné que l'acide azotique, et pour lequel nous avons, M. Hautefeuille et moi, proposé le nom d'*acide pernitrique* ⁽¹⁾.

Les propriétés que nous avons trouvées à ce corps nous ont permis de préciser les conditions de sa formation; j'ai pu alors préparer ce composé dans le but d'étudier et de décrire complètement son spectre d'absorption.

Nous ne savons pas encore préparer l'acide pernitrique seul, en l'absence de l'ozone; et de ce fait résulte, dans le spectroscope, la superposition sur le même spectre des bandes de l'ozone et des bandes du composé de l'azote. Heureusement, l'intensité des bandes est bien plus grande pour l'acide pernitrique, et leur caractère bien nettement tranché. Des traces de ce corps suffisent pour qu'on aperçoive deux raies entre A et D, dans une région où l'ozone ne présente pas de bandes; de plus, ce sont des raies fines et noires, au lieu de ces bandes larges et grises, à contours peu nets, qui caractérisent l'ozone. C'est grâce à ces différences essentielles que nous avons pu distinguer de suite les deux spectres malgré leur superposition.

Je m'écarterais de mon sujet en rapportant ici les résultats intéressants que nous avons été conduits à observer en poursuivant l'étude des propriétés de ce nouvel acide ⁽²⁾. Le fait que je voulais prouver est suffisamment établi. La présence de l'azote dans l'oxygène que l'on a soumis à l'effluve pour le transformer en ozone se manifeste par l'apparition de bandes nouvelles dans le spectre. Dans cette expérience, on observe encore la couleur bleue et les bandes d'absorption dues à l'ozone, mais en même temps un autre spectre superposé au premier; de plus, quand on vient à détruire par la chaleur les gaz soumis à l'expérience, ou quand on observe les produits de leur décomposition spontanée, les résultats sont tout différents de ceux observés avec l'ozone pur.

La décomposition est lente à la température ordinaire; suivie au spectroscope, elle présente une particularité très importante. On con-

(1) P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 82, 1881.

(2) P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 134; 1881.

state une période de vingt-quatre à quarante-huit heures pendant laquelle les bandes de l'acide pernitrique ont totalement disparu, sans qu'il y ait trace d'acide hypoazotique; puis l'acide hypoazotique apparaît lentement et la décomposition paraît terminée au bout de quelques jours. Il y a donc passage par un produit de décomposition intermédiaire et non décomposition directe avec production d'acide hypoazotique; de plus, le composé intermédiaire se détruit spontanément sous l'influence de la lumière en donnant de l'acide hypoazotique. Tous ces faits portent à conclure que c'est de l'acide azotique anhydre qui a tout d'abord pris naissance.

Le mélange se décompose rapidement au rouge, les bandes de l'ozone et les bandes nouvelles sont rapidement remplacées par les bandes qui caractérisent l'acide hypoazotique, soit qu'on opère en vase clos soit qu'on opère sur un courant gazeux.

En résumé, on observe, dans le cas où l'on a introduit de l'azote dans l'oxygène, tous les phénomènes que l'on pouvait désirer pour différencier le plus nettement possible les deux gaz : ozone et composé oxygéné de l'azote.

Il devenait nécessaire, après ces observations, de faire une étude comparative des spectres de l'ozone et de l'acide pernitrique qui permette, dans tous les cas où l'on aura préparé l'ozone, de savoir si l'on a opéré avec de l'oxygène exempt d'azote, et qui, dans tous les cas, ne laisse place à aucune erreur possible sur la provenance des bandes observées dans le spectre.

DEUXIÈME CAS. — *Acide hypoazotique.*

Mais les choses sont encore plus compliquées que je ne les ai montrées jusqu'ici; les faits que je viens d'indiquer ne sont pas les seuls que l'on puisse observer en préparant l'ozone avec l'oxygène contenant de l'azote, avec l'air, par exemple. M. Berthelot a démontré que, par l'emploi des plus fortes tensions électriques que l'on puisse réaliser avec les appareils de Ruhmkorff, on peut arriver à déterminer une combinaison tout autre de l'azote et de l'oxygène. Dans ce cas, en effet, ce ne sera plus l'acide pernitrique qui se produira; ce corps n'est pas stable à la haute température que détermine dans les gaz le passage de l'effluve provenant de l'électricité à forte tension; il sera décomposé,

et c'est le produit de sa décomposition par la chaleur, l'acide hypoazotique, qui apparaîtra seul. Les fortes tensions sont encore très propres à la production de l'ozone; on devra donc trouver, dans le spectre d'absorption du mélange gazeux, observé dans les mêmes conditions que j'ai déjà décrites, à la fois les bandes de l'ozone et les bandes de l'acide hypoazotique.

Le spectre de l'acide hypoazotique est assez connu pour que je n'aie pas besoin d'insister longuement. Ici, d'ailleurs encore, les bandes qui caractérisent l'ozone et l'acide hypoazotique ont un caractère tout différent, et il suffit de suivre la naissance de ces bandes dans le spectre pour savoir si l'on a produit l'ozone seul ou le mélange des deux gaz. En effet, tandis que pour l'ozone les bandes qui prennent tout d'abord naissance sont les deux caractéristiques qui entourent la raie D, pour l'acide hypoazotique, les premières bandes visibles se trouvent dans le bleu et le violet.

De tous ces faits, il résulte qu'on peut certainement avoir à observer, en même que l'ozone, l'acide pernitrique et l'acide hypoazotique; l'acide azotique anhydre se trouve aussi dans certaines circonstances mélangé à ce gaz. L'étude du spectre de l'acide pernitrique était indispensable à faire; je devais rechercher également si l'acide azotique anhydre donnait naissance à un spectre. Tous les autres composés oxygénés de l'azote pouvaient se trouver mélangés à ceux-là, ou d'une façon constante ou momentanément à la sortie de l'appareil à effluves, soit comme produits de décomposition, soit comme produits intermédiaires de réaction.

L'étude spectroscopique de tous ces composés présente en elle-même quelque intérêt; c'était un complément nécessaire à l'étude des spectres de l'ozone et de l'acide pernitrique, qui devait permettre de terminer l'étude de l'influence de l'azote sur la préparation de l'ozone.

Acide pernitrique.

Appareil et expérience.

La disposition employée pour l'étude du spectre de ce corps rap-
pelait celle dont je m'étais servi pour l'ozone, mais considérablement

simplifiée. Il n'y avait plus ici aucune précaution à prendre pour débarrasser les appareils de l'air qu'ils renfermaient. Les dimensions de ces appareils pouvaient être fortement réduites, les bandes étaient en effet visibles facilement avec une épaisseur de gaz ne dépassant pas 0^m, 10, et devenaient très noires et plus larges avec un tube de 1^m de longueur, reproduisant le même phénomène signalé pour l'acide hypoazotique et que j'avais observé avec l'ozone.

Le mélange d'oxygène et d'azote était fait à l'avance, dans un appareil à déplacement, par une dissolution de soude. J'employais, de préférence, un mélange contenant 1^{vol} d'azote pour 3^{vol} à 4^{vol} d'oxygène, mélange qui avait paru le plus favorable à une grande production d'acide pernitrique. Le réservoir à gaz était muni d'un robinet et communiquait, par un tube de caoutchouc, avec un tube à cinq boules de M. Alvergniat contenant de l'acide sulfurique bien pur; cet appareil était soudé à un tube contenant des fragments aussi petits que possible de potasse fondue, maintenus entre deux tampons d'amiante. L'autre extrémité de ce dernier tube était soudée à l'appareil de M. Berthelot, qui communiquait, lui aussi, sans l'intermédiaire de bouchons ni de caoutchoucs, à l'ouverture pratiquée à l'une des extrémités d'un tube de 2^m, fermé, à ses deux extrémités rodées, par des glaces. Une précaution indispensable consiste à souder à l'ouverture située à l'autre extrémité du tube d'observation, ouverture par laquelle doivent sortir les gaz, un tube à potasse, destiné à empêcher l'air humide de rentrer dans l'appareil, quand on cesse d'y faire passer un courant gazeux.

Il faut respecter scrupuleusement tous ces détails d'expérience, sans lesquels toute observation devient impossible; nous avons reconnu, en effet, que des traces d'humidité suffisent pour arrêter la production de l'acide pernitrique. Si les gaz ou les appareils sont incomplètement desséchés, il devient impossible d'observer autre chose que les bandes de l'ozone.

Le spectroscopie étant placé à l'une des extrémités du tube, on plaçait à l'autre ou la lampe Drummond, ou simplement la flamme d'un papillon, ou une lampe à gaz.

Résultats.

La Carte des bandes d'absorption de ce corps a été dressée avec le même spectroscopie qui avait déjà servi à établir celle de l'ozone. La

Fig. 7.

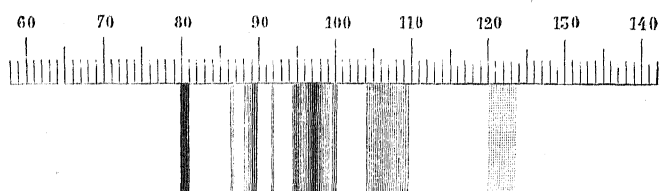
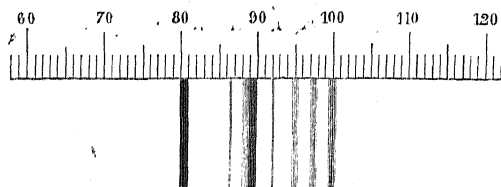


fig. 7 montre les bandes de l'acide pernitrique et celles de l'ozone superposées sur le même spectre telles qu'on les observe. La fig. 8

Fig. 8.



représente la partie de ce spectre qui est due à l'acide pernitrique. Les mesures micrométriques ont donné le Tableau suivant :

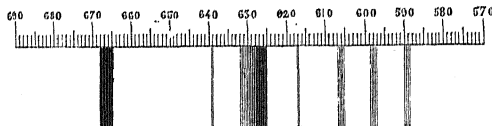
Numéros.	λ		Largeurs.
1.....	80	81	»
2.....	86,5	»	»
3.....	88	89,25	1,25
4.....	89,25	90	0,75
5.....	92	»	»
6.....	95	»	»
7.....	97,5	»	»
8.....	99,5	100,5	1

La position de ces bandes sur une Carte graduée (*fig. 9*) en longueurs d'ondes serait la suivante :

Numéros.	λ		Largeurs.
1.....	668	665	3
2.....	639	»	»
3.....	632	628	6
4.....	628	625	3
5.....	617	»	»
6.....	606	»	»
7.....	598	»	»
8.....	590	588,5	1,5

Les bandes 1 et 4 sont les plus nettes et les plus noires, ce sont les deux caractéristiques de l'acide pernitrique, on peut les retrouver en observant sous une épaisseur de $0^m,10$ seulement les gaz soumis à l'effluve, gaz dans lesquels la transformation en acide pernitrique est loin d'être totale.

Fig. 9.



La bande 3 est grise et ne semble pas séparée de la quatrième; elle n'est visible que quand la colonne gazeuse est plus longue.

Les bandes 6 et 7 sont superposées à la bande 2 de l'ozone, aussi leurs contours sont-ils mal définis; je n'ai noté que leur milieu; elles apparaissent en même temps que la bande 8, qui couvre exactement les deux raies D.

Les bandes 2 et 5 sont extrêmement fines et ne sont visibles qu'avec le tube de 2^m .

Acide azotique anhydre.

Quand on prépare, par la méthode de M. Weber et de M. Berthelot, l'acide azotique anhydre, l'observation spectroscopique des gaz qui remplissent la cornue de 1^{lit} où se fait la préparation permet d'af-

firmer qu'il n'y a, dans le spectre, aucune bande obscure que l'on ne doive attribuer à l'acide hypoazotique.

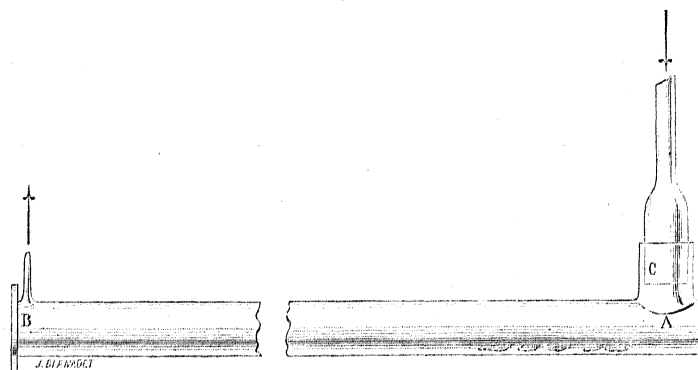
Cette observation est importante, parce qu'elle conduit à conclure, en premier lieu, que le spectre observé quand un mélange d'oxygène et d'azote a traversé l'appareil à effluves n'est pas dû à l'acide azotique anhydre; en deuxième lieu, que le gaz observable, lors de la décomposition de l'acide pernitrique, après la disparition de ce corps et avant l'apparition de l'acide hypoazotique, est bien probablement l'acide azotique anhydre.

L'acide pernitrique nous donne un exemple de décomposition lente, comparable à ces réactions limitées, non instantanées, signalées par M. Berthelot. Il y a, en quelque sorte, des échelons dans la décomposition.

Le gaz observé dans un tube de 2^m présente d'abord le spectre de l'acide pernitrique, mais, avant que l'on puisse constater l'apparition du produit ultime de la décomposition, l'acide hypoazotique, il s'écoule un temps notable où le spectre n'est traversé par aucune raie.

L'acide azotique anhydre présente ce caractère d'une décomposition lente, et aussi ce caractère spectroscopique, puisqu'il ne donne aucune bande, même quand le rayon lumineux a traversé un tube de plus de 2^m plein de la vapeur de ce corps.

Fig. 10.



Le tube (*fig. 10*) où j'ai fait l'observation ne différait des autres que parce qu'il présentait à une extrémité Λ un large tube soudé latéralement

en C, dans lequel entrait un tube usé à l'émeri, par lequel on faisait constamment passer un courant d'air bien sec. Les cristaux d'acide, préparés et séchés rapidement dans un courant d'air, étaient introduits par la tubulure latérale dans le tube d'expérience; le courant d'air, rapide d'abord, pour chasser l'acide hypoazotique inévitable au début, était ensuite ralenti et entraînait dans tout le tube la vapeur à étudier. Les cristaux étaient, au commencement, jaunis par l'acide hypoazotique, mais, quand la plus grande partie en avait passé à l'état de vapeur, ils étaient devenus parfaitement blancs; le tube alors ne renfermait plus que des traces d'acide hypoazotique qui déterminaient des raies dans le spectre, mais pas assez nombreuses pour qu'il n'ait été possible de remarquer les bandes nouvelles, s'il s'en était présenté.

L'acide azotique anhydre observé dans ces circonstances ne donne pas naissance à un spectre d'absorption.

Acide azoteux.

Conditions de l'observation.

Il est certainement impossible d'admettre que l'acide azoteux puisse exister en présence de l'ozone comme produit définitif de réaction, mais ce composé peut exister mélangé à l'ozone d'une façon passagère; la recherche d'un spectre d'absorption dû à ce corps, s'il en produit un, pouvait donc avoir un certain intérêt au point de vue de l'étude de la production de l'ozone et de l'acide pernitrique; d'ailleurs l'histoire de ce corps est encore assez peu avancée pour que toute observation soit intéressante à faire; aussi n'ai-je pas hésité à faire avec l'acide azoteux quelques expériences de spectroscopie.

Ce corps a pu être isolé à l'état liquide et conservé pendant quelque temps sous forme d'un liquide bleu foncé; mais on n'a pu se procurer l'acide azoteux à l'état de vapeur ou à l'état gazeux d'une façon permanente; on n'a guère disposé de ce gaz que mélangé aux produits de sa décomposition et aux gaz qui servaient à le former : bioxyde d'azote, acide hypoazotique et oxygène. Aussi l'observation spectroscopique de la vapeur qui surmonte l'acide azoteux anhydre liquide peut-elle con-

duire à attribuer à l'acide azoteux le spectre de l'acide hypoazotique; c'est ce qu'a fait Brewster.

Luck⁽¹⁾, qui a repris l'étude de cette question, dit qu'on peut interpréter cette observation de trois façons différentes : ou en attribuant la production du phénomène à l'acide azoteux, et admettant que l'acide hypoazotique gazeux est un mélange des acides azotique et azoteux, ou en attribuant la production du phénomène à l'acide hypoazotique, la vapeur d'acide azoteux ne pouvant exister et l'acide azoteux en vapeur étant alors un mélange d'acide hypoazotique et de bioxyde d'azote; ou en admettant enfin que les vapeurs des deux corps acide azoteux et acide hypoazotique produisent le même effet sur un rayon lumineux. Il semble difficile d'admettre que deux corps parfaitement différents puissent donner le même spectre d'absorption; de ces deux vapeurs, l'une provient d'un liquide jaune, l'autre d'un liquide bleu; la première est fortement colorée, tandis qu'on n'a jamais démontré que l'autre le fût. Nous écartons donc cette dernière solution.

La question méritait évidemment d'être étudiée de près pour faire un choix entre les deux premières hypothèses.

Un passage du livre de M. Berthelot m'a semblé indiquer la marche à suivre pour arriver presque sûrement à une solution, et permettre de savoir si l'acide azoteux sous une faible épaisseur est coloré et présente un spectre d'absorption, comme cela a lieu pour l'acide hypoazotique.

« Les réactions⁽²⁾ limitées ne sont pas d'habitude instantanées, dit M. Berthelot. Ainsi l'acide azoteux et l'oxygène ne s'unissent pas subitement de façon à former tout d'abord les systèmes en équilibre qui se manifestent au bout de quelques instants, lesquels renferment à la fois les trois gaz : bioxyde d'azote, gaz acide azoteux, gaz acide hypoazotique. Ce qui le prouve, c'est que l'oxygène et le bioxyde d'azote, mêlés à froid en proportions quelconques et agités dans l'instant même de leur mélange avec une solution alcaline concentrée, fournissent un azotite exempt d'azotate : ce résultat prouve que l'acide azoteux seul

(1) LUCK, *Ueber das Verhalten dampfförmigen salpetrigen Säure und Untersalpetersäure gegen durchfallendes Licht* (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 406; 1869).

(2) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 92.

avait pris naissance à l'exclusion du gaz hypoazotique. » Il est donc possible, d'après cela, d'avoir de l'acide azoteux gazeux en l'absence de l'acide hypoazotique dont on lui attribue la couleur et le spectre; il est donc possible aussi de savoir s'il a une couleur et un spectre qui lui soient propres. Voyons quelles sont les précautions à prendre pour faire une semblable observation. Elles nous sont indiquées dans la suite de la même citation : « Mais un tel état de choses ne dure qu'un moment. Pour peu que la réaction ait lieu sans qu'on absorbe à mesure l'acide azoteux, l'acide hypoazotique apparaît bientôt, et l'analyse indique alors, dans tous les cas où l'oxygène fait défaut, un mélange de ces trois gaz : AzO^2 , AzO^3 , AzO^4 . Il en est ainsi quel que soit l'excès relatif du bioxyde d'azote, c'est-à-dire que l'acide azoteux ne saurait subsister quelque temps sous la forme gazeuse à l'état pur, et autrement qu'en présence des produits de sa décomposition. C'est ce mélange complexe et variable avec les circonstances qui constitue le corps appelé *vapeur nitreuse*. Mais si l'on opère, au contraire, en présence d'un excès d'oxygène, il est clair qu'au bout de quelque temps il subsistera seulement du gaz hypoazotique. Tous ces effets sont extrêmement remarquables; mais ils se succèdent trop rapidement pour qu'on puisse faire autre chose que les constater sans les soumettre à des mesures quantitatives. »

Les conditions dans lesquelles on pourra observer l'acide azoteux gazeux sont donc parfaitement définies dans ce passage; il est clair qu'en faisant passer dans un tube froid un courant d'oxygène et de bioxyde d'azote, refroidis à l'avance, on pourra, en réglant la rapidité du courant du mélange gazeux d'après la longueur du tube d'observation, arriver à n'avoir dans ce tube que de l'acide azoteux. Il suffira, si la réaction se produit plus complètement, avec formation d'acide hypoazotique, d'augmenter la rapidité du courant pour entraîner ce gaz de façon qu'il ne commence à se produire qu'à la sortie du tube d'observation.

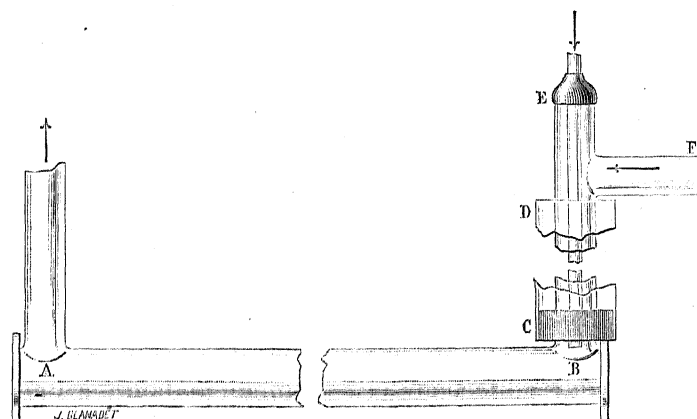
Expérience.

L'appareil destiné à réaliser ces diverses conditions était disposé de la façon suivante (*fig. 11*):

Un tube AB de 0^m,20 de longueur, de 0^m,02 de diamètre, fermé à

ses deux extrémités par des glaces mastiquées, était placé horizontalement dans une cuve en fer-blanc qui pouvait recevoir un mélange réfrigérant ou du chlorure de méthyle. A l'une des extrémités A, et touchant la glace, était soudé un large tube permettant la sortie des gaz; à l'autre extrémité B, et contre la glace également, était soudé un tube CE placé verticalement, long de 0^m, 30, et présentant vers sa partie supérieure en D un tube DF soudé latéralement. Un tube de plus petit diamètre était mastiqué en E à la partie supérieure de celui-là et venait s'ouvrir, à la partie inférieure en C, à la soudure au tube d'observation.

Fig. 17.



En CD, on avait placé, avant de faire les soudures, un tube de verre plus large, soutenu en C par un bouchon, et qui était destiné à refroidir les gaz dans leur parcours de D en C avant leur introduction dans le tube d'observation. Le bioxyde d'azote, préparé à l'aide de l'acide azotique et du cuivre, traversait un flacon laveur, contenant une dissolution concentrée de potasse, puis un tube à acide sulfurique et un tube contenant des fragments de potasse, dans lesquels il se débarrassait de l'acide hypoazotique et se desséchait. Ces deux derniers tubes étaient refroidis dans un mélange de glace et de sel marin. Le gaz arrivait enfin par l'ouverture F et se répandait par l'espace annulaire jusque en AB.

L'oxygène, provenant d'un appareil à déplacement, traversait un tube

à acide sulfurique et un tube à potasse refroidis, avant d'arriver en E. Toutes les parties de l'appareil étant refroidies, on faisait passer un courant de bioxyde d'azote, et, l'appareil étant plein de ce gaz, on admettait l'oxygène. Avec un tube aussi long que celui que j'avais employé, il fallait une grande rapidité dans le courant gazeux et un excès de bioxyde d'azote, pour éviter la production d'acide hypoazotique; mais on pouvait, malgré la difficulté, maintenir pendant quelques instants le tube parfaitement incolore.

Le spectroscope ne permettait, dans ces moments, d'observer aucune des bandes caractéristiques de l'acide hypoazotique; en laissant ralentir le courant gazeux, on pouvait observer une absorption partielle et très faible de la lumière, s'étendant dans le spectre de la gauche jusqu'au vert, et de même vers la droite, de la fin du bleu aux limites visibles du spectre.

Ces deux régions du spectre semblaient légèrement voilées; les rayons verts et bleus paraissaient, au contraire, être transmis sans être aucunement absorbés. En général, au moment où cette observation était devenue possible, par suite du ralentissement du courant gazeux, les bandes de l'acide hypoazotique apparaissaient; on constatait aussi que, à ce même instant, il y avait condensation de traces d'acide azoteux dans le tube d'observation.

Il y avait alors de l'acide azoteux en vapeur mélangé à l'acide hypoazotique; si cette vapeur avait dû déterminer des bandes d'absorption on aurait pu les retrouver, superposées au spectre de l'acide hypoazotique; la comparaison à ce spectre, à l'aide d'un prisme à réflexion totale, ne m'a pas permis d'observer une seule bande nouvelle. L'acide azoteux n'a donc pas un spectre de bandes. On voyait cependant, dans le spectre de l'acide hypoazotique, cette absorption de tous les rayons lumineux, sauf le vert et le bleu, déjà observable avant la formation de l'acide azoteux liquide, absorption que l'on doit évidemment attribuer à la vapeur de ce corps.

Tant que le tube d'observation contenait des traces d'acide azoteux liquide, il était impossible d'éviter la présence de l'acide hypoazotique gazeux; en augmentant la rapidité du courant, on parvenait à entraîner l'acide azoteux en le volatilisant, mais ce n'est qu'après ce résultat obtenu que le tube pouvait de nouveau devenir incolore.

Une expérience faite par M. Gernez, dans le but d'obtenir le spectre de l'acide azoteux, l'a conduit à observer un fait analogue à celui que je signale. Une ampoule renfermant l'acide azoteux liquide était brisée dans un tube plein d'un gaz inerte et refroidi et à travers lequel passait un rayon de lumière analysé à sa sortie dans un spectroscope; il n'a pas été possible, dans ces conditions, d'observer un seul instant la vapeur d'acide azoteux, en l'absence de l'acide hypoazotique (1).

C'est pourtant ce que les expériences et les analyses de M. Berthelot démontrent être possible, et ce que mes propres expériences m'ont permis de faire, mais à cette condition seulement, de prendre la vapeur de ce corps avant sa condensation, pendant sa formation. Les analyses faites par M. Berthelot lui ont permis d'obtenir à ce moment un azotite sans azotate; d'un autre côté, j'observe un gaz qui paraît sous faible épaisseur incolore, qui présente au spectroscope une absorption toute différente de celle qui caractérise l'acide hypoazotique, et, au même moment, ce gaz condensé donne un liquide bleu, puis le phénomène cesse d'être observable.

Le fait signalé par M. Berthelot, comme se produisant momentanément pendant la formation de l'acide azoteux, et qui permet d'avoir en présence de ce gaz l'oxygène et le bioxyde d'azote seulement, paraît être un phénomène très particulier, puisqu'il ne semble pas y avoir, lors du passage à l'état de vapeur en présence de AzO^2 et O , un moment analogue à celui-là, où la vapeur existerait seule, en l'absence des produits de sa décomposition, puisqu'on ne peut pas non plus observer la vaporisation de l'acide azoteux dans un gaz inerte, sans constater en même temps la décomposition de cette vapeur.

J'ai d'ailleurs fait sur l'acide azoteux liquide une observation, que l'on peut considérer comme une confirmation des résultats obtenus avec l'acide azoteux gazeux. Le liquide produit sur la lumière un effet analogue à celui que donne le gaz, mais beaucoup plus facile à saisir. Cela semble être un fait général et qui présente quelque intérêt. Il a

(1) GERNEZ, *Note sur le prétendu spectre d'absorption spécial de l'acide azoteux* (*Bulletin de la Société philomathique de Paris*, 7^e série, t. V; 1881).

déjà été observé sur l'acide hypoazotique; Kundt (1) a retrouvé, en observant ce corps à l'état liquide, quelques bandes, assez peu nettes d'ailleurs, mais correspondant aux groupes principaux de ce même corps à l'état gazeux. M. Gernez (2) a observé le même fait plus facilement et d'une façon plus nette en dissolvant l'acide liquide dans des liquides anhydres bien transparents. Je l'ai observé également avec le dispositif qui m'a servi pour l'acide azoteux, et que voici : l'acide azoteux était préparé à très basse température et versé dans une cuve en verre préalablement refroidie, placée devant la fente du spectroscope. L'observation en vase clos présente des difficultés : j'y avais renoncé; l'observation en vase ouvert n'a qu'un inconvénient : c'est que la quantité considérable de vapeurs nitreuses qui se dégagent sans cesse de la cuve gêne l'observateur, et, formant souvent une couche épaisse entre la source lumineuse et le spectroscope, y détermine l'apparition de bandes dues à ces gaz; j'y avais remédié en installant, à un pied de distance de la cuve, la large ouverture d'une soufflerie, qui, envoyant un rapide courant d'air, balayait incessamment l'espace traversé par les rayons lumineux. Pour toutes ces observations, une cuve d'épaisseur variable paraît indispensable; on retrouve, en effet, avec les liquides, le phénomène signalé pour les gaz : une variation dans la largeur et l'intensité des bandes obscures, ou d'une façon générale dans l'absorption, qui dépend de l'épaisseur du milieu traversé. J'avais préparé des lames de verre, d'épaisseurs variées, qui pouvaient entrer dans la cuve; elles étaient maintenues froides et l'on pouvait à volonté, en les introduisant dans la cuve pleine d'acide azoteux liquide, se procurer une lame liquide dont l'épaisseur variait entre 0^{mm},5 et 0^m,01. On constate que l'acide azoteux ne laisse passer, sous une épaisseur, même la plus faible, que la lumière bleue; il éteint sous une épaisseur de 0^m,01 totalement les autres lumières, il les éteint partiellement sous les épaisseurs plus faibles. Il est impossible de voir aucune bande d'absorption.

L'acide azoteux, pas plus à l'état gazeux qu'à l'état liquide, ne pré-

(1) KUNDT, *Poggendorff's Annalen*, t. CXLI, p. 157; octobre 1870.

(2) GERNEZ, *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 465; 1872.

sente donc de spectre de bandes, mais sous les deux états il absorbe partiellement la lumière de certaines régions étendues du spectre.

Azote, bioxyde et protoxyde d'azote.

Le bioxyde et le protoxyde ne déterminent ni l'un ni l'autre, étudiés sous une épaisseur aussi faible que celle qui permet d'observer les spectres de l'ozone ou de l'acide pernitrique, ni bandes d'absorption ni absorption quelconque de la lumière.

Le bioxyde, maintenu à 500^{atm} dans le tube de 0^m,001 de section de l'appareil de M. Cailletet, paraît tout à fait incolore; le protoxyde liquide ressemble à de l'eau. La lumière qui a traversé ces gaz ne paraît aucunement modifiée.

J'ai fait l'observation dans l'appareil Cailletet modifié, décrit à propos de l'ozone, et j'ai maintenu le bioxyde d'azote à 35^{atm}; la couche de gaz, étant de 0^m,20, équivalait à cette pression à une colonne de 7^m. A ces fortes pressions seulement, on commençait à apercevoir un voile sur le rouge et le violet, qui semblaient partiellement absorbés; le gaz, du reste, paraissait totalement incolore.

L'azote, soumis ou non à l'action des effluves, ne présente pas non plus de spectre d'absorption.

La description des spectres d'absorption de l'ozone et de l'acide pernitrique fournit des éléments indispensables à connaître pour la recherche spectroscopique des composés gazeux et des réactions qui peuvent se produire dans les mélanges de gaz, dont l'ozone et les composés oxygénés de l'azote font partie.

Cet examen optique constitue une méthode très sûre et très sensible; nous nous en sommes constamment servis, M. Hautefeuille et moi; il nous a permis, outre les observations que j'ai déjà signalées, d'étudier les produits obtenus par l'électrisation de l'acide carbonique et de reconnaître quelques-unes des propriétés de l'acide pernitrique.

TROISIÈME PARTIE.

APPLICATIONS A LA PHYSIQUE DU GLOBE.

Raies telluriques.

Ce travail touche à une très grande et très intéressante question de la Physique cosmique, celle de la spectroscopie sidérale. Parmi les raies découvertes dans le spectre solaire, la plupart sont dues à l'absorption produite par l'atmosphère solaire; il en est, cependant, dont l'origine ne peut s'expliquer de cette façon. Celles-là sont dues à l'atmosphère terrestre; Brewster et Gladstone, qui les ont pour la première fois étudiées, leur ont donné, pour rappeler leur origine, le nom de *raies telluriques*.

La question qui se présente à propos de ces raies est double.

Le premier problème qui se pose est celui-ci : *Rechercher les raies telluriques et en dresser une Carte*. On peut dire qu'il n'est pas complètement résolu, quoique les plus grands savants s'en soient occupés.

Il existe une Carte des raies telluriques donnée par Brewster et Gladstone (1).

Postérieurement à ce travail parut celui d'Angström (2).

Ces savants ne sont pas d'accord; Angström déclare (p. 39) que les dessins qui accompagnent le Mémoire de Brewster et Gladstone sont assez peu satisfaisants; la Carte publiée par Angström est d'ailleurs fort incomplète, puisque l'auteur a borné ses études à l'extrémité rouge du spectre, région où se trouvent les raies telluriques les plus nombreuses et surtout les plus nettes.

(1) BREWSTER et GLADSTONE, *Étude du spectre solaire* (*Philosophical Transactions*, t. CL; London, 1860).

(2) ANGSTRÖM, *Spectre normal du Soleil*; 1869.

Le travail de M. Janssen ⁽¹⁾ sur les raies telluriques n'indique pas la position des raies en longueur d'onde, et, de plus, se borne aussi à l'étude de la région CD, fait qui s'explique quand on sait que le but poursuivi par M. Janssen était la recherche des bandes dues à la vapeur d'eau, et quand on sait qu'une observation directe lui avait appris que la vapeur d'eau détermine la formation de bandes dans la région AD.

Cependant ce savant annonce que l'atmosphère produit une absorption du même ordre dans les autres régions du spectre, et qu'on remarque quelques autres bandes, en particulier, dans le bleu et le violet.

Il n'existe donc pas de Carte des raies telluriques à laquelle nous puissions comparer la Carte des bandes d'absorption de l'ozone, puisque la presque totalité des bandes dues à ce gaz se trouve dans la région non décrite du spectre des raies telluriques.

Le deuxième problème se pose tout aussi nettement : *A quelles matières contenues dans l'air atmosphérique doit-on attribuer la production des bandes telluriques?*

Angström voit toute la difficulté du problème; il se borne à indiquer la vapeur d'eau et l'acide carbonique comme devant être étudiés à ce point de vue, « et, dit-il en terminant (p. 41), on pourrait même supposer que l'ozone peut produire une action analogue ».

M. Janssen est le seul jusqu'ici qui ait étudié cette question avec tout le soin qu'elle mérite. Une étude attentive du spectre solaire lui a fait attribuer à la vapeur d'eau dissoute de notre atmosphère une part très importante dans la production du phénomène ⁽²⁾.

« Mais, dit-il ⁽³⁾, je suis loin d'attribuer à la vapeur d'eau l'universalité des raies telluriques du spectre solaire; j'ai toujours pensé, au contraire, que tous les gaz de notre atmosphère doivent avoir leur part dans le phénomène, part qui, pour certains d'entre eux, sera peut-être fort difficile à faire, mais qui doit exister en principe. »

⁽¹⁾ JANSSEN, *Études sur les raies telluriques du spectre solaire* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIII, p. 274; 1871).

⁽²⁾ JANSSEN, *Sur le spectre de la vapeur d'eau* (*Comptes rendus*, t. LXIII, p. 289; 1866).

⁽³⁾ JANSSEN, *Remarques sur une récente Communication de M. Angström relative à quelques faits d'analyse spectrale* (*Comptes rendus*, t. LXIII, p. 728; 1868).

Cependant M. Janssen n'a pas publié de Cartes du spectre de la vapeur d'eau, document qui serait indispensable pour la discussion des résultats.

Il donne une figure ⁽¹⁾ représentant les premiers résultats obtenus et sur laquelle sont dessinées, entre autres, deux bandes à droite et à gauche de D, et qui semblent, d'après lui, correspondre exactement à des bandes observées dans le spectre du Soleil vers l'horizon.

Ce seul fait suffit pour faire comprendre la complexité du problème, puisque, à gauche et à droite de D, outre les raies dues à l'atmosphère solaire, nous devons rechercher les bandes dues à la vapeur d'eau et celles dues à l'ozone, bandes qui sont partiellement ou peut-être totalement superposées.

Les recherches que j'ai faites pour savoir si certaines bandes telluriques doivent être attribuées à l'ozone me permettent d'affirmer la présence de trois bandes de l'ozone dans le spectre du Soleil vu à l'horizon. Ce sont les suivantes :

Numéros.	Position en longueur d'onde.	
2.....	609,5	593,5
3.....	577,0	560,0
5.....	535,0	527,0

Ces bandes sont celles qui apparaissent les premières dans une observation directe de l'ozone.

Pour les bandes 2 et 3, qui présentent une variation dans l'intensité d'un bord à l'autre, il n'y a pas correspondance entre leur maximum et celui observé directement dans les bandes correspondantes du spectre solaire. Ce résultat n'a rien qui doive nous surprendre, puisqu'en ces mêmes régions se trouvent superposées des bandes de la vapeur d'eau; mais on comprend, d'après cela, l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir comparer, à une Carte exacte des bandes telluriques, deux Cartes superposées des bandes de la vapeur d'eau et des bandes de l'ozone.

⁽¹⁾ JANSSEN, *Sur le spectre de la vapeur d'eau* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIV, p. 215; 1871).

Bleu du ciel.

De ce seul fait, que dans le spectre solaire il est possible de retrouver les plus visibles parmi les bandes d'absorption dues à l'ozone, il résulte que l'on ne peut chercher à établir une théorie du bleu du ciel sans tenir compte de la présence de ce gaz; les rayons lumineux qui nous arrivent seront nécessairement colorés en bleu par leur transmission à travers l'ozone contenu dans l'atmosphère.

J'ai déjà annoncé ce résultat dans une Communication faite à l'Institut le 12 décembre 1880 ⁽¹⁾, où je dis que, l'ozone étant un élément important des hautes régions atmosphériques, sa couleur bleue joue certainement un rôle dans la coloration du ciel.

Au mois de mars de l'année suivante parut un Mémoire de M. Hartley ⁽²⁾, dans lequel ce savant chimiste expose qu'il a été conduit, par des considérations toutes différentes des miennes, à des conclusions qu'il formule dans des termes presque identiques à ceux dont je me suis servi; il conclut, comme je l'ai fait, que l'ozone est un élément normal des hautes régions atmosphériques, et qu'il existe là en plus grande quantité qu'à la surface du sol.

Mais, au lieu de se borner à affirmer le rôle que l'ozone doit jouer dans la coloration du ciel, il attribue nettement cette coloration à la présence de ce gaz. Il faut bien reconnaître, cependant, que la théorie proposée par M. Lallemand ⁽³⁾ pour rendre compte du bleu du ciel, si elle détruit toutes les explications jusque-là proposées, résiste à toutes les objections et permet seule une assez bonne interprétation de tous les résultats observés.

Si la coloration était seulement due à la transmission à travers un gaz coloré, la portion bleue de la lumière émise par le ciel serait polarisée tout autant que la lumière blanche provenant du même point du ciel;

⁽¹⁾ *Spectre d'absorption de l'ozone* (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 985; décembre 1880).

⁽²⁾ HARTLEY, *On the absorption of solar rays by atmospheric ozone* (*Journal of the chemical Society*, n° CCXX, p. 111-128; march 1881).

⁽³⁾ LALLEMAND, *Sur la polarisation et la fluorescence de l'atmosphère* (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 707; 1872).

or les expériences de M. Lallemand prouvent qu'il n'en est pas ainsi; et c'est sur ces expériences qu'il s'appuie pour attribuer la couleur bleue de l'atmosphère à un phénomène de fluorescence quinique; phénomène dans lequel les rayons ultra-violet et violets, partiellement absorbés, sont ensuite émis avec changement de réfrangibilité et en cessant d'être polarisés. Les faits sur lesquels s'appuie cette théorie semblent rigoureusement établis; et en particulier l'absorption des rayons ultra-violet par l'atmosphère vient d'être l'objet d'une étude des plus intéressantes de M. Cornu (1).

Il n'en est pas moins prouvé qu'une portion de la lumière bleue semble devoir être attribuée à la présence de l'ozone; c'est là un fait qui paraît parfaitement certain, et dont il y aura lieu de tenir compte pour expliquer en totalité la coloration bleue du ciel. Si une autre cause concourt à produire ce remarquable phénomène, il n'en reste pas moins établi que l'ozone participe à sa production.

(1) CORNU, *Sur l'absorption atmosphérique des raies ultra-violettes* (*Journal de Physique*, t. X, n° 109, p. 5; 1881).