

L'OZONE

ET SES

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

L'OZONE

ET SES

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

PAR

II. DE LA COUX

INGÉNIEUR CHIMISTE

INSPECTEUR DE L'ENSEIGNEMENT TECHNIQUE AU MINISTÈRE DU COMMERCE

EXPERT PRÈS LE CONSEIL DE PRÉFECTURE DE LA SEINE

LAURÉAT DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE

ETC., ETC.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES — PHYSIOLOGIE — PRODUCTION
ACTIONS CHIMIQUE & MICROBIOLOGIQUE — APPLICATIONS — ANALYSE

PARIS (VI^e)
Vvz CH. DUNOD, ÉDITEUR
49, Quai des Grands-Augustins, 49

1904

Tous droits réservés

ERRATA

<i>Pages</i>	<i>Lignes</i>	<i>Lire :</i>	<i>Au lieu de :</i>
19	18	le gaz ozone	le gaz l'ozone
21	7	température	empérature
29	10	l'iode en liberté	l'iodure en liberté
56	25	proprement dits	proprement dit
78	10	iridiée	irridiée
79	20	d'ozone	dozone
82	17	pures	pure
93	dernière	qu'ils conviennent	qu'il conviennent
97	27	l'effluve produit	l'effluve produite
98	1	un effluve puissant	une effluve puissante
98	13	effluves très puissants	effluves très puissantes
99	19	l'influence	l'influence
99	29	l'effluve négatif	l'effluve négative
99	29	l'effluve positif	l'effluve positive
109	18	un effluve	une effluve
112	12	rutilantes	rutilentes
116	7	présentées	présentés
119	32	plutôt	plutôt
160	31	à diélectriques	diélectriques
166	8	percé	dercé
168	20	constitué	constituée
215	16	de mouvements	des mouvements.
233	12	l'azote	l'azotate
264	4	glycozal	glycoal
363	22	Sauter	Saluter
411	10	sa non conservation	sa conservation

L'OZONE

ET SES

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

PREMIÈRE PARTIE

L'OZONE. PHYSIQUE ET PHYSIOLOGIE

CHAPITRE PREMIER

DES PHÉNOMÈNES D'OXYDATION DANS LA NATURE ET DE L'ACTIVITÉ CHIMIQUE DE L'OZONE DANS L'INDUSTRIE

Entre les phénomènes d'oxydation dans la nature et l'activité chimique de l'ozone dans l'industrie, il s'affirme une certaine connexité, qui, par l'examen approfondi des faits naturels, apporte méthodiquement des indications précieuses devant concourir à l'élaboration du travail industriel.

Par un contrat d'association formelle entre l'esprit observateur et analytique des phénomènes de la nature et l'esprit synthétique, les problèmes réclamés par l'industrie sont facilités dans leur résolution.

L'ozone, gaz doué d'une grande puissance oxydante, qui

tire probablement son origine de la période géologique, à l'époque de la formation de l'eau, n'a guère été découvert qu'au milieu du siècle dernier, car bien que connu une cinquantaine d'années auparavant sous le nom de matière électrique, la nature, les qualités essentielles et les propriétés caractéristiques n'avaient pu être précisées.

Cependant, les conditions qui président à la formation naturelle de l'ozone atmosphérique et au mode physique de production, élaboré par l'esprit humain, se trouvent être régies par des causes semblables.

Au moment des orages, la manifestation de l'ozone se produit, reconnaissable à son odeur caractéristique, par l'action des décharges électriques.

Par la simple observation des faits, l'application de la décharge électrique à la préparation artificielle de l'ozone devait apporter une méthode judicieuse.

Aussi, dans les procédés actuellement employés, c'est bien sur l'électrisation de l'air par la décharge électrique que sont basés les générateurs industriels d'ozone auxquels une forme de décharge associée à des conditions physiques déterminées a été assignée pour tendre vers le rendement maximum, d'une façon économique.

A la production de l'ozone dans la nature par l'action directe de la décharge électrique, il s'ajoute celle obtenue par l'électrisation de l'eau atmosphérique ; cette formation électro-chimique de l'ozone est encore le prototype d'une méthode de préparation artificielle par voie électrolytique. Si les végétaux contribuent pour leur part à la présence de l'ozone dans l'atmosphère, il faut voir dans cette source la mise en œuvre de phénomènes physico-chimiques, pendant l'élaboration de l'acide carbonique dans les organes des plantes dont l'activité est favorisée par l'influence solaire.

Des oxydations, des combustions, se produisent dans la nature, et l'examen des méthodes de préparation montre

que l'ozone se prépare aussi par des méthodes basées sur le principe de l'oxydation lente.

Les causes diverses continuelles de l'émission de l'ozone dans la nature pourraient faire redouter la présence de ce gaz, qui, dans des proportions sortant des limites du taux thérapeutique, serait susceptible d'occasionner des troubles aux organismes humains exposés.

Mais, dans la nature, un véritable cycle, comparable à celui des productions azotées ou d'acide carbonique s'établit ; à l'ozone formé s'opposent des forces destructives qui maintiennent un état d'équilibre dans la présence finale de l'ozone atmosphérique.

Les causes destructives de l'ozone naturel sont intimement liées à celles de la production artificielle, et, pour tendre au rendement normal, les modes de préparation industrielle s'appuient sur les mêmes phénomènes physico-chimiques.

L'état pathologique du corps impose souvent une atmosphère différente de celle auquel le malade, l'anémié est exposé dans les agglomérations. Il recherche l'air des montagnes, de la mer, des campagnes où il reprend des forces ; l'anémie diminue, le taux du sang en oxyhémoglobine augmente et peu à peu il recouvre l'appétit, en même temps que ses fonctions se rétablissent et reprennent une nouvelle activité pour lutter favorablement contre des maladies futures.

Cet air actif, vivifiant qui n'est pas étranger à son rétablissement, bien au contraire, doit ses propriétés à l'ozone.

La thérapeutique était donc en présence d'un remède énergétique, il s'agissait de procurer au malade des moyens pratiques de production d'ozone lui permettant de se soumettre facilement sans danger aux actions de ce gaz et sans être obligé de recourir à des déplacements souvent difficiles et onéreux.

Dans cette absorption artificielle de l'ozone préparé con-

venablement, les expériences répétées ont prouvé que l'organisme se trouvait bien de cette méthode, non seulement pour la circulation du sang, mais encore pour les fonctions digestives et respiratoires.

Si dans l'atmosphère, la présence de poussières organiques et de petits êtres organisés intervient comme une cause destructive de l'ozone naturel, on constate aussi que ce phénomène est accompagné de la destruction de la matière organique et du petit être organisé en produisant un acte de purification.

De l'observation du fait naturel découle l'application industrielle, le pouvoir microbicide mis en évidence, l'action modificatrice du milieu, dans lequel vit le petit être organisé, étant susceptible de provoquer sa mort par la modification apportée, ainsi que la force destructive vis-à-vis des matières organiques montrent le parti qu'il était possible de tirer de ces constatations.

Dans la purification et la stérilisation de l'air et de l'eau, l'ozone est recherché comme agent bactéricide puissant et aux propriétés stérilisatrices de l'ozone il faut ajouter son pouvoir désinfectant résultant de sa nature particulièrement oxydante.

L'étude de la conservation naturelle de diverses substances alimentaires ou de boissons montre que leur état de conservation dépend des conditions de préparation des produits mis en observation; les germes microbiens, causes des altérations postérieures sont généralement apportés par l'air.

L'air atmosphérique étant d'autant plus pur que son taux en ozone est plus élevé, c'est un facteur important dont il y a à tenir compte en matière de conservation.

Artificiellement, dans le travail industriel, l'ozone pourra agir comme conservateur, soit parce qu'il provoque la destruction des germes microbiens, soit parce qu'il permet

d'obtenir la stérilisation de l'air ou des corps en présence de produits à conserver.

En dehors de l'intervention de l'ozone en matière de conservation et de la conduite des opérations industrielles de distillerie, d'œnologie, de vinaigrerie, de brasserie, de cidrerie et autres en milieu stérile, l'ozone accorde une amélioration et un vieillissement des produits provenant de ces industries.

La nature est là pour montrer que les liquides vins et alcool abandonnés à eux-mêmes, acquièrent une amélioration et un vieillissement résultant de l'action oxydante de l'air produite à leur contact.

Par son pouvoir oxydant, l'ozone dans son action sur ces liquides devait bien tendre à leur amélioration et à leur vieillissement d'autant plus rapides que l'ozone est un gaz doué d'une puissance oxydante extrêmement énergique.

L'examen des phénomènes qui s'accomplissent naturellement pendant le blanchiment des matières textiles abandonnées sur les prés, montre que ce blanchiment est dû au concours de l'ozone qui se trouve dans l'air atmosphérique.

Dans la production du travail industriel, par la mise en œuvre de l'ozone, convenablement préparé et associé à des matières auxiliaires appropriées, un blanchiment rapide des produits soumis à son influence s'effectuera avec énergie.

L'examen analytique du fait naturel prouve le rôle favorable joué par l'action de la lumière, c'est aussi à la lumière qu'il sera fait appel pour la bonne marche du travail industriel.

Les substances diverses : matières textiles, tissus, pâtes à papier, plumes, os, ivoire, cires, dont le blanchiment naturel est dû à l'influence oxydante peuvent recourir avantageusement à l'ozone méthodiquement employé.

De là, l'extension à d'autres substances pour leur blan-

chiment telles que : les amidons, les dextrines, les pétroles et certaines huiles.

En ce qui concerne les huiles siccatives et des essences particulières, leur abandon naturel montre qu'elles possèdent la propriété de s'épaissir et de durcir au contact de l'air, par suite de l'oxydation produite.

Industriellement, l'ozone employé dans des conditions opératoires spéciales sera susceptible de provoquer rapidement cette oxydation et de procurer un résultat plus actif, dont les usines utilisant les huiles oxydées, les fabriques : de vernis, de produits analogues au linoléum, d'encres pour taille douce, de dégras sauront tirer parti.

Les travaux de M. Bertrand ont montré que le latex de l'arbre qui fournit la laque, utilisée au laquage d'objets divers, donnait naissance à une matière noire ou verni de laque, sous l'action d'un ferment diastasique oxydant et desséchant (oxydase) connu sous le nom de laccase.

Ces phénomènes biochimiques naturels produits par ce micro-organisme conduisant à une oxydation énergique, l'ozone devait avoir son application dans l'industrie de la laque.

Dans la fabrication des produits chimiques, des parfums artificiels, l'ozone peut apporter un précieux concours de même que par certaines réactions chimiques qui se produisent en présence de certains corps, actions qu'il appartiendra à l'industriel d'étudier pour trouver leur utilisation.

Il y a encore dans ce cas, des relations entre l'action du fait naturel et celle de l'ozone que l'on cherche à réaliser.

De l'essence de térébenthine abandonnée naturellement absorbe de l'oxygène et au bout d'un certain temps, elle est considérée comme donnant lieu à des productions ozonées ; si dans ces conditions, l'essence de térébenthine vient à être mélangée à de l'eau, il se produit finalement de l'eau oxygénée.

Ce fait constaté, par le passage d'un courant d'ozone dans de l'essence de térébenthine, ce gaz est absorbé et, par agitation avec de l'eau il se forme de l'eau oxygénée, comme dans le cas précédent et selon les prévisions.

La production d'eau oxygénée ainsi obtenue, est importante et cette méthode de préparation serait susceptible d'application industrielle.

En sériculture, l'examen de la pratique moderne ne montre-t-il pas que l'oxydation exerce une influence favorable sur les graines de vers à soie, soumises à l'action de l'air pur et renouvelé, cet oxydant énergétique qu'est l'ozone, tout en purifiant l'air, favorisera donc l'éducation et augmentera le rendement en cocons.

Bien d'autres points de connexité entre les phénomènes naturels et artificiels de l'ozone pourraient être exprimés d'une façon analogue à ceux mis précédemment en évidence ; il sera possible de les découvrir et d'en faire une utilisation judicieuse.

En vérité, il appert que les lois qui régissent les phénomènes de la nature commandent en même temps aux phénomènes artificiels, et l'examen analytique des faits dans la nature coordonné au principe synthétique montre les relations existantes qui, par leur observance, impriment une direction méthodique, garantie du travail industriel.

CHAPITRE II

—

NATURE DE L'OZONE ET SES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

I. — NATURE DE L'OZONE

A. CONSTITUTION

En faisant passer des étincelles électriques dans un tube contenant de l'oxygène, Van Marum, en 1783, constata que cet oxygène se transformait profondément, les affinités chimiques de ce gaz étaient singulièrement modifiées et son pouvoir oxydant devenait extrêmement énergique, au point que le mercure s'oxydait par contact, de plus une odeur phosphorée particulière se dégageait.

Le corps, ainsi obtenu, était un gaz nouveau, de l'oxygène modifié auquel Schœnbein donna le nom d'ozone (ὄζω je sens) dans son mémoire présenté à l'Académie de Munich en 1840.

Schœnbein qui, de son côté, avait obtenu ce nouveau gaz dans la décomposition de l'eau par la pile, émit l'opinion que la nature de l'ozone devait être envisagée comme de l'oxygène actif polarisé négativement \ominus , admettant qu'un autre oxygène actif, l'antozone \oplus était polarisé positivement et que l'oxygène ordinaire inactif était le résultat de la combinaison de l'ozone avec l'antozone.

Il pensait que l'ozone était un produit d'oxydation de l'hydrogène, supérieur à l'eau oxygénée, et en considérant l'action de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène, dans lequel il admettait la présence de l'antozone, il concluait que l'oxyde ou oxygène négatif se portait sur l'oxygène actif positif antozone pour donner de l'oxygène inactif et du peroxyde d'hydrogène ou eau.



De plus, Schœnbein considérait : des combinaisons renfermant de l'oxygène à l'état d'ozone, qu'il appelait ozonides, et d'autres constituées par de l'oxygène, à l'état d'antozone, auxquelles il donnait le nom d'antozonides.

L'oxygène serait susceptible d'éprouver une polarisation, par laquelle certains corps le transformeraient en ozone, d'autres en antozone, en outre des corps pourraient transformer l'ozone en antozone et réciproquement.

Williamson admettait que l'ozone était du peroxyde d'hydrogène en vapeur et Baumert considérait l'ozone comme un trioxyde d'hydrogène ayant pour formule H^2O^3 , en supposant qu'il existe une modification allotropique de l'oxygène qui, au contact de l'humidité, se transforme en ozone.

Ces théories ne persistèrent pas grâce aux expériences de MM. Becquerel, Frémy, Marignac, de la Rive, Andrews, Tait et Soret, qui prouvèrent, d'une façon irréfutable que :

- 1° L'ozone ne renferme pas d'hydrogène;
- 2° L'ozone se forme sans intervention d'humidité;
- 3° Il ne se forme pas d'eau par la décomposition de l'ozone.

L'ozone n'est qu'une modification allotropique de l'oxygène, Becquerel et Frémy, pour établir ce fait, ont prouvé qu'il était possible de transformer entièrement en ozone un volume donné d'oxygène.

Pour le démontrer, ils introduisirent dans un tube de verre des corps tels que l'iodure de potassium et l'argent qui sont capables d'absorber l'ozone pendant sa formation.

Les parois du tube (fig. 1) étaient munies de fils de platine et on faisait passer des étincelles électriques jusqu'à ce qu'elles fussent devenues presque invisibles.

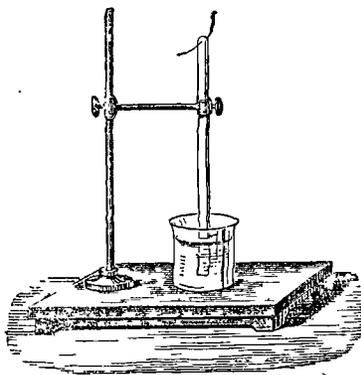


Fig. 1. — Expérience de Frémy et Becquerel déterminant la nature de l'ozone.

On cassait la pointe du tube sous l'eau et le liquide pénétrait dans l'intérieur du tube qu'il remplissait entièrement, ce qui démontrait bien que tout l'oxygène avait été transformé en un gaz entièrement absorbable par l'argent ou l'iodure de potassium, c'est-à-dire en ozone.

L'ozone est non seulement une modification allotropique de l'oxygène mais encore de l'oxygène condensé ; Andrews et Tait ont constaté ce fait.

a) Si l'on fait passer une série d'étincelles électriques dans de l'oxygène, ce gaz diminue de volume, au fur et à mesure de sa transformation en ozone et ne reprend son volume primitif qu'après avoir été décomposé par la chaleur ou par un corps susceptible de l'absorber qui le ramène de nouveau à l'état d'oxygène.

Pour le démontrer, on introduit de l'oxygène pur et sec, dans un tube fermé (fig. 2), à l'extrémité inférieure aa' , et terminé par une partie de plus faible diamètre suivant une courbure spéciale bcd .

La partie la plus large aa' du tube, est munie de deux fils de platine et la partie la plus étroite et courbée bcd renferme de l'acide sulfurique amené au même niveau dans les deux branches.

Par le passage des étincelles électriques, l'acide sulfurique monte dans la branche bc , et la condensation ou la diminution de volume éprouvée par l'oxygène peut être calculée facilement.

Si V est le volume primitif, v le volume dont l'acide sulfurique a monté dans le tube, on obtiendra finalement un volume $V - v$ d'ozone.

On détruit l'ozone, en chauffant le réservoir aa' de l'appareil fermé hermétiquement vers 270° , et si après refroidissement on ouvre l'extrémité du tube cd , qu'on avait fermée, on retrouve le volume V primitif.

b) Si l'on soumet à l'oxydation par l'ozone de l'iodure de potassium ou d'autres corps oxydables, l'ozone disparaît sans qu'on observe des variations de volume primitif.

On le démontre, en introduisant dans le tube aa' , avant de le fermer, une petite ampoule de verre contenant de l'iodure de potassium.

On obtient un nouveau volume $V - v$ d'ozone et l'on constate que si l'on vient à briser l'ampoule de verre, par agitation, l'ozone réagit sur l'iodure de potassium, mais le niveau de l'acide sulfurique reste invariable.

c) Lorsqu'on soumet des essences de térébenthine ou de cannelle à l'action de l'ozone, il y a absorption de l'ozone et diminution du volume de ce gaz sans destruction.

Si au lieu d'iodure de potassium contenu dans l'ampoule, on avait mis de l'essence de térébenthine ou de cannelle, en brisant l'ampoule comme dans l'expérience précédente, on constaterait que l'acide sulfurique s'élèverait dans bcd et que le volume primitif $V - v$ deviendrait $V - 3v$.

Des faits exposés précédemment, Soret a conclu que l'ozone était un état allotropique de l'oxygène consistant en

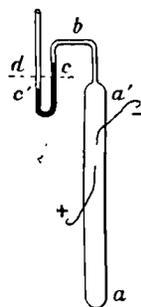


Fig. 2. — Diminution de l'oxygène sous l'influence de l'étincelle électrique.

un groupement moléculaire de plusieurs atomes de ce corps.

La molécule d'oxygène serait formée de deux atomes OO et la molécule d'ozone serait constituée par trois atomes OOO, deux de ces atomes formeraient l'oxygène ordinaire qui serait doué de ses propriétés connues ; quant au troisième atome d'oxygène, il serait actif.

Considérant que l'eau oxygénée ne se forme jamais par oxydation de l'eau, mais par fixation de l'oxygène libre sur l'hydrogène, et qu'elle ne possède des propriétés oxydantes que d'une façon exceptionnelle, c'est ainsi que l'eau oxygénée n'a pas d'action sur l'iodure de potassium et n'oxyde pas une solution d'oxalate de potassium même après ébullition, M. Traube admet une théorie spéciale.

La constitution de l'eau oxygénée supposerait la présence d'une molécule d'oxygène, entière en quelque sorte, ayant conservé sa double liaison.

La formule de constitution de l'eau oxygénée serait alors, au lieu de $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$, admise généralement,



Pour des raisons de même ordre la formule de constitution de l'ozone serait alors :



B. DENSITÉ

L'ozone renfermerait son volume d'oxygène ordinaire, l'iodure de potassium lui ferait perdre un atome d'oxygène, sans variation de volume, et sa décomposition par la chaleur lui ferait subir une augmentation de la moitié de son volume.

Sa densité théorique devrait être, dans ce cas, une fois et demie celle de l'oxygène soit 1,658.

Nous allons examiner les différentes méthodes qui ont été employées pour la détermination de la densité de l'ozone ; on peut les classer en trois méthodes principales : par absorption, par diffusion et par pesée.

Densité par absorption. — Si l'on traite de l'oxygène ozoné par de l'essence de térébenthine ou de cannelle, la diminution de volume est sensiblement le double de l'augmentation du volume obtenu en détruisant le gaz ozoné par la chaleur.

Pour faire cette démonstration, on prend deux ballons gradués à long col de 230 centimètres cubes environ, qu'on remplit d'oxygène ozoné et on mesure sur l'eau les volumes gazeux contenus dans chaque ballon.

Corps absorbant	Détermination de volume par l'essence	Dilatation par la chaleur		
		Calculée	Observée	Différence
Essence de térébenthine. .	6 ^{cc} ,8	3 ^{cc} ,40	3 ^{cc} ,77	+ 0 ^{cc} ,37
Essence de térébenthine. .	5, 7	2, 85	3, 20	+ 0,35
Essence de cannelle. . . .	5, 8	2, 90	3, 14	+ 0, 24
Essence de térébenthine. .	5, 6	2, 80	3, 32	+ 0, 32
Essence de térébenthine. .	6, 7	3, 35	3, 30	- 0, 05
Essence de cannelle. . . .	6, 9	3, 45	3, 45	0, 00
Essence de cannelle. . . .	5, 7	2, 85	3, 72	- 0, 13

Sur l'ozone de l'un de ces ballons, on fait agir l'essence de cannelle, tandis que l'on détruit l'ozone contenu dans le deuxième ballon par la chaleur, et finalement les volumes gazeux sont mesurés aux mêmes température et pression qu'on avait au commencement de l'expérience.

Aucune correction n'est à faire subir à l'augmentation du

gaz du deuxième ballon, mais par contre une correction doit être faite sur la diminution du volume du premier par l'action de l'essence (tension de vapeur, capillarité, etc.).

La valeur de cette correction à faire se détermine facilement en traitant le second ballon, dans lequel l'ozone a été détruit par la chaleur, par de l'essence, puis en notant la variation de volume que fait éprouver cette opération.

En pratiquant cette méthode, les résultats obtenus ont été les suivants (voir le tableau de la page 13).

Les trois dernières expériences ont donné des résultats plus satisfaisants qui s'accordent avec l'hypothèse ; la densité de l'ozone serait donc une fois et demie celle de l'oxygène.

Densité par diffusion. — En s'appuyant sur les travaux de Graham et de Bunzen qui ont montré que la vitesse de la diffusion de gaz dépend de leur densité, Soret a cherché à contrôler ses résultats obtenus sur la densité de l'ozone par absorption.

Si l'on compare la diffusion de l'ozone avec celle d'autres gaz, de densité connue, on pourra déduire la densité de l'ozone.

Les difficultés obtenues en employant un diaphragme poreux ont fait opérer sur la diffusion de l'ozone libre, et suivant Graham, lorsque la diffusion s'opère par une ouverture libre sans interposition de diaphragme poreux, la vitesse de diffusion est inverse de la racine carrée de la densité des gaz mis en expérience.

La comparaison de la vitesse de diffusion de l'ozone avec celle du chlore et de l'acide carbonique a montré que la vitesse de diffusion de l'ozone était sensiblement supérieure à celle du chlore, mais très voisine de celle de l'acide carbonique et un peu plus faible.

En conséquence, la densité de l'ozone serait donc nota-

blement inférieure à celle du chlore 2,45, mais voisine de celle de l'acide carbonique et un peu plus grande.

La densité de l'acide carbonique étant de 1,529, celle de l'ozone sera donc un peu plus élevée et le nombre 1,658 adopté s'accorde bien,

Si l'on appelle

v_1 , la vitesse de diffusion de l'acide carbonique ;

v_2 , la vitesse de diffusion de l'ozone ;

d_1 , la densité de l'acide carbonique ;

x , la densité de l'ozone ;

on aura, d'après la loi de Graham.

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{d_1}}$$

d'où

$$x = \frac{v_1^2}{v_2^2} d_1.$$

Comme valeur moyenne, Sorret trouva 1,717.

Densité par pesée. — La méthode directe de pesée de l'ozone a permis à M. Otto de vérifier le chiffre obtenu pour la densité de l'ozone au moyen des méthodes décrites précédemment.

L'appareil employé (fig. 3) se compose d'un serpentin S en verre et d'un ballon B d'un litre environ reliés ensemble et plongeant dans une cuve à eau dans laquelle se trouve un thermomètre pour indiquer la température.

Le ballon est muni d'un bouchon en verre rodé, possédant deux canaux longitudinaux aboutissant latéralement pour communiquer avec deux ouvertures ménagées dans le col du ballon et terminées par deux tubulures dont l'une est prolongée jusqu'au fond du ballon.

Pour pratiquer l'opération, on commence par dessécher soigneusement le ballon, et de l'oxygène pur et sec est

envoyé, par O, il traverse d'abord le serpentin, établit l'équilibre de température, puis pénètre dans le ballon dont l'air est chassé par déplacement.

Une fois l'air complètement expulsé et vérification faite par pesées successives que le poids du ballon reste invariable, on note le poids P du ballon rempli d'oxygène pur et sec, le volume V du gaz à 0° et à 760 et la densité D de l'oxygène.

On a alors l'équation :

$$(1) \quad P = VD.$$

On remet le ballon dans les conditions initiales, la tem-

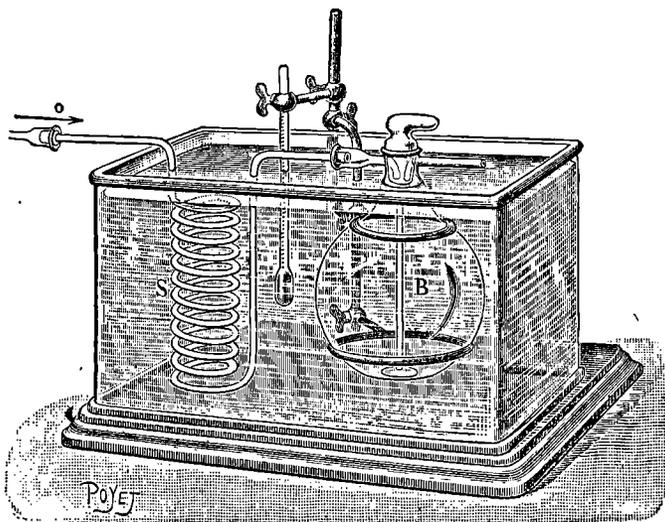


Fig. 3. — Densité de l'ozone par pesée.

pérature de l'eau doit être constante, et on remplace l'oxygène par un courant d'ozone.

Le ballon est ensuite pesé, on constate une augmentation de poids p .

Appelons v le volume d'ozone, à 0° et à 760 millimètres, contenu dans le ballon et x la densité de ce gaz, on a l'équation :

$$(2) \quad P + p = (V - v) D + vx.$$

Il s'agit maintenant de connaître la quantité d'ozone contenue dans le ballon ; pour cela, on procède au dosage en employant une solution de 16^{gr},6 d'iodure de potassium et de 9^{cc},8 d'acide sulfurique par litre d'eau.

Cette solution iodurée est introduite dans le ballon. Afin d'éviter des pertes d'oxygène ozoné on remplit le ballon de gaz à 10° environ et on le refroidit au moment de l'analyse ; de cette façon, la masse gazeuse se contracte et toutes fuites sont évitées.

Au contact de l'iodure de potassium et de l'ozone, il se forme d'épaisses fumées blanches, on agite jusqu'à leur disparition complète, puis on dose l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de sodium.

Si l'on désigne le poids d'ozone correspondant par p_1 , on aura

$$(3) \quad p_1 = vx.$$

En portant la valeur de $v = \frac{p_1}{x}$ dans l'équation (2) et celle de VD dans l'équation (1) on a

$$(4) \quad x = \left(\frac{p_1}{p_1 - p} \right) D.$$

Dans l'expérience réalisée, la pression barométrique qui, était de 745 millimètres, et la température de l'eau de la cuve, qui accusait 11°, sont restées constantes pendant l'expérience et les résultats suivants ont été obtenus

Quantités	Expérience I	Expérience II
P.	122 ^{gr} ,8170	122 ^{gr} ,8151
P + p	122, 8316	122, 8292
p.	0, 0146	0, 0141
p ₁	0, 0440	0, 0421

Portons les valeurs trouvées pour p et p_1 dans l'équation (4) on obtient pour chaque expérience

$$x_1 = \left(\frac{0,044}{0,044 - 0,0146} \right) 1,1056 = 1,6546$$

$$x_2 = \left(\frac{0,0421}{0,0421 - 0,0141} \right) 1,1056 = 1,6623.$$

Considérons les quantités entre parenthèses, on a pour leurs valeurs

$$\frac{3}{2} - 0,0034 \qquad \frac{3}{2} + 0,0035,$$

ce qui peut s'écrire

$$\frac{p_1}{p_1 - p} = \frac{3}{2} \pm \varepsilon.$$

Or ε est une quantité négligeable et une erreur d'expérience, on peut écrire dans ces conditions :

$$\frac{p_1}{p_1 - p} = \text{const.} = \frac{3}{2},$$

D'après cela la densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène, soit 1,6584 chiffre fourni par les expériences I et II.

Il résulte des résultats obtenus dans tout ce qui précède, qu'ils s'accordent bien entre eux et que l'hypothèse est bien vérifiée.

L'ozone n'est autre chose que de l'oxygène condensé dont la molécule renferme trois atomes et qui doit, par suite, être représenté symboliquement par la formule O^3 .

C. POIDS MOLÉCULAIRE ET ÉQUIVALENT

Le poids moléculaire d'un composé gazeux étant égal au produit de sa densité par rapport à l'air par le nombre 28,88,

on peut calculer le poids moléculaire de l'ozone puisqu'on connaît sa densité.

Dans le cas où la densité par rapport à l'hydrogène est connue, il suffit de multiplier cette densité par 2 pour obtenir son poids moléculaire.

Pour l'ozone O_3 , son poids moléculaire trouvé est 48 et son équivalent 24.

II. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'OZONE

Odeur et saveur. — L'ozone possède une odeur forte et pénétrante caractéristique, comparable à l'odeur phosphorée ou à celle des composés nitreux. Un millionième d'ozone peut être perçu et il faut se garder de respirer de l'ozone concentré car, dans ces conditions, ce gaz provoque l'inflammation des muqueuses et des bronches.

L'ozone a une saveur *sui generis*, rappelant celle du homard.

* **Couleur et liquéfaction.** — Sous une faible épaisseur le gaz l'ozone paraît incolore, mais en réalité il présente une teinte bleue très marquée, rappelant celle du ciel.

L'ozone serait plus liquéfiable que l'oxygène mais moins cependant que l'acide carbonique.

On peut se rendre compte de la couleur bleue de l'ozone, en faisant passer lentement un courant d'oxygène ozonisé, sortant de l'appareil à effluves, de Berthelot, dans un tube en verre de 2 mètres de long, puis en observant le gaz après avoir placé une feuille de papier blanc derrière le tube.

Si l'on place ce tube entre une flamme et un spectroscope, le spectre d'absorption de l'oxygène ozonisé par l'effluve

électrique, observé avec le spectroscope, présente onze bandes obscures bien nettes dans la partie visible du spectre. Quelques-unes de ces bandes coïncident avec des bandes d'absorption dues à l'atmosphère et différentes de celles produites par la vapeur d'eau.

Selon M. Chappuis, par la considération de la carte des raies d'Angström on constate qu'entre la raie D et la raie α se

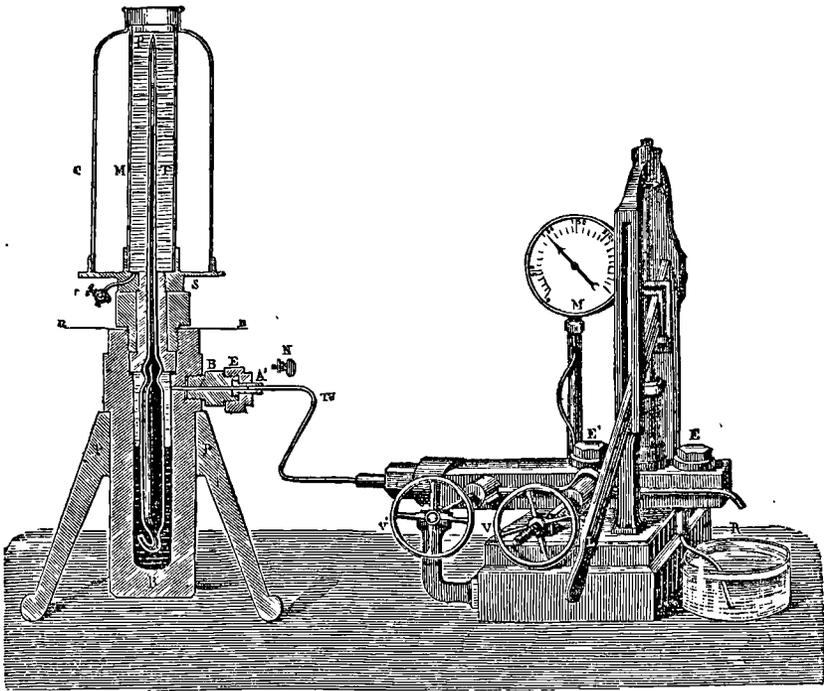


Fig. 4. — Appareil de compression Caillelet.

trouve une bande qui s'étend de 606 à 613 et dont une partie coïncide avec la bande la plus large due à l'ozone.

Certainement, la coloration bleue de l'ozone influe sur la coloration du ciel et pour la comparaison des spectres on pourrait apprécier les proportions d'ozone contenues dans l'air et expliquer s'il suffit seul à produire le bleu du ciel.

La transformation isomérique de l'oxygène en ozone, sous

l'influence de l'effluve électrique, est soumise à des lois simples, la proportion d'ozone croît peu avec la pression pour chaque température, tandis que si la température passe de $+ 20^{\circ}$ à $- 57^{\circ}$ la proportion d'ozone quintuple.

Si l'on vient à cesser l'action des décharges électriques, le mélange d'oxygène et d'ozone se conserve sans altération appréciable lorsqu'on a soin de le maintenir à une température constante inférieure à 0° . Tenant compte de ces considérations sur la stabilité relative de l'ozone, MM. Hautefeuille et Chappuis ont pu comprimer ce gaz et obtenir des tensions de plusieurs atmosphères.

Dans leurs expériences ils se sont servis de l'appareil de compression de Cailletet (fig. 4), ce qui leur a permis d'examiner l'ozone sous pression.

Ce gaz était préparé dans un appareil à effluves de Berthelot où l'oxygène pénétrait par un robinet à trois voies, subissait l'action de la décharge électrique afin de se transformer en ozone, puis sortait par un robinet pour pénétrer au moyen d'un conduit latéral dans l'éprouvette T de l'appareil Cailletet terminée par un tube capillaire.

Afin d'ozoniser à basse température, les appareils à effluves de Berthelot et de compression de Cailletet étaient plongés chacun dans un vase contenant du chlorure de méthyle.

Le robinet à trois voies permettait, non seulement de communiquer avec une source d'oxygène et avec l'appareil à effluves, mais encore avec une trompe à vide.

Tout d'abord, dans le manuel opératoire, le vide était pratiqué dans le système d'appareils, puis l'oxygène envoyé dans l'appareil à effluves de Berthelot y était maintenu environ un quart d'heure ; on obtenait ainsi 20 % d'ozone en poids.

Cet oxygène fortement ozoné était envoyé, en plusieurs fois, dans l'éprouvette T, qu'on retirait ensuite du chlorure

de méthyle et qu'on séparait de l'appareil à effluves par un trait de feu.

Cette éprouvette portée ensuite dans l'appareil de Cailletet était ouverte sous le mercure par un trait de lime à sa partie inférieure; en comprimant lentement le gaz dans l'éprouvette T, par du mercure refroidi à 0° , l'ozone était refoulé dans le tube capillaire, maintenu à -23° , et acquérait une coloration bleu d'azur qui s'accroissait d'autant plus qu'on réduisait le volume.

Si l'on comprime l'ozone à plusieurs atmosphères, sa couleur devient bleu d'indigo.

La liquéfaction de l'ozone en gouttelettes bleu d'indigo a pu être obtenue par MM. Hautefeuille et Chappuis en comprimant avec l'appareil Cailletet un mélange de 10 % en poids d'ozone renfermé dans l'éprouvette T de l'appareil terminée par le tube capillaire mais dont la partie supérieure était recourbée vers le bas.

Cette branche descendante plongeait dans un jet de chlorure de méthyle liquide, qui permettait d'abaisser la température à -100° .

Ebullition. — Olszewski, en liquéfiant de l'ozone dans un tube refroidi à $-184^{\circ}4$, par l'oxygène liquide en ébullition, sous la pression atmosphérique, a remarqué que l'ozone se vaporisait lorsqu'on portait le tube dans de l'éthylène liquide refroidi à -140° .

Au contraire, lorsque la température de l'éthylène se rapprochait de son point d'ébullition, l'ozone se vaporisait très rapidement, et de là il a été conclu que la température d'ébullition était voisine de -106° .

M. Troost a repris l'expérience et a cherché à déterminer le point d'ébullition avec plus de précision.

Pour mesurer la température, un couple constantan, donnant une courbe, était employé, en considérant : la glace

fondante, les points d'ébullition du chlorure de méthyle seul ou traversé par un courant d'air, la température d'un mélange d'acide carbonique solide et du chlorure de méthyle, le point d'ébullition du protoxyde d'azote, celui de l'éthylène liquide ou la température de fusion de l'éthylène solide et le point d'ébullition de l'oxygène liquide sous la pression atmosphérique.

Cet appareil permettait d'apprécier des températures à moins d'un demi degré près.

L'ozone était produit au moyen d'un ozoniseur de Berthelot et ce gaz était maintenu vers -79° par un mélange d'acide carbonique solide et de chlorure de méthyle.

La liquéfaction de l'ozone était produite dans un tube vertical plongeant par sa partie inférieure dans un récipient renfermant de l'oxygène liquide.

Dans l'ozone liquéfié était placée par avance une des soudures du couple fer-constantan, l'autre soudure plongeait dans la glace fondante.

On déterminait le point d'ébullition de l'ozone, en baissant le bain d'oxygène liquide, de façon que l'extrémité inférieure du tube vertical renfermant l'ozone soit à plus de 3 centimètres du bain d'oxygène liquide.

Le couple fer-constantan était relié à un galvanomètre Desprez-d'Arsonval, et les déviations étaient notées sur ce galvanomètre.

Tout d'abord, la déviation diminuait lentement, puis restait fixe pendant tout le temps que durait l'ébullition de l'ozone liquide, cette déviation diminuait ensuite rapidement jusqu'à ce que la soudure soit à la température de l'oxygène gazeux.

En considérant la déviation stationnaire et en la reportant sur la courbe, la température de -119° était obtenue.

La température d'ébullition de l'ozone est donc de -119° .

Chaleur de formation et stabilité de l'Ozone. — Lorsqu'on fait passer un courant d'ozone, fourni par l'effluve électrique ou décharge obscure, dans une solution titrée d'acide arsénieux, une partie se transforme en acide arsénique avec dégagement de chaleur.

Par les variations de température observées, M. Berthelot a calculé la chaleur dégagée par la transformation de l'ozone gazeux et de l'acide arsénieux étendu en acide arsénique.

La quantité d'oxygène consommée pour cette transformation a été fournie par l'analyse.

Des résultats obtenus il résulte que 8 grammes (1 équivalent) d'oxygène, c'est-à-dire 24 grammes d'ozone = $O_3 + 31^{cal},4 + 34^{cal},4$ ou en prenant la moyenne $32^{cal},9$.

Mais M. Berthelot a adopté $34^{cal},4$ comme plus en rapport avec les chiffres fournis par les expériences les plus précises.

Or Favre a trouvé + 19,55 et Thomsen + 19,59 c'est-à-dire en moyenne + $19^{cal},6$ pour la chaleur dégagée par l'oxydation de l'acide arsénieux étendu par l'oxygène libre.

Si l'on fait la différence $(+ 34,4) - (+ 19,6)$ on trouve + 14,8 pour la chaleur dégagée pour la métamorphose de de l'ozone en oxygène, c'est-à-dire que la chaleur dégagée pour la formation de l'ozone est de — 14,8 et pour un atôme

$$3\theta = O_3 = - 29,6$$

L'ozone est un corps formé avec absorption de chaleur et cet excès de chaleur se dégage dans les oxydations, excès de chaleur ou d'énergie qui a été emmagasiné sous l'influence de l'électricité.

L'ozone est un corps peu stable, comprimé rapidement, il se décompose avec dégagement de chaleur et de lumière et produit une forte détonation avec éclair jaunâtre.

Vers 100° C l'ozone se transforme lentement en oxygène et cette transformation se produit rapidement vers 250°.

Lorsqu'on maintient de l'oxygène ozoné à une température

constante inférieure à 0° , sa stabilité est relative dans ces conditions.

M. Berthelot a défini la stabilité de l'ozone en prenant des flacons en verre de 250 centimètres cubes environ, remplis d'oxygène ozoné par l'effluve à 12° de température.

Le titre initial de l'ozone, qui était de $2^{\text{cc}},2$ d'ozone, devient $2^{\text{cc}},1$ après 24 heures, $1^{\text{cc}},2$ après 5 jours et $0,4$ après quatorze jours.

Au bout de 51 jours, on distinguait une trace à peine sensible d'ozone, mais après 60 jours aucune trace d'ozone n'était perceptible soit par l'odeur soit par le réactif iodure de potassium.

La vitesse de destruction de l'ozone est d'autant plus grande que le gaz est plus riche.

Les essais avaient été effectués avec de l'ozone sec, et l'eau pure ne paraît pas avoir accéléré la destruction du gaz, tout au moins pendant les deux premières semaines des essais.

De ce qui précède, l'ozone n'a point de tension finie de dissociation, fait qui concorde avec sa formation endothermique.

L'ozone a été considéré souvent comme un gaz dont les particules seraient chargées d'électricité négative, les expériences effectuées par M. Berthelot sur l'influence équivalente des deux électricités dans sa formation ne sont pas favorables à cette hypothèse.

Solubilité. — L'ozone doit être considéré comme soluble dans l'eau, il lui communique momentanément son odeur caractéristique et sa saveur.

Si l'eau ozonée renferme une quantité d'ozone assez grande, l'argent et le mercure sont oxydés, il se forme des précipités de peroxyde de cobalt et de manganèse avec les sels de cobalt et de manganèse et avec l'éther on obtient de l'eau oxygénée.

On constate parfaitement la formation de l'eau oxygénée

par l'eau ozonée en présence de l'éther en remplissant à quelques centimètres près un tube de 50 à 60 centimètres avec de l'eau ozonée, puis en versant un peu d'éther et d'acide chromique.

Après avoir bouché le tube avec le doigt et l'avoir retourné deux ou trois fois sans l'agiter, on obtient une coloration bleue de l'éther, due à la formation de l'acide perchromique indiquant la présence de l'eau oxygénée.

Par agitation de l'eau à 0° avec de l'oxygène ozoné, provenant de l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu, Carius a trouvé qu'un litre d'eau à 0° était susceptible de dissoudre 4 à 5 centimètres cubes d'ozone à 0° et sous la pression 760.

M. Maillefert a recherché la solubilité de l'ozone dans l'eau, en dosant directement l'ozone dissous dans l'eau et l'ozone non dissous, qui restait dans le mélange gazeux au-dessus de la solution.

Les résultats obtenus pour la solubilité de l'ozone dans l'eau sont les suivants :

Température	Poids de l'ozone dissous dans un litre d'eau	Poids de l'ozone dans un litre du mélange gazeux	Rapport des deux poids d'ozone ou coefficient de solubilité de l'ozone
	milligrammes	milligrammes	
0°	39,4	61,5	0,641
6°	34,3	61	0,562
11°,8	29,3	59,6	0,500
13°	28	58,1	0,482
15°	25,9	56,8	0,456
19°	21	55,2	0,381
27°	13,9	51,4	0,270
32°	7,7	39,5	0,195
40°	4,2	37,6	0,112
47°	2,4	31,2	0,077
55°	0,6	19,2	0,031
60°	0,0	12,3	0,000

Il est intéressant de constater qu'à la pression de $0^m,76$ l'eau dissoudrait à 0° près des $\frac{2}{3}$ de son volume d'ozone et ét vers 12° la moitié, c'est-à-dire plus de 15 fois que l'oxygène dans les mêmes conditions de température et de pression.

Pour la solubilité de l'ozone dans l'eau acidulée le coefficient de solubilité est le même avec l'eau pure jusque vers $+20^\circ$, mais à partir de $+20$ à $+25^\circ$ il augmente.

Température	Coefficient de solubilité de l'ozone dans l'eau acidulée
30°	0,240)
33°	0,224)
$42^\circ,7$	0,174)
49°	0,156
57°	0,096

1 litre d'eau = $0^c,7$ SO^+H^2 .
1 litre d'eau = $0^c,9$ SO^+H^2 .
1 litre d'eau = $0^c,3$ SO^+H^2 .

Dans les essences de térébenthine et de cannelle l'ozone se dissout facilement.

Magnétisme. — Pour évaluer le magnétisme spécifique de l'ozone, Becquerel installa sur un gros électro-aimant une balance de torsion enfermée dans une éprouvette verticale en verre où l'on pouvait faire le vide et introduire l'ozone.

Le fil de torsion avait $0^m,32$ de long, il était en or et contenait un petit tube en verre rempli d'air, mais fermé à ses deux extrémités.

Il résulte des expériences entreprises sur l'ozone que ce gaz serait plus magnétique que l'oxygène et que le rapport du magnétisme spécifique de l'ozone à celui de l'oxygène est très notablement plus grand que le rapport des densités.

Phosphorescence. — Dans de certaines conditions l'ozone produit des phénomènes lumineux, du reste M. Otto

a pu constater ce fait en aspirant de l'air ozoné par une trompe à eau, il y avait une lueur vive dans la trompe et 5 à 6 secondes après sa sortie l'eau conservait sa lueur.

Si on introduit dans un récipient cylindrique de l'oxygène ozoné renfermant environ 40 à 50 milligrammes d'ozone par litre, puis de l'eau ordinaire qui contient naturellement des traces de matières organiques, on constate qu'en portant le tout dans un cabinet noir, on obtient par agitation une lueur persistante pendant plusieurs secondes.

Après agitations successives, la lueur diminue et au bout de 5 à 6 fois la phosphorescence disparaît complètement, cependant il reste encore la plus grande partie de l'ozone et les phénomènes de phosphorescence recommencent si on vient à remplacer l'eau.

Dans le cas où l'on prend de l'eau rigoureusement pure dépourvue de substances minérales ou organiques, on ne constate aucune luminosité, même avec de l'ozone très concentré.

En expérimentant avec l'alcool, le benzène, le thiophène, le lait, l'urine on obtient des phénomènes de luminosité surtout accentués par l'urine.

Il résulte que la luminosité produite par le contact de l'eau et de l'ozone est due à la présence des matières organiques contenues dans l'eau, la plupart des matières organiques pouvant produire avec l'ozone des phénomènes de phosphorescence.

Propriétés caractéristiques et comparées de l'ozone et de l'oxygène. — L'ozone et l'oxygène possèdent des propriétés caractéristiques bien marquées qui permettent de distinguer facilement chacun de ces gaz.

Houzeau a défini certaines de ces propriétés, et nous indiquerons en dehors de certains caractères physiques quelques

propriétés chimiques qui serviront à faire rapidement la distinction de l'ozone et de l'oxygène :

Propriétés de l'ozone à + 15°	Propriétés de l'oxygène à + 15°
Gaz très odorant, possédant une saveur de homard.	Gaz incolore, inodore, insipide.
Commence à se détruire vers 100°.	Très stable à toutes températures.
Agent puissant d'oxydation.	Faible agent d'oxydation.
Décolore le tournesol bleu.	Ne décolore pas le tournesol bleu.
Décompose rapidement l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté.	Ne décompose pas l'iodure de potassium.
Oxyde rapidement l'ammoniaque et le transforme en azotate.	N'oxyde pas l'ammoniaque.
Décompose l'acide chlorhydrique et met le chlore en liberté.	Ne décompose pas l'acide chlorhydrique.
Oxyde l'hydrogène phosphoré avec production de lumière.	N'oxyde pas l'hydrogène phosphoré.
Oxyde l'argent.	N'oxyde pas l'argent.
Corrode le caoutchouc et le liège.	Ne corrode pas le caoutchouc et le liège.

CHAPITRE III

L'OZONE DANS L'AIR ATMOSPHERIQUE

La présence de l'ozone dans l'air atmosphérique a donné lieu à de nombreuses discussions.

Schoenbein ayant constaté que l'ozone possédait la propriété de déplacer l'iode de l'iodure de potassium et de bleuir par suite le papier amidonné, reconnut qu'un papier ainsi imprégné d'amidon et d'iodure de potassium, exposé à l'air atmosphérique, bleuissait sous son influence.

De ce fait, il conclut à l'existence de l'ozone dans l'air atmosphérique.

La quantité d'ozone devait varier suivant le lieu et avec le temps dans un lieu déterminé.

Cloëz n'admettait pas que le bleuissement du papier ioduro-amidonné soit suffisant pour démontrer la présence de l'ozone dans l'air, car dans ses expériences particulières, il avait constaté que sous l'influence des huiles essentielles, continuellement exhalées des plantes vertes et aromatiques, des vapeurs rutilantes et de l'acide azotique, corps qui selon lui se trouvent généralement dans l'air, le papier ioduro-amidonné bleuissait sans avoir besoin de faire intervenir l'ozone.

De plus, Cloëz n'admettait pas qu'un corps doué de propriétés oxydantes comme l'ozone puisse exister dans l'air, étant donné que les poussières et les vapeurs qui y sont

contenues, en s'oxydant doivent forcément amener sa destruction.

Par contre, Bineau démontra que les expériences de Cloëz ne pouvaient être considérées comme probantes et les déductions qu'il en avait tirées comme exactes.

En effet, les papiers ioduro-amidonnés qui ne sont pas soustraits de la lumière subissent son influence, l'iode est mis rapidement en liberté et volatilisé, la combinaison de l'iode avec l'amidon ne se fait pas et la coloration bleue n'a pas lieu.

Houzeau, de son côté, montra dans ses essais que l'atmosphère ne contenait pas de vapeurs nitreuses, en prenant un papier de tournesol rouge vineux dont la moitié seulement était iodurée.

Par l'exposition de ce papier à l'air, dans de nombreuses expériences, il fut constaté que la partie non iodurée ne changeait pas de coloration, ce qui prouvait l'absence de vapeurs nitreuses, qui, dans le cas où elles auraient existé, auraient fait sentir d'une façon remarquable leur action acide sur le papier.

Au contraire, la partie iodurée bleussait, par suite de la mise en liberté par l'ozone de la potasse qui rendait alcalin le papier de tournesol.

Il a été reconnu par M. Berthelot, en 1878, que les tensions électriques faibles, comme celles qui se produisent dans l'atmosphère, engendraient de l'ozone, et il est actuellement admis que l'air renferme de l'ozone et que c'est grâce à lui que les papiers ioduro amidonnés, préparés suivant les méthodes de Schoenbein et de Houzeau, bleussent par leur exposition dans l'air atmosphérique.

Dans les oxydations lentes, dans les oxydations à froid, l'ozone se forme dans l'atmosphère, ces phénomènes peuvent intervenir pour en motiver sa présence.

L'activité chimique de l'air, due à la présence de l'ozone,

varie du jour au lendemain dans un même lieu et la manifestation de l'ozone produit des différences considérables dans des lieux différents à une heure déterminée d'un même jour; c'est ainsi que l'ozone paraît se produire en plus grande quantité la nuit que le jour.

L'état hygrométrique de l'air aurait une influence sur la production de l'ozone atmosphérique.

Par les temps de pluie et d'orage la production d'ozone est plus importante que par le beau temps.

On sait que par les temps humides, l'air renferme plus d'électricité que par les temps secs, il y a donc une relation intime entre ces phénomènes.

Les vents, suivant leur intensité exercent une grande influence sur la manifestation de l'ozone.

Marié Davy, en 1865, a établi la loi générale suivante, relative à l'influence des bourrasques, en France, sur l'ozonmètre.

Quand le centre d'une bourrasque traverse la France, toutes les stations situées au sud de la trajectoire ont beaucoup d'ozone, celles qui sont au nord en ont peu ou point.

Si le vent tourne à l'ouest ou au sud, il y a beaucoup d'ozone; au contraire, s'il tourne au nord l'ozone tend à disparaître et même disparaît entièrement.

Les vents qui soufflent du sud, particulièrement ceux situés entre le sud et l'ouest sont très riches.

Les localités influent donc sur les propriétés chimiques de l'air, et Houzeau a constaté après huit années d'expériences consécutives, que les saisons exerçaient aussi les plus grandes influences sur les manifestations de l'ozone atmosphérique.

Au printemps, sa proportion d'ozone atteindrait un maximum, puis en été, tandis qu'en automne et en hiver elle serait relativement très faible.

C'est surtout, d'après M. Bérigny, au mois de mai que la

proportion d'ozone se trouve être la plus forte dans l'air atmosphérique, et au mois de novembre elle est à son minimum.

Relativement à la teneur générale de l'air en ozone, correspondante aux différents mois de l'année on pourrait les ranger dans l'ordre suivant, d'après leur importance : mai, mars, avril, juin, août, juillet, septembre, janvier, octobre, février, novembre.

Nous ferons remarquer que le mois de mai, qui est celui où l'air atmosphérique est le plus riche en ozone, est précisément celui où la végétation atteint son maximum d'activité.

Au contraire, au mois de novembre, époque de la chute des feuilles, c'est-à-dire au minimum de la végétation, la teneur de l'air en ozone est elle-même à son minimum.

Au mois de février où la quantité d'ozone est des plus faibles, la putréfaction des feuilles se poursuit.

Il y aurait donc, d'après ces considérations, une certaine relation entre les phénomènes de la végétation et la présence de l'ozone dans l'air.

Marié Davy a cherché à constater si les plantes dégageaient de l'ozone, en faisant passer sur des plantes diverses un courant d'air dépouillé d'ozone au préalable, et en recherchant, après son passage, si l'air renfermait de l'ozone à l'aide de la méthode de dosage employée à l'observatoire de Montsouris.

Les résultats obtenus ont été négatifs et on n'a pu déceler la présence de l'ozone. Cela ne veut pas dire cependant qu'il ne se forme pas d'ozone, mais que les plantes peuvent exhaler plus de matières réductrices qu'il n'en faut pour détruire tout l'ozone formé.

Si donc, dans les conditions normales d'existence, les plantes dégagent de l'ozone, cet ozone serait détruit par d'autres corps exhalés.

Les expériences précédentes ne permettent pas de déduire

que les végétaux ne peuvent pas devenir une source d'ozone, et si l'on considère les endroits où se trouvent des végétaux comme les forêts par exemple, on constate que l'atmosphère est plus riche en ozone que les endroits non boisés.

On pourrait expliquer ce fait par l'humidité qui est toujours plus grande dans les forêts, les papiers ioduro amidonnés de Schœnbein se colorant d'autant plus que l'humidité est plus grande, mais il est plus rationnel d'admettre que l'ozonisation de l'air se produit, d'une façon particulière, à la faveur des essences résineuses ou autres principes secrétés par les végétaux.

De ses expériences G. Kosmann a conclu que les plantes dégagent du sein de leurs feuilles et des parties vertes, de l'oxygène ozoné.

Au contraire les fleurs blanches ou colorées et l'intérieur des corolles ne dégageraient pas d'ozone.

Pendant le jour il y aurait production de l'ozone par les plantes, mais cessation pendant la nuit.

Le D^r Peyrou, après un travail basé sur plus de 700 observations, a admis que la végétation favorisait la formation de l'ozone et que la production d'ozone était d'autant plus grande que la végétation ambiante était plus active, d'où la relation entre les saisons et la particularité que le maximum de l'ozone est au printemps.

La proportion de l'ozone dans l'air atmosphérique est variable ainsi que nous venons de le voir, mais sa quantité maximum à la campagne, dans les conditions météorologiques normales, est d'environ $\frac{1}{450\ 000}$ de son poids ou $\frac{1}{700\ 000}$ de son volume.

L'ozone est plus abondant à la campagne que dans les bourgs; dans les villes il y en a peu ou point.

Dans les agglomérations et au voisinage des usines, l'ozone est souvent détruit par les poussières.

Il est facile de constater les variations de l'ozone dans l'air qui se trouve à proximité des foules, tel que celui des marchés ou des fêtes publiques.

En disposant des papiers ozonométriques à proximité d'un marché ou d'une fête publique, on constate que pendant l'heure du marché ou de la fête où il y a foule, les papiers ozonométriques n'indiquent point ou presque pas d'ozone; une fois le marché ou la fête terminée et la foule éloignée, les ozonomètres marquent des quantités notables d'ozone.

Au fur et à mesure qu'on s'élève, l'ozone semble augmenter.

Dans les hautes régions, les montagnes, l'ozone est plus abondant que dans les régions inférieures, les plaines.

Sur les bords de la mer on trouve généralement plus d'ozone que dans l'intérieur des terres.

En général, chaque fois qu'on s'éloigne d'une agglomération ou de foyers de poussières atmosphériques, la proportion d'ozone augmente.

De la diminution ou de l'absence d'ozone dans une localité, on peut déduire que l'air est moins pur ou corrompu, ce qui fait rechercher, au point de vue hygiénique, l'air de la mer, des montagnes, de la campagne de préférence à celui des villes ou agglomérations.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'OZONE SUR L'ORGANISME

Action de l'ozone sur la respiration. — L'ozone, par suite de ses propriétés oxydantes énergiques, est dangereux à respirer à des doses élevées.

Il peut alors occasionner des picotements de la gorge, de la toux, de l'oppression de poitrine, des nausées, des vomissements et un trouble général dans l'organisme.

A faible dose, ces accidents ne se produisent pas, et l'air atmosphérique qui en renferme des quantités très faibles, produit au contraire par sa présence, des effets salutaires, ce qui fait rechercher l'air de la mer, des montagnes ou de la campagne.

Par l'ozone qu'il contient, l'air, même à sa dose maximum de $\frac{1}{450\ 000}$ de son poids, est un excitant utile.

Autrefois, on considérait que respirer au maximum $0^{\text{e}},002$ d'ozone était suffisant pour provoquer un spasme des bronches, une irritation des organes respiratoires, une altération remarquable des poumons et des troubles graves dans tout l'organisme.

Schœnbein prétend avoir constaté la mort d'un chien qui n'avait pas respiré plus de 2 milligrammes d'ozone contenus dans de l'air ozoné, l'autopsie révéla que l'animal avait les poumons fortement rouges, et toutes les membranes mu-

queuses des organes respiratoires présentaient une inflammation prononcée.

Sous l'influence de l'ozone qui peut être comparé à de l'oxygène extrêmement actif, il se produit avec ce corps ce qui a lieu avec de l'oxygène pur ordinaire.

Un chien qui respire cet oxygène finit par périr par suite de l'inflammation des organes respiratoires.

Cette dose de 0^{sr},002 d'ozone, qui était considérée comme nuisible à l'organisme humain, a été établie d'après les résultats d'expériences faites avec les moyens dont disposaient à l'époque les expérimentateurs pour produire ce gaz.

Ce gaz devait surtout son énergique action funeste aux impuretés qu'il renfermait dues aux modes primitifs de préparation ainsi qu'aux manières d'opérer.

L'ozone qui était obtenu alors pour les expériences, était préparé au moyen du phosphore; le gaz ozone se trouvait ainsi mélangé à des vapeurs d'acide phosphorique, corps toxique qui ne manquait pas d'exercer son action nuisible sur l'économie.

Desplats s'était aperçu de la présence de l'acide phosphorique et du rôle néfaste que jouait cet acide mélangé à l'ozone.

Afin d'éviter la formation de l'acide phosphorique, il eut recours à la préparation de l'ozone par l'électrolyse de l'eau, et dans ses expériences entreprises sur des cochons d'Inde, en 1857, il absorbait de plus l'acide carbonique, exhalé par les animaux placés sous une cloche, au moyen d'une solution de potasse.

Dans ces conditions, l'action de l'ozone fut trouvée moins grave et plus lente à se produire.

Ireland, en 1863, constata que par l'ozone, préparé au moyen du permanganate de potasse, l'air ozoné était bien-faisant, non seulement pour la respiration qu'il accélère, mais encore pour la circulation et le système nerveux.

— Depuis, les moyens d'obtenir de l'ozone ont été perfectionnés, et l'oxygène peut être obtenu pur, d'une façon appréciable, économique et facile.

En employant de l'ozone pur, et en éliminant les produits exhalés pendant la respiration des animaux sous cloche, les expériences précédentes qui ont été répétées ont montré qu'aucune altération ni aucun malaise n'ont eu lieu sur des animaux auxquels on faisait respirer des doses d'ozone dépassant même $0^{\text{sr}},002$.

L'ozone produit des effets bienfaisants incontestables, mais il en est avec ce corps comme avec beaucoup de remèdes, à certaines doses il est susceptible de provoquer des désordres dans l'économie.

C'est ainsi que Barlow, qui en 1879, employa l'ozone préparé par l'effluve électrique, estima que l'air renfermant $\frac{1}{100}$ d'ozone provoquait de la bronchite et que si on le respirait pendant une heure, il pourrait produire de graves accidents mêmes mortels.

A forte dose, l'ozone déprime le système nerveux, la respiration se ralentit, et par suite l'absorption de l'oxygène et l'élimination de l'acide carbonique diminuent de plus en plus, il y a alors intoxication par l'acide carbonique.

On constate, à l'autopsie des sujets, que la muqueuse pulmonaire porte des lésions constituées par une altération des parois des vésicules aériennes du poumon ; par suite de ces lésions l'acide carbonique produit s'accumule dans le sang.

La mort par l'ozone doit être attribuée : à une asphyxie résultant de la destruction de l'épithélium pulmonaire, aux suites d'une bronchite ou à une intoxication par l'acide carbonique.

Le Docteur Donatien Labbé, a montré en 1887, que les quantités d'ozone qu'on considérait autrefois comme devant amener des troubles par respiration ne provoquaient aucun

malaise, mais au contraire une amélioration de l'organisme non-seulement chez les hommes bien portants, mais aussi chez des malades comme des phtisiques.

Par des expériences précises, il a montré que les essais antérieurs sur la respiration de l'ozone avaient été conduits d'une manière défectueuse en employant du gaz ozoné non pur et en plaçant ensuite les sujets soumis à la respiration de l'ozone dans de mauvaises conditions.

En produisant de l'ozone par l'effluve électrique dans un appareil Houzeau, il a pu faire respirer ce gaz à la dose de plus de 0,002, à des animaux placés dans une cage, disposée convenablement pour permettre aux produits de la respiration de s'échapper, sans que les animaux aient été incommodés.

Après s'être soumis lui-même à des inhalations d'air ozoné produit par un tube Houzeau muni d'une embouchure en forme de pavillon, le Docteur Donatien Labbé a pu respirer pendant une $1/2$ heure de l'air ozoné renfermant d'après l'analyse un dixième de milligramme d'ozone par litre d'air, sans avoir pu ressentir la plus petite gêne et le plus léger corryza.

De même, l'inhalation d'ozone a été pratiquée sur des tuberculeux pendant plusieurs mois et pendant un quart d'heure chaque jour ; ces malades n'ont éprouvé aucun accident, mais au contraire, un bien-être général se manifestait chez ces malades qui recouvraient peu à peu leur appétit.

Ces observations ont consacré d'une façon définitive les conditions de la respiration de l'air ozoné et son emploi possible en thérapeutique dont nous examinerons le rôle dans le chapitre suivant.

Action de l'ozone sur la circulation. — Claude Bernard en 1856 conclut, à la suite d'une série d'expériences, que l'ozone n'exerçait pas d'action appréciable sur le sang.

Etant donnée l'instabilité du sang en présence des matières organiques, il pensait que le contact seul du sang suffisait pour détruire l'ozone et le transformer en un corps analogue à de l'air ordinaire sans action par conséquent.

Même par agitation du sang dans un tube à essai avec de l'oxygène ozonisé, Claude Bernard ne reconnut aucune action sur le sang, même hors de l'organisme ; or il paraît probable que ces expériences ont été faites avec de l'oxygène pas assez riche en ozone.

Binz remarqua, en examinant l'action de l'ozone sur une solution aqueuse d'albumine, qu'il se produisait une altération de l'albumine et que la présence de l'ozone libre n'était plus décelable.

Le fait de la disparition de l'ozone au contact du sang peut donc s'expliquer par la modification apportée à l'albumine du sang.

En 1867, Huisinga reconnut que l'ozone oxydait rapidement l'hémoglobine et la décolorait, puis ce fut Dogiel qui constata l'altération du sang sous l'influence de l'ozone, il remarqua que ce sang devenait visqueux, vert jaunâtre, ensuite incolore.

Le sang des animaux morts en respirant de l'air ozoné, est comparable à celui provenant des animaux asphyxiés par l'acide carbonique, il y aurait intoxication par ralentissement des fonctions respiratoires.

Les effets de l'ozone dans la circulation sont différents suivant les doses absorbées, et Mount Bleyer admet que l'ozone au contact de l'hémoglobine du sang la transforme en oxyhémoglobine qui fournit le sang artériel.

D'après les résultats des différentes expériences de Donatien Labbé, l'ozone, absorbé à dose convenable, augmenterait dans l'organisme la proportion d'oxyhémoglobine jusqu'à ce que son taux soit normal.

Il y aurait donc bien formation d'oxyhémoglobine, mais

une fois le chiffre physiologique obtenu, des inhalations répétées ne permettent pas d'enrichir davantage le sang en oxyhémoglobine.

Il y a en outre un fait très important qui se produit, c'est qu'en même temps que le nombre des globules rouges subit une augmentation proportionnelle à celle de l'oxyhémoglobine, l'action de l'ozone fournit une progression décroissante des globules blancs.

Par ces observations, on voit le rôle que peut jouer l'ozone au point de vue thérapeutique.

Action de l'ozone sur la nutrition. — Dans toutes ses expériences sur l'influence de l'ozone sur la nutrition, le Dr Peyrou a constaté à l'analyse une augmentation de l'urée dans les urines.

Pour opérer, l'ozone était produit par l'appareil à effluves de Berthelot et, afin d'obtenir les résultats les plus exacts possibles, les chiens soumis à l'action de l'ozone étaient nourris avec des aliments peu azotés pour éviter les variations considérables qui pourraient se produire en donnant une nourriture trop substantielle aux animaux en observation.

Des résultats obtenus à la suite d'une série d'expériences, on en déduit la moyenne suivante :

Désignation	Volume d'urine	Urée	Acide phosphorique
Avant	20,6	22,30	1,256
Pendant	22,6	23,34	1,360
Après	21,4	19,14	1,050

Si l'on considère les chiffres fournis pour l'urée et l'acide phosphorique, on remarque que les proportions d'urée et

d'acide phosphorique éliminées ont été plus riches pendant les inhalations d'ozone et le rapport entre l'urée et l'acide phosphorique est sensiblement le même.

Pour éviter les difficultés qu'il y a de faire absorber chaque jour un même poids de matières azotées à des chiens, pour obtenir une quantité constante d'urée par l'alimentation, et par suite, pour pouvoir observer convenablement les effets de l'ozone, le Dr Peyrou mit les chiens à la diète.

Dans ces conditions, on constata sur ces chiens mis à la diète, mais qui cependant avaient de l'eau à discrétion, qu'il y avait augmentation de l'azote total, de l'urée et de l'acide phosphorique éliminés par les urines.

Les rapports fournis entre l'azote total et l'urée, l'urée et l'acide phosphorique étaient restés sensiblement les mêmes après inhalation d'ozone.

Les observations de MM. les docteurs Donatien Labbé, Oudin Peyrou, et Caritzalis sont concordantes, et elles montrent toutes que la quantité d'urée augmente dans les urines par les inhalations d'ozone.

Les oxydations et les combustions étant plus énergiques, il est nécessaire de renouveler les aliments d'où proviennent dans ces conditions l'appétit constaté et l'augmentation de poids des sujets soumis aux actions de l'ozone.

CHAPITRE V

ROLE DE L'OZONE EN THÉRAPEUTIQUE

Un grand nombre d'essais ont été faits pour appliquer l'ozone dans diverses maladies, les résultats de l'emploi de l'ozone en thérapeutique ont été particulièrement concluants dans l'appauvrissement du sang en général, de l'anémie provenant du surmenage, de la chloro-anémie, de l'anémie syphilitique, saturnine, etc.

Dans la nutrition, dans la respiration, et sur le système nerveux l'ozone agit avec efficacité.

Sur les voies respiratoires l'ozone exerce aussi une action efficace, les bronchites et les coqueluches sont soignées avec satisfaction.

Ce remède, par des inhalations prolongées est non-seulement capable d'apporter aux tuberculeux un soulagement, mais encore la guérison de la tuberculose traitée à ses débuts.

Sur les fonctions nutritives, il y a excitation, l'appétit se recouvre chez les malades, l'élimination de l'urée et de l'acide phosphorique augmente.

Enfin, il convient de signaler l'application de l'ozone dans le traitement du cancer et des maladies infectieuses. Nombreux sont les médecins et les Instituts médicaux qui font actuellement usage de l'ozone en thérapeutique.

En dehors de l'ozone obtenu au moyen de générateurs électriques, qu'on ordonne aux malades dans des conditions

variables avec la maladie, on a proposé aussi certains remèdes consistant en produits chimiques destinés à l'usage interne qui sont susceptibles de fournir de l'ozone dans l'organisme par l'action des acides.

Le peroxyde de zinc ou ektogan et le peroxyde de magnésium ou hopogan dégagent de l'eau oxygénée et de l'ozone en présence des acides, ont été préconisés en médecine ces dernières années.

L'eau oxygénée et l'ozone formés exercent une action locale antiseptique et oxydante ; l'hopogan a été ordonné avec succès dans le traitement des fermentations gastro-intestinales anormales.

Conditions de l'ozone en thérapeutique. — Dans ses expériences, le Dr Donatien Labbé a employé l'air et non pas l'oxygène pour préparer l'ozone sous l'influence de l'effluve électrique.

Cet air était aspiré par une trompe soufflante, dans les proportions d'un litre par 40 secondes, après avoir été filtré sur une couche d'ouate antiseptique boriquée.

L'ozone ne dépassait pas $0^{\text{mgr}},_{11}$ à $0^{\text{mgr}},_{12}$ par litre d'air, quantité considérée comme la dose thérapeutique.

Un dixième de milligramme environ par litre d'air était obtenu en 40 secondes, les inhalations ne dépassaient guère 15 minutes, au bout de ce laps de temps le sujet en traitement avait respiré environ $2^{\text{mgr}},_5$ d'ozone.

Même respiré pendant une demi-heure les Drs Donatien Labbé et Oudin n'ont pas constaté des effets toxiques de la part de l'ozone.

Dans la pratique thérapeutique, les inhalations d'ozone produites dans les conditions spécifiées varient de 7 à 15 minutes.

Lorsqu'on fait usage de l'ozone dans des recherches médicales scientifiques, il est bon de connaître son état de pu-

reté, la richesse du gaz en ozone et le débit de ce gaz par minute ; ce n'est que dans ces conditions qu'il est possible de se rendre compte d'une façon précise des effets qu'il produit et de les répéter facilement d'une façon méthodique.

Dans les traitements médicaux, toutes ces conditions ont été facilitées aux malades, car ils ont à leur disposition des appareils pratiques, dont ils peuvent se servir eux-mêmes, établis spécialement pour fournir du gaz ozoné suffisamment pur et conforme aux exigences thérapeutiques.

En vérité, c'est le sujet qui le plus souvent est le meilleur juge et le régulateur rationnel des conditions du traitement, dont il est apte à se rendre exactement compte par les effets qu'il ressent, guidé en premier lieu par les prescriptions médicales.

Comme appareils producteurs d'ozone, spéciaux pour les usages thérapeutiques, on peut se servir des ozoneurs à effluves électriques tels que ceux de Chardin, de Donatien Labbé, d'Andréoli, de Séguy, Gaiffe, du Dr Oudin, du Dr Hugué (de Vars), etc.

Nous examinerons ces appareils dans la troisième partie de cet ouvrage, réservée à la production de l'ozone, dans le chapitre relatif aux ozoneurs pour petites applications.

Certains appareils tels que ceux de Chardin, Donatien Labbé, Séguy, Andréoli et Gaiffe sont portatifs et ont été construits spécialement en vue des usages thérapeutiques de l'ozone.

Suivant les usages auxquels on destine l'ozoneur, on peut faire communiquer le tuyau amenant le gaz ozone avec divers accessoires qui permettent ainsi de réaliser les conditions exigées suivant telle ou telle application médicale.

Dans l'appareil ozoneur portatif de Ch. Chardin que nous examinons dans le chapitre des ozoneurs, le tuyau de dégagement d'ozone est mis en relation avec une embouchure

mobile ou pavillon en verre ou en aluminium (fig. 5) lorsqu'on veut faire des inhalations d'ozone.

On peut remplacer le pavillon mobile par une embouchure (fig. 6) spéciale pour la bouche; ou par un iodozoneur (fig. 7), espèce de petit appareil en verre à deux tubulures destiné à recevoir le médicament qui doit saturer



Fig. 5. — Pavillon pour inhalations d'ozone.



Fig. 6. — Embouchure pour la bouche.

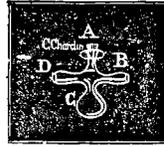


Fig. 7. — Iodozoneur ou porte médicament.

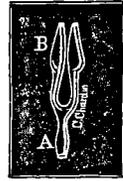


Fig. 8. — Canule b nasale du Dr Hottentier.

l'ozone. Ainsi que son nom l'indique, l'iodozoneur porte généralement de l'iode que le malade respire pendant les inhalations d'ozone.

La canule mobile bi-nasale du D^r Hottentier (fig. 8) est

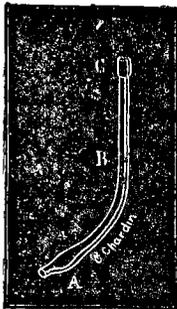


Fig. 9. — Tube servant à l'ozonisation des boissons.

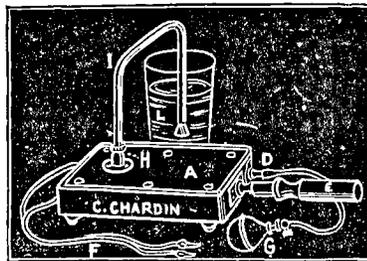


Fig. 10. — Dispositif pour l'ozonisation des boissons.

employée pour l'absorption de l'ozone par les fosses nasales.

Le tube (fig. 9) est destiné à être plongé dans un vase contenant la boisson à ozoniser.

Dans la (fig. 10) nous représentons le dispositif de l'ozonisation des boissons, au point de vue médical; le tube I est

en aluminium ou en verre, il est monté en H sur l'ozoneur A et conduit par la courbure I l'ozone dans le verre L où se trouve la boisson à ozoniser.

Il arrive parfois dans certains cas, que l'efficacité de l'action de l'ozone en thérapeutique ne se perçoit pas immédiatement et qu'il se produit un effet comparable à celui obtenu sur un sujet qui au début de son séjour à la campagne est l'objet d'une fatigue ou d'une gêne, mais qui, dans la suite, acquiert un bien-être et une amélioration notable de son état primitif.

De même, on constate aussi parfois qu'après avoir cessé complètement l'action de l'ozone, dans diverses affections, la santé du sujet continue à s'améliorer, comme si le traitement par l'ozone se poursuivait; ce phénomène trouverait peut-être une explication dans la durée de la diffusion de l'ozone, mais il paraît plus rationnel encore d'admettre que la modification du milieu, qu'a pu apporter dès le début l'ozonisation, a rendu ce milieu impropre à certains développements susceptibles d'être la cause de la maladie.

Au point de vue microbiologique, ce n'est pas une action microbicide directe de la part de l'ozone qui s'exercerait dans ce cas, mais une action bactéricide indirecte par suite de la modification du milieu produite par l'ozone, qui ne permet plus au microbe de se trouver dans un milieu propice à son développement.

Phtisie, tuberculose. — L'ozone a fourni des résultats satisfaisants aux docteurs : F. de Renzi, Birioukoff, Collart (de Liège), Donatien Labbé, Oudin, Slétoff, Huguet (de Vars), Le Tanneur, et A. Carizalis, qui l'ont employé dans le traitement de la phtisie.

Schoenbein a reconnu que l'ozone agissait avec efficacité chez les phtisiques scrofuleux; et Williams en 1892 préconisa l'ozone pour dissoudre les fausses membranes des diphtériques.

Dans l'application de l'ozone dans les cas de tuberculose, on constate un fait clinique indéniable, le nombre des bacilles diminue dans les crachats, dès la deuxième ou troisième inhalation avant même que l'état général du malade se soit amélioré.

Selon le Dr Oudin il y aurait une explication à ce fait, l'ozone n'agirait pas directement comme bactéricide, mais en modifiant le milieu et le rendant impropre au développement et à la vie de ces bactéries.

Or les cultures du bacille de la tuberculose nè réussissent que dans les milieux franchement alcalins, la moindre acidité les tue, même un bouillon de culture neutre ne pourrait donner lieu à un ensemencement efficace.

M. S..., 41 ans, tuberculeux

Début du traitement, 10 janvier

	Oxyhémoglobine	Poids du sujet
1 ^{er} examen, 10 janvier	8 $\frac{0}{10}$	59 ^k
2 ^e examen, 14 mars	10 $\frac{1}{2}$	
3 ^e examen, 6 avril	10	
4 ^e examen, 23 avril	11	
5 ^e examen, 22 juin	11	62 ^k ,500

On constate que l'ozone en général modifie la constitution du sang ou des liquides intra-cavitaires, en les rendant plus acides et ceci dans de fortes proportions; il y a là pour le malade, dès les premières inhalations, une modification du terrain de culture, cause capable d'enrayer localement la prolifération bacillaire.

Chez les tuberculeux soumis aux inhalations d'ozone, il y a amélioration générale, non-seulement le sang s'enrichit d'oxyhémoglobine, mais encore les malades recouvrent

l'appétit, augmentent de poids et une action spéciale paraît avoir lieu sur l'état local du poumon.

Nous donnons ici une observation du Dr Donatien Labbé faite sur un sujet tuberculeux. (Voir le tableau de la page 48).

La courbe représentative de la richesse du sang en oxyhémoglobine, depuis le début jusqu'à la fin du traitement du malade par l'ozone, est la suivante (fig. 11) :

Dans le traitement de la tuberculose, le Dr Huguet (de Vars) a obtenu des résultats satisfaisants, en soumettant le malade à des inhalations d'air pur ozoné chargé de la-

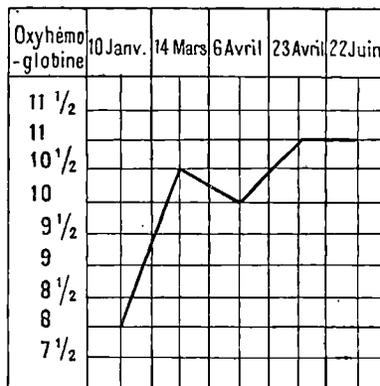


Fig. 11. — Courbe de la richesse du sang en oxyhémoglobine sous l'action de l'ozone chez un tuberculeux.

vande, de menthol et d'iodoforme ou d'eucalyptus et d'iodoforme.

Otto Ringk aurait employé avec succès, en 1890, une solution particulière d'ozone, appelée « antibacterikon », dans des cas de diphtérie, de variole, de tuberculose et dans la propagation de ces maladies.

Cet « antibacterikon » paraît être une simple solution d'ozone dans de l'essence pure de citron.

Bronchite, Coqueluche, Catarrhe. — Les inhalations d'ozone ont été reconnues efficaces dans les cas de bronchites infantiles par les docteurs D. Labbé, Regnier, et dans la

coqueluche par les docteurs D. Labbé, Oudin, Hellet, Derecq, (d'Ormesson), Doumer (de Lille), Vernay, Huguet (de Vars), Govin, et Auguste Caillé (de New-York).

En 1891 le D^r Hellet fit un certain nombre d'observations de coqueluches traitées par l'ozone ; les inhalations modifièrent heureusement les enfants, le nombre des quintes de toux alla toujours en diminuant, leur état général s'améliora rapidement et l'appétit revint en quelques jours.

Dans la coqueluche, le D^r Derecq a pu constater que l'action de l'ozone était immédiatement efficace ; après une seule inhalation, chez un malade au onzième jour de sa coqueluche, les vomissements cessèrent et le nombre des quintes de toux tomba de 14 à 4.

Les D^{rs} Donatien Labbé et Oudin ont dressé un certain nombre de courbes de quintes de toux, au cours de leurs observations cliniques sur de petits malades atteints de coqueluche, qui montrent une amélioration généralement immédiate au point de vue de la fréquence des quintes, qui diminuaient de durée et d'intensité ; de plus, les vomissements disparaissaient et le malade recouvrait son appétit, sa bonne mine et sa gaieté.

L'ozone, outre son action tonique et reconstituante sur la nutrition, agirait surtout dans la coqueluche comme agent antiseptique.

Dans son application thérapeutique, en vue de la coqueluche, on choisira comme moment le plus favorable pour les inhalations d'ozone celui qui précède chacun des repas, en faisant une séance de quinze à vingt minutes avant chaque repas.

Il convient cependant de remarquer que les inhalations peuvent être faites sans inconvénient après un repas.

En résumé, les séances doivent durer de quinze à vingt minutes et être répétées deux, trois, et même quatre fois par

jour suivant la gravité de la maladie, la fréquence et la violence des quintes de toux.

Des résultats très satisfaisants ont été obtenus par le Dr Huguet (de Vars) dans des cas de coqueluche, les malades étaient traités chaque jour pendant une heure par des inhalations d'air pur ozoné chargé d'acide phénique, d'eucalyptus et de benjoin.

Des observations particulières nous ont aussi permis de nous rendre compte de l'efficacité de l'ozone dans la coqueluche.

Dans le traitement des catarrhes chroniques des voies urinaires, des incontinenances d'urines et des hématurées, l'emploi de l'huile de térébenthine de Seitz a fourni de bons résultats.

Avec des inhalations d'air contenant une forte proportion d'ozone 0^{gr},070 par litre, les docteurs Oudin, Park et Morton, ont pu guérir rapidement des cas de catarrhe chronique des fosses nasales.

Le docteur Le Tanneur a employé avec succès l'ozone pur ou mélangé à des essences telles que : l'eucalyptus, le gaiacol, la créosote ou encore à du formol, dans les cas d'anémie premier et deuxième degré, et aussi dans le traitement des catarrhes bronchiques suffocants et de l'asthme.

Dans des cas d'otorrhée, Menière a obtenu des résultats efficaces par l'emploi de l'eau ozonée.

L'action de l'ozone se fait encore sentir d'une façon satisfaisante sur les coryzas, les laryngites et les pharyngites.

Enfin, le Dr Moutier aurait produit une amélioration sensible de la voix des chanteurs, par des inhalations d'ozone.

Anémie, Chloro-anémie. — Sur les anémiques, les inhalations d'ozone réussissent particulièrement ; le sang s'enrichit de globules rouges, et d'oxyhémoglobine, il y a alors

augmentation de l'activité réductrice dans les tissus, et les globules blancs subissent une progression décroissante.

Le Dr Donatien Labbé, en se servant de l'hématospectroscope du Dr Henocque, a pu doser l'oxyhémoglobine dans le sang pendant le traitement des malades soumis à l'action de l'ozone.

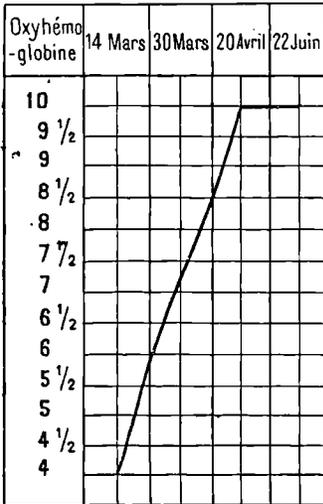


Fig. 12. — Courbe de la richesse du sang en oxyhémoglobine sous l'action de l'ozone chez un anémique.

Dans le sang, chez un sujet de bonne santé, il y a normalement de 13 à 14 % d'oxyhémoglobine.

Si l'on prend un sujet ayant seulement dans son sang 10 à 11 % d'oxyhémoglobine, un quart d'heure d'inhalation est suffisant pour obtenir une augmentation de 1 %.

Si l'on ne fait seulement qu'une séance d'inhalation, cette augmentation persiste pendant 12 à 24 heures ; en continuant les inhalations chaque jour, on arrive à maintenir dans le sang la proportion d'ozone qui croit jusqu'au chiffre physiologique.

Nous donnons, ci-après, une observation faite sur une anémique soumise à des inhalations d'ozone.

M^{lle} C..., anémique,

14 ans et demi

Début du traitement 1/4 mars,

	Oxyhémoglobine	Poids de la malade
1 ^{er} examen, 14 mars.	4 %	49 ^k ,200
2 ^e examen, 30 mars.	7 »	
3 ^e examen, 20 avril.	10 »	
4 ^e examen, 22 juin	10 »	52 ^k ,500

On obtient la courbe représentative suivante (fig. 12) de l'état du sang pendant la période du traitement, en prenant pour abscisse les jours et pour ordonnées la richesse du sang en oxyhémoglobine.

Il nous a été permis de nous rendre compte par des observations particulières, de l'efficacité de l'ozone dans les cas d'anémie.

Diabète, goutte, rhumatisme, sciatique. — Dans le traitement du diabète sucré ou de la goutte, Scelles de Mondésert, en 1864, proposa l'ozone, à l'Académie de Médecine, se basant sur ce que les marins, pendant leur séjour en mer, ne sont presque jamais atteints de goutte l'air étant riche en ozone tandis qu'une fois à terre ces marins produisent de l'acide urique et deviennent malades.

Chez les diabétiques, l'oxydation énergique du sucre, provenant des aliments ou formé par le foie, le transformerait en eau et en acide carbonique.

E. de Renzi a prétendu qu'il n'avait pas observé d'amélioration notable chez les diabétiques en traitement.

Schœnbein proposa l'emploi de l'essence de térébenthine ozonée obtenue par agitation de l'essence de térébenthine à l'air.

Seitz absorbant de 5 à 15 gouttes d'essence de térébenthine ozonée sur un morceau de sucre, eût une sensation de froid, puis des picotements sur la langue, il constata une augmentation de la salive, de la chaleur à l'estomac, et une accélération du pouls ainsi que de la chaleur cutanée.

Sur la peau, l'huile ozonée produisit une douleur vive de brûlure qui laissa une rougeur et du gonflement.

Chez les sciatiques, les gouteux et les rhumatisants, les expériences de Seitz ont paru donner des résultats satisfaisants.

Nota. — Pour l'oxygène actif et l'état naissant, voir p. 73.

DEUXIÈME PARTIE

PRODUCTION DE L'OZONE

L'ozone qui existe à l'état naturel dans l'air atmosphérique en petites quantités, se produit dans un grand nombre de circonstances.

Ce gaz, corps formé avec absorption de chaleur, peut être obtenu directement par l'intervention d'une énergie étrangère telle que la chaleur ou l'électricité.

Dans les oxydations lentes, sous l'action de la chaleur, dans certaines combustions vives, l'ozone n'est susceptible de se former ainsi que sous l'influence des sels radioactifs en présence de l'oxygène; ces différentes formations de l'ozone seront examinées dans un chapitre spécial.

Un grand nombre de réactions chimiques produisent de l'ozone et ont donné lieu à des procédés de préparation; le bioxyde de baryum, le permanganate de potasse, les persulfates, l'acide ozonique et le fluor sont surtout les matières premières employées.

L'oxygène actif et l'état naissant donneront lieu à certaines remarques.

La méthode chimique récente par le fluor, sera étudiée, d'une façon particulière, car elle paraît devoir trouver son application dans l'industrie par suite de l'obtention d'ozone concentré et des appareils pratiques, qui permettent depuis quelques années, de fabriquer le fluor industriellement.

L'ozone peut aussi être obtenu par voie électrochimique, un chapitre spécial sera attribué aux modes de préparation par l'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, de solutions de permanganate de potasse, et de divers corps.

Enfin, l'électricité, par l'action de la décharge électrique, soit sous forme d'étincelles ou d'effluves, peut transformer l'oxygène en ozone.

C'est à cette catégorie particulière d'appareils basés sur l'action de l'effluve qu'appartiennent les types de générateurs industriels d'ozone ; dans ces conditions, il convient de s'étendre sur un pareil sujet, et le développement auquel il a droit lui sera donné.

Après un examen des diverses formes de la décharge électrique et des conditions qui président à la formation de l'ozone par l'étincelle et l'effluve électrique, les courants appliqués à la production de l'effluve et à la formation de l'ozone seront également étudiés.

Le rendement en ozone, question importante qui préoccupe à juste titre, dépendant de certaines conditions physiques, et l'influence des gaz étrangers se manifestant sur sa production seront traités dans un paragraphe spécial qui comprendra de même l'examen des rendements théorique et pratique et du prix de revient de l'ozone obtenu.

Dans le troisième paragraphe de la seconde partie de cet ouvrage aux générateurs d'ozone proprement dit sera accordé le développement qu'un semblable sujet comporte.

Les divers types de petits générateurs et de générateurs industriels d'ozone seront passés successivement en revue, en s'arrêtant particulièrement sur chacun d'entre eux.

Un exposé de ce développement, ainsi que la classification de ces appareils en diverses catégories précéderont leur description ; des observations seront faites au sujet des générateurs d'ozone ou ozoneurs, étudiés dans ce paragraphe final.

CHAPITRE PREMIER

PRODUCTION DE L'OZONE PAR LES OXYDATIONS LENTES, LA CHALEUR ET LES SELS RADIOACTIFS

a) Production de l'ozone par les oxydations lentes (phosphore et essence de térébenthine). — L'oxydation lente du phosphore par l'air humide fournit un dégagement de 125 calories ; il se forme de l'acide phosphorique et si l'on plonge les bâtons de phosphore à moitié dans l'eau, on constate que cette eau renferme des petites quantités de peroxyde d'hydrogène, et en outre une certaine proportion d'ozone.

Si l'on fait passer sur du phosphore sec de l'oxygène pur et sec, on remarque qu'il ne se produit pas d'ozone ; pour obtenir de l'ozone, l'oxygène doit être humide et raréfié d'une façon suffisante, par un vide relatif ou par sa dilution dans un gaz tel que l'hydrogène, l'azote, ou l'acide carbonique.

La production de l'ozone par le phosphore est liée aux phénomènes de phosphorescence que présente cette substance, et les conditions qui empêchent cette phosphorescence sont aussi un obstacle à la formation de l'ozone.

A 0° la production est nulle, vers 6 à 8° elle est sensible, et, entre 15° et 20°, abondante.

Dans l'oxygène pur, sous la pression normale, et en présence de l'hydrogène bicarboné des vapeurs d'essence de téré-

benthine, d'acide sulfureux, et de vapeurs nitreuses il ne se forme pas d'ozone.

Pour obtenir de l'ozone par le phosphore, il suffit de faire passer lentement de l'oxygène mélangé à trois fois un volume d'air environ, ou de l'air ordinaire, au moyen d'un tube effilé T et d'un aspirateur F, à 20° de température environ dans un ballon B renfermant de l'eau et contenant des bâtons de phosphore à moitié plongés dans l'eau de ce ballon (fig. 13).

Un flacon laveur O, faisant suite renfermant de l'eau ou une solution faiblement alcaline, permet de faire un lavage de

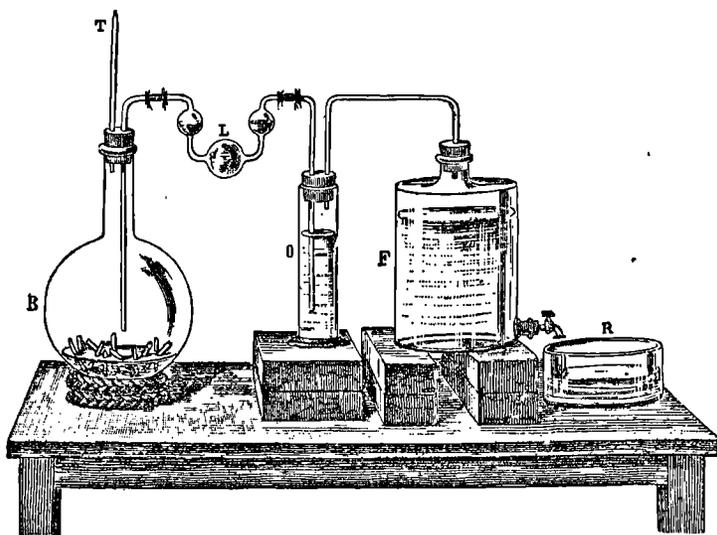


Fig. 13. — Préparation de l'ozone par le phosphore.

l'ozone et de retenir l'acide phosphorique de telle sorte que l'oxygène ozonisé obtenu soit aussi purifié qu'il est possible.

Pendant longtemps, ce mode de préparation a été l'unique façon de préparer l'ozone, mais son faible rendement et les inconvénients résultant de l'acide phosphorique produit pendant l'opération ne doivent faire considérer ce procédé que comme une curiosité historique.

Examinons maintenant l'action de l'oxygène de l'air sur l'essence de térébenthine.

L'essence de térébenthine, récemment préparée est neutre, elle possède la propriété d'absorber l'oxygène de l'air, s'oxyde sous l'influence de la lumière, donne naissance à des matières résineuses et s'acidifie:

L'essence de térébenthine est un puissant absorbant de l'oxygène, elle peut en absorber des proportions dépassant 16 fois son volume.

Selon certains chimistes, une partie de l'oxygène absorbée par l'essence de térébenthine serait transformée en ozone.

L'essence de térébenthine devient alors un oxydant énergique et fait sentir son action sur les matières colorantes telles que l'indigo qu'elle décolore, sur l'iodure de potassium dont l'iode est mis en liberté, et sur l'acide sulfureux qu'il convertit en acide sulfurique.

Cloëz a admis qu'il se formait de l'ozone par abandon de l'essence de térébenthine à l'air.

Si on fait passer un courant d'air dans de l'essence de térébenthine, on constate que cet air est absorbé; si on chauffe légèrement le ballon et qu'on recueille les produits dégagés dans une solution d'iodure de potassium, l'iode est mis en liberté comme le fait l'ozone, et cet iode donne avec l'amidon une coloration bleue caractéristique d'iodure d'amidon.

Houzeau, en 1860, a recherché si les propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine, soumise à l'oxydation par abandon à l'air, sont dues à l'ozone.

De ses conclusions, il résulterait que, sans nier la formation de l'ozone, si l'ozone existe dans l'essence de térébenthine oxydé, il ne s'y trouve pas à l'état de liberté.

Selon lui, les propriétés oxydantes qu'acquiert l'essence seraient dues à une combinaison non encore isolée, dans laquelle l'oxygène jouerait probablement le même rôle que

dans les composés susceptibles de le dégager à l'état naissant.

Berthelot considère que l'oxygène existe dans l'essence de térébenthine oxydée sous trois formes :

1° Simplement dissous et déplaçable par un autre gaz.
2° Engagé dans une combinaison peu stable et apte à se porter sur certains corps oxydables tels que : l'indigo, le pyrogallate de potassium, etc...

3° Définitivement combiné, sous forme de composés résineux privés de la propriété d'agir sur l'indigo.

En remarquant qu'un tableau exposé à des émanations sulfureuses avait noirci complètement, sauf les parties en contact avec les traverses du châssis qui étaient en bois résineux, M. Lindet, en 1891, estima que ce fait avait son explication dans la présence de l'ozone, qui aurait pris naissance au contact de la résine et se serait opposé à la sulfuration.

Les propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine que nous venons d'envisager ne sont pas spéciales à ce corps, d'autres essences telles que : l'essence de cannelle, l'essence de lavande et l'essence de citron, possèdent des propriétés analogues.

Dans la composition des vernis et des peintures, l'essence de térébenthine s'oxyde elle-même et forme une couche résineuse imperméable à l'eau, et de plus, agit sur l'huile dissoute comme oxydant et la résinifie.

L'essence de térébenthine du commerce, toujours impure, est un mélange d'hydrocarbure dont le térébenthène est le dominant.

Ce térébenthène s'oxyde au contact de l'air, se résinifie, produit de l'acide acétique et de l'acide formique, et par suite de l'absorption de l'oxygène qu'il transforme, acquiert les propriétés de l'ozone.

b) Production de l'ozone par la chaleur. — En faisant passer de l'oxygène dans un tube de porcelaine chauffé à une

température voisine de 1400° , MM. Troost et Hautefeuille ont réussi à préparer de l'ozone.

Ce tube de porcelaine est traversé longitudinalement par un tube central en argent disposé suivant son axe, qui est maintenu froid par un courant d'eau circulant à l'intérieur.

Le tube froid en argent se recouvre d'une couche de peroxyde d'argent lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène dans le tube de porcelaine.

Dans le tube en argent est disposé un tube de petit diamètre venant aboutir dans l'espace annulaire compris entre le tube d'argent et le tube de porcelaine ; par aspiration du gaz, on recueille de l'oxygène ozoné.

Sous l'action de la chaleur, l'oxygène donne de l'oxygène ozoné, cet ozone ne pourrait subsister et serait détruit si on ne le refroidissait pas brusquement à la température ordinaire où il est plus stable, au moyen du dispositif indiqué.

En effet, l'ozone qui est susceptible de prendre naissance vers 1400° est détruit et ramené à l'état d'oxygène ordinaire vers 250° . Il y a là un phénomène de maximum de dissociation propre à certains corps qui, stables à froid, subissent une dissociation, dans un certain intervalle de température, pour redevenir stables aux températures élevées.

D'après ce qui précède, il est à prévoir que les gaz des hauts fourneaux doivent renfermer de l'oxygène ozoné.

Dans les fonderies, on peut constater la présence de l'ozone, dans de certaines conditions, à la sortie des machines soufflantes alimentant les fourneaux, lorsque la vitesse de l'air est suffisamment rapide.

La formation d'ozone peut se produire pendant la combustion vive, et l'air soufflé sur la flamme a été employé industriellement, en Amérique, par suite de ses nouvelles propriétés.

Il est certain que dans les combustions vives, on est exposé à la destruction de l'ozone, produit par suite de la tem-

pérature élevée, susceptible de provoquer la décomposition, en passant par la température correspondante au maximum de dissociation.

Si l'on refroidit la flamme brusquement, on se trouve dans des conditions analogues à l'expérience, que nous avons citée, donnant naissance à de l'ozone, au moyen du tube chaud et froid par passage d'oxygène.

En faisant simplement une vive insufflation d'air sur la flamme d'un bec Bunsen, action amenant ainsi un refroidissement brusque, l'air s'ozonise, pourvu qu'on se place dans les conditions voulues de refroidissement.

Lorsqu'on prépare de l'oxygène par calcination du chlorate de potasse et du bioxyde de manganèse, l'oxygène ainsi obtenu possède une odeur rappelant celle du chlore, c'est pourquoi certains auteurs ont admis que cette préparation engendrait des traces de chlore; cependant on constate que le résidu de calcination n'offre pas une réaction alcaline.

Selon O. Brunck, il y aurait formation d'oxygène ozoné dont la chaleur de calcination ne serait pas suffisante pour empêcher sa formation ou amener sa destruction.

Si le chlorate de potasse était parfaitement pur, la calcination ne produirait pas d'ozone, mais des traces de substances étrangères, d'apparence indifférente, telles que la silice, ou le chlorure de potassium, seraient suffisantes pour fournir de l'ozone.

En calcinant des parties égales de chlorate de potasse et de bioxyde de manganèse, O. Brunck aurait recueilli de l'ozone jusqu'à 0,3 % du poids du chlorate de potasse employé, et même 1,55 d'ozone en se servant de 25 fois plus de bioxyde de manganèse.

Le bioxyde de manganèse paraissant jouer un rôle important, des essais ont été entrepris sur la calcination de divers oxydes métalliques dans certaines conditions.

Les oxydes de cuivre, de fer et de zinc se montreraient complètement inertes.

Quant au bioxyde de plomb, à l'oxyde mercurique, probablement le bioxyde de baryum, et surtout l'oxyde d'argent, ces corps formeraient de l'ozone par calcination au sein d'un gaz inerte et mieux encore dans un courant d'oxygène, mais cette production cesserait au contact du chlorate de potasse.

Dans les conditions favorables indiquées, la calcination de l'oxyde d'argent fournirait de 4 à 5 % d'ozone.

Par calcination des peroxydes de manganèse, de cobalt et sans doute de nickel, dans un gaz inerte il n'y aurait pas de production d'ozone ; mais si cette calcination est faite dans un courant d'oxygène à leur température de décomposition, on obtiendrait des quantités d'ozone très appréciables, surtout en présence du chlorate de potasse.

Dans le cas où des additions d'alcalis ou de carbonates alcalins sont faites, la formation d'ozone serait empêchée, mais à la place il y aurait production de traces de peroxydes alcalins.

c) Dégagement d'ozone par les sels radioactifs. — L'oxygène peut être transformé en ozone par les sels de baryum radifères très actifs. Si l'on conserve un sel radioactif, tel que du chlorure de baryum radifère très actif dans un flacon bouché, on sent nettement une odeur d'ozone qui se dégage en ouvrant le flacon.

Cette odeur diminue d'intensité, et pour qu'elle reprenne sa force première, on n'a simplement qu'à refermer le flacon pendant quelques minutes.

Pour obtenir de l'ozone, il est nécessaire d'avoir des produits très actifs.

M. Demarçay a découvert ce phénomène curieux, qui paraît lié plus directement à la radio activité.

Dans un récipient contenant du radium, l'action du ra-

dium pour la production de l'ozone s'exerce seulement sur l'oxygène qui se trouve enfermé avec lui, mais les rayons de Becquerel sortant d'une ampoule scellée contenant un corps radioactif n'ont aucune action sur l'oxygène pour former de l'ozone.

M. et M^{me} Curie considèrent que la transformation de l'oxygène en ozone nécessite une dépense d'énergie utilisable, et que la production de l'ozone, sous l'effet des rayons émis par le radium, est une preuve que ce rayonnement représente un dégagement continu d'énergie.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE L'OZONE PAR LES PRODUITS CHIMIQUES

a) *Préparation de l'ozone par le bioxyde de baryum et les peroxydes.* — En faisant réagir de l'acide sulfurique monohydraté sur du bioxyde de baryum il se dégage de l'oxygène ozoné, lorsqu'on opère à une température inférieure à 75°, il se produit, en même temps, de l'eau oxygénée.



Il y a lieu d'opérer sur de petites quantités de bioxyde de baryum à la fois, car l'acide sulfurique s'hydrate au fur et à mesure, et la réaction subit un ralentissement, puis un arrêt.

On introduit le bioxyde de baryum en poudre dans 8 fois son poids en acide sulfurique concentré, et on chauffe très légèrement si la réaction ne se produit pas d'elle-même.

Houzeau a déterminé les rendements obtenus suivant les proportions du bioxyde de baryum BaO^2 employées, résultats qui sont indiqués dans le tableau suivant :

Poids de bioxyde de baryum BaO^2	Volume du gaz obtenu	Poids de l'ozone obtenu
grammes	centimètres cubes	milligrammes
6 ^{sr}	150 ^{co}	0,40
12	175	0,40
24	200	0,48
48	300	0.5g

D'après ce tableau, on remarque que les rendements en ozone dans la préparation par le bioxyde de baryum sont des plus faibles.

Le peroxyde de baryum n'est pas le seul peroxyde susceptible de dégager de l'ozone par réaction avec l'acide sulfurique, d'autres peroxydes tels que ceux de magnésium et de zinc peuvent aussi fournir de l'ozone dans ces conditions. (Voir p. 73 : l'oxygène actif et l'état naissant).

A propos de la production de l'ozone par la chaleur, nous avons vu que certains peroxydes fournissaient des quantités appréciables d'ozone par simple calcination de ces corps dans de l'oxygène.

Si l'on fait réagir de l'acide sulfurique sur le peroxyde de zinc ou sur le peroxyde de magnésium, on obtient, comme avec le peroxyde de baryum, d'une part de l'eau oxygénée qui constitue la dominante, et d'autre part de l'ozone.

Des réactions analogues se produisent avec les peroxydes alcalins de sodium et de potassium, et bien que la proportion d'ozone produite soit relativement faible à celle de l'eau oxygénée formée, la part de l'ozone n'est pas étrangère à l'activité blanchissante intensive qui se poursuit lorsqu'on fait usage de peroxydes pour le blanchiment des tissus dans l'industrie.

L'action de l'ozone dans l'augmentation de l'activité dissolvante de l'or n'est pas non plus étrangère lorsqu'on procède à des additions de peroxydes en métallurgie pour pratiquer l'extraction du métal précieux de ses minerais par voie de dissolution.

b) Préparation de l'ozone par le permanganate de potasse. — D'une façon analogue au procédé par le bioxyde de baryum, on obtiendrait de l'ozone en faisant réagir de l'acide sulfurique sur le permanganate de potasse.

Comme par le bioxyde de baryum le rendement en ozone est faible.

Il est nécessaire d'opérer avec peu de permanganate à la fois, et avec précaution, pour éviter les explosions.

En effet, il se forme dans la réaction de l'anhydride permanganique, corps susceptible de se décomposer par la chaleur produite par la réaction même ; cet anhydride permanganique se décomposerait entre 30° et 40°.

Dans la préparation de l'ozone, la proportion de 5 grammes de permanganate de potasse pour 10 grammes d'acide sulfurique est suffisante.

On peut placer le permanganate de potassium dans un ballon muni de deux tubes, dont l'un porte un entonnoir à robinet allant jusqu'au fond du ballon, pour servir à l'introduction de l'acide sulfurique par petites portions, et l'autre placé au-dessus du liquide pour permettre de conduire et de recueillir le gaz oxygène ozoné produit.

En remplaçant l'acide sulfurique par de l'acide oxalique on obtiendrait aussi de l'oxygène ozoné.

La quantité d'acide oxalique employée influe sur l'opération ; en opérant avec 10 grammes de permanganate de potassium et 15 grammes d'acide oxalique, on obtiendrait 90 centimètres cubes d'oxygène ozoné renfermant 3 milligrammes d'ozone.

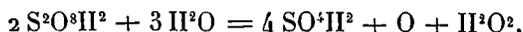
Par la méthode mixte consistant à traiter par l'acide un mélange de permanganate de potassium et de bioxyde de baryum, on obtiendrait un rendement plus grand en ozone.

Cette opération doit être conduite avec précaution, car souvent elle se manifeste avec violence. Pour pratiquer, on réduit en poudre le permanganate de potasse, et on l'introduit dans de l'acide sulfurique de densité 1,85, puis on agite le tout jusqu'à l'obtention d'une coloration vert sombre.

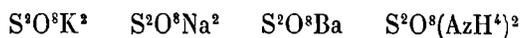
Ce mélange ainsi préparé est placé dans un flacon à deux tubulures, dont l'une plongeant dans le liquide, sert à l'introduction du bioxyde de baryum également en poudre, et l'autre, en dehors du liquide, est destinée à l'adduction de

l'oxygène ozoné produit, ce gaz se dégage presque aussitôt l'addition de bioxyde de baryum faite.

c) *Préparation de l'ozone par les persulfates.* — L'acide persulfurique, corps constitutif des persulfates, est instable, il se décompose assez rapidement en présence de l'eau : en acide sulfurique, eau oxygénée et oxygène, et la chaleur facilite cette décomposition.



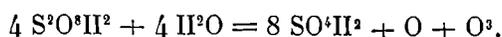
Les persulfates de potassium, de sodium, de baryum et d'ammonium.



se décomposent aussi avec facilité. Si l'on prend du persulfate de potassium préparé récemment, bien sec, on ne sent aucune odeur, mais au bout d'un certain temps, il se dégage de l'ozone qui se perçoit facilement par son odeur caractéristique, par suite de la présence du sulfate acide.

Le persulfate d'ammonium se conserve dans l'air sec, mais dans l'air humide il est instable et se décompose en donnant de l'oxygène et de l'ozone.

En chauffant le persulfate d'ammonium il se produit un dégagement abondant d'ozone, ce qui explique les propriétés oxydantes énergiques des persulfates et les fait rechercher dans certaines applications industrielles ; le dégagement d'oxygène fortement ozonisé est facilité par l'addition d'un peu d'acide sulfurique

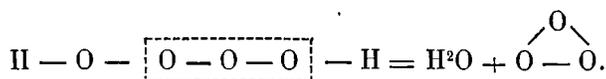


Les persulfates agissent sur un grand nombre de corps en leur faisant subir de profondes transformations par leur grand pouvoir oxydant.

d) *Préparation de l'ozone par l'acide ozonique.* — On peut obtenir des solutions très concentrées d'eau oxygénée, dépassant 50 % et même 95,5 %, de telle sorte que le corps obtenu H^2O^3 soit presque anhydre. Si, après épuisement à

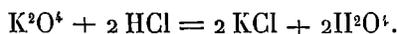
l'éther d'une solution d'eau oxygénée à 50 % de H^2O^2 , on soumet l'extrait à la distillation dans le vide, il se produit d'après les expériences de Brüll, une grande quantité d'ozone.

Ce phénomène a été expliqué par M. Bach, en faisant remarquer que le produit obtenu soumis à la distillation devait être du tétroxyde d'hydrogène ou acide ozonique H^2O^4 , et la décomposition probable de ce peroxyde qui renferme trois atomes d'oxygène disponibles serait :

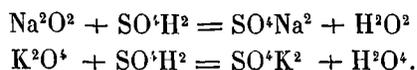


Pour obtenir du tétroxyde d'hydrogène ou acide ozonique H^2O^4 en quantité importante pour préparer de l'ozone, on peut décomposer à très basse température le tétroxyde de potassium ou ozonate de potassium K^2O^4 sec par le gaz acide chlorhydrique anhydre en solution étherée.

Il ne suffirait plus que de filtrer et d'enlever l'éther par le vide pour avoir du tétroxyde d'hydrogène ou acide ozonique presque pur.



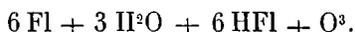
Sous l'action de l'acide sulfurique, le tétroxyde de potassium par fort refroidissement engendre encore de l'acide ozonique ou tétroxyde d'hydrogène, d'une façon analogue à la réaction qui intervient par l'acide sulfurique en présence du bioxyde de sodium, réaction qui fournit du peroxyde d'hydrogène



e) *Préparation de l'ozone par le fluor.* — En soumettant l'acide fluorhydrique anhydre ou le fluorhydrate de fluorure de potassium à l'électrolyse, M. Moissan, par ses recherches mémorables, a isolé le fluor. Il reconnut que ce gaz incolore

qui attaque énergiquement les matières organiques décomposait l'eau en son contact pour s'emparer de son hydrogène et former avec lui de l'acide fluorhydrique.

Dans cette réaction, l'oxygène de l'eau mis en liberté se polymérise à basse température et se transforme en ozone.



Il suffit de laisser tomber quelques gouttes d'eau dans une atmosphère de fluor pour voir apparaître une belle couleur bleue, caractéristique de l'ozone.

Pour préparer l'ozone au moyen du fluor, par décomposition de l'eau par ce gaz, on amène le fluor par un petit tube de platine dans un barboteur, contenant de l'eau maintenue à la température constante de 0°.

Dans ces conditions, plus le courant de fluor est rapide, plus la concentration d'ozone obtenue est élevée.

Avec un courant de fluor correspondant à un débit de 3 litres par heure, on peut obtenir de l'oxygène ozoné contenant : 5,63, 9,07 ou 14,39 % d'ozone, suivant que la durée de l'expérience est de 5, 10 ou 30 minutes. Il y a alors un équilibre entre les deux réactions : formation d'ozone par décomposition de l'eau par le fluor en excès et destruction de l'ozone à la température ambiante.

Par cette méthode de préparation, l'ozone obtenu ne renferme pas trace de composés oxygénés de l'azote.

L'obtention de l'ozone concentré, au moyen de la décomposition de l'eau par le fluor, est facile et peu coûteuse.

Il est donc à prévoir que ce procédé trouvera son application dans l'industrie, comme générateur d'ozone concentré, le fluor pouvant être obtenu d'une façon pratique et industrielle.

Nous allons examiner les appareils actuels utilisés pour la préparation du fluor, matière première de fabrication de l'ozone.

L'appareil de MM. Poulenc et M. Meslans, pour la préparation industrielle du fluor (fig. 14), se compose d'une cuve rectangulaire B en cuivre, dont la paroi sert de cathode et qui contient l'électrolyte ou solution de fluorure de potassium dans l'acide fluorhydrique anhydre. Sur cette cuve B est fixé un couvercle en cuivre isolé de la cuve par une rondelle de caoutchouc servant de joint, et maintenu par des boulons.

Un mélange réfrigérant entoure le vase cathodique qui est refroidi extérieurement.

Dans l'intérieur de la cuve rectangulaire B est disposée une boîte A, également rectangulaire, plate et allongée, fermée à la partie inférieure mais à parois ajourées en *d*.

Le diaphragme séparant les espaces anodiques et cathodiques est alors constitué par des lames minces de cuivre placées les unes au-dessus des autres.

Cette boîte A est munie de tubes R qui lui servent de support et de dégagement au fluor.

Un joint de caoutchouc L assure une fermeture hermétique, et isole les tubes R du couvercle.

Des boîtes plates en cuivre sur lesquelles des plaques en platine *p* sont boulonnées, constituent les anodes *aa*.

A l'intérieur de ces anodes, un mélange réfrigérant est amené par des tubes TT situés à l'intérieur des tubes RR.

Le diaphragme et l'anode sont reliés au pôle positif d'une

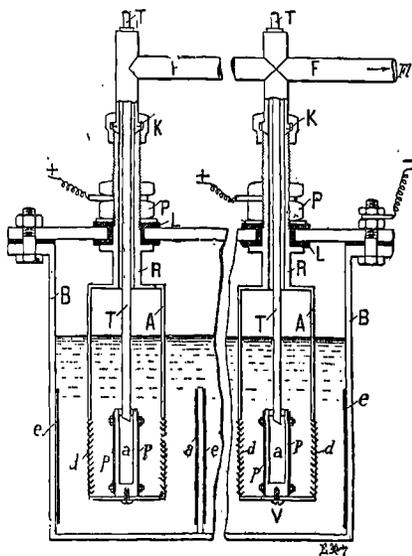


Fig. 14. — Appareil de MM. C. Poulenc et Meslans pour la préparation industrielle du fluor.

source d'électricité. Aussitôt que le courant est amené à l'appareil, le tube diaphragme *Ad* se recouvre de fluorure de cuivre, et seules l'anode de platine *p* refroidie à l'intérieur *a*, et la paroi de cuivre *B* comme cathode concourent à la décomposition de l'électrolyte.

Par un tube commun *F* le fluor se dégage dans un réfrigérant ascendant, qui sert à la condensation des vapeurs

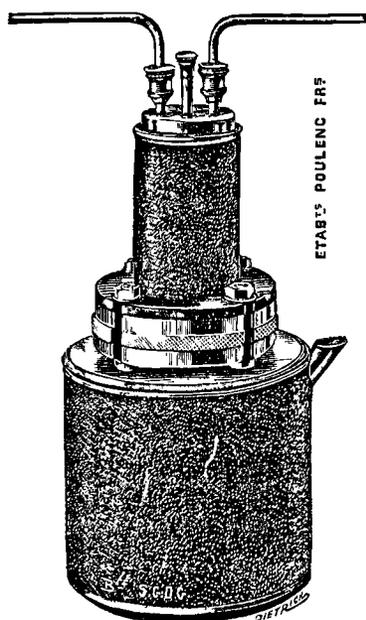


Fig. 15. — Appareil de laboratoire C. Poulenc et M. Meslans pour la préparation du fluor.

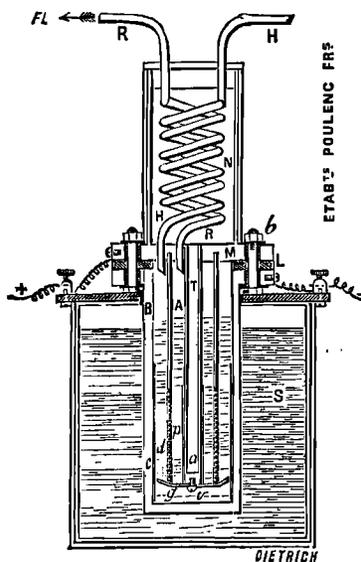


Fig. 16. — Coupe de l'appareil de laboratoire C. Poulenc et M. Meslans pour la préparation du fluor.

d'acide fluorhydrique entraînées retombant dans l'appareil. Il en est de même pour l'hydrogène qui se dégage dans les compartiments cathodiques, il abandonne par réfrigération les vapeurs d'acide fluorhydrique entraînées.

Nous représentons (fig. 15 et fig. 16) un appareil de laboratoire, construit sur le même principe que l'appareil industriel par MM. L. Poulenc et M. Meslans pour la préparation du fluor:

Pour préparer l'acide fluorhydrique anhydre servant à la fabrication industrielle du fluor, on distille du fluorhydrate de fluorure de potassium pur et fondu, dans un alambic dont toutes les parties sont en cuivre.

L'alambic n'est pas attaqué, on recueille l'acide fluorhydrique anhydre dans une bouteille en cuivre maintenue dans un mélange réfrigérant, et, pour préparer le mélange électrolyte on ajoute peu à peu du fluorhydrate de fluorure de potassium dans les proportions de 25 % du poids de l'acide fluorhydrique anhydre recueilli.

On doit prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter toute absorption de l'humidité par l'acide fluorhydrique anhydre.

Lorsque l'appareil est soumis au courant, la petite quantité d'eau qui a pu être introduite pendant les manipulations est d'abord détruite, et le fluor n'apparaît qu'après la disparition de toute trace d'eau.

L'oxygène actif et l'état naissant. — L'influence de l'état naissant sur les substances médicamenteuses a fait l'objet d'une communication récente à l'Académie de Médecine par M. le Dr Albert Robin.

L'état naissant est l'état que prennent les corps au moment même où ils se dégagent de leurs combinaisons.

A cet état, les corps jouissent de propriétés particulièrement actives qui permettent dans ces conditions, de pouvoir augmenter l'action des médicaments en thérapeutique ou des produits chimiques mis en œuvre dans les applications industrielles, afin d'arriver à leur faire rendre le maximum d'effet utile avec le minimum de substance.

A propos du rôle de l'ozone en thérapeutique (p. 44), et de la préparation de l'ozone par les peroxydes (p. 66), nous avons vu qu'il se formait de l'ozone et de l'eau oxygénée avec certains peroxydes en présence des acides.

L'eau oxygénée doit ses propriétés antiseptiques énergiques à ce que ce corps dégage, au contact des tissus de l'organisme, de l'oxygène naissant dont l'activité se trouve exaltée.

Les peroxydes de sodium, de potassium, de magnésium, de cadmium et de zinc, corps suroxygénés, sont de puissants antiseptiques intestinaux, par suite de la mise en liberté de l'oxygène à l'état naissant, au contact de tissus organiques qui détruit les toxines, causes des fermentations intestinales.

Dans l'industrie, nous verrons que les peroxydes, en dehors du blanchiment et de la métallurgie, ont trouvé leur application dans la préparation de certaines matières colorantes, de divers savons, et qu'ils sont susceptibles de nouvelles utilisations.

Certains corps tels que le borax, le sulfate de soude et le sulfate d'ammoniaque peuvent augmenter les propriétés désinfectantes de l'eau oxygénée par simple addition aux peroxydes.

Au cours de certaines de nos études sur les peroxydes, publiées dans les périodiques techniques le *Génie civil* ⁽¹⁾ et la *Revue de Chimie industrielle* ⁽²⁾, nous avons eu l'occasion de montrer l'influence des milieux alcalins tels que l'ammoniaque, pour favoriser le dégagement d'oxygène, et nous avons fait voir qu'il était possible de régulariser ce dégagement par neutralisation de l'alcalinité au moyen d'acides appropriés.

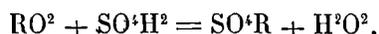
Plusieurs bains composés avec de l'acide sulfurique et du phosphate d'ammonium, avec du sulfate de magnésium ou avec de l'acide sulfurique ont été également indiqués.

Lorsqu'on fait agir un acide sur un peroxyde vrai, on a de l'eau oxygénée, de l'ozone et le sel de l'acide employé.

(1) *Génie Civil*. — 4 Janvier 1902, t. XL. — N° 10.

(2) *Revue de Chimie Industrielle*. Septembre 1899, t. V. — N° 117.

Si R est bivalent, on a l'équation :



En faisant réagir certains acides tels que l'acide borique, sulfurique, acétique, sur un peroxyde vrai comme les peroxydes de potassium, de sodium, de strontium, de baryum, etc. M. G. Jaubert a trouvé qu'il se forme des combinaisons nouvelles renfermant de l'oxygène actif.

Ces combinaisons peuvent être facilement isolées à l'état solide, et ne constituent pas de simples hydrates de peroxydes.

En effet, les corps obtenus se conservent parfaitement, et sont stables à la température où les hydrates de peroxyde se décomposent.

Pour obtenir ces combinaisons nouvelles, il suffit de mélanger par exemple 248 parties d'acide borique et 78 parties de peroxyde de sodium, et d'ajouter peu à peu ce mélange, en agitant fortement, dans 2000 parties d'eau.

Après complète dissolution, on refroidit le tout, et le nouveau produit cristallise, puis, par filtration, lavage à l'alcool et séchage à 60° environ, on obtient une poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau froide, dont l'oxygène actif est facilement libérable, et qui réagit énergiquement sur le permanganate de potasse.

On pourrait obtenir d'autres produits analogues, en faisant usage des peroxydes et des acides cités précédemment.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DE L'OZONE PAR VOIE ÉLECTRO-CHIMIQUE

Par la décomposition de l'eau au moyen du courant électrique on obtient de l'ozone, à la condition toutefois que l'électrode positive soit constituée par un métal inoxydable tel que l'or, le platine ou mieux le platine iridié « l'argent même détruirait l'ozone », et que l'eau ne renferme pas de corps capable d'absorber l'oxygène ou susceptible de s'oxyder.

L'eau acidulée par de l'acide sulfurique, ou l'eau additionnée d'un corps tel que du permanganate de potasse ou de l'acide chromique convient dans ce cas, et plus la température de l'électrolyte sera maintenue basse pendant l'opération, plus la quantité d'ozone produite sera grande.

L'électricité agit en fournissant du travail :

$O^4 + O^2 = O^6$ (ozone) — 2 900 calories, ainsi que dans la plupart des autres synthèses chimiques.

Dans certains cas, l'ozone produit électrolytiquement est susceptible d'exercer des actions qui paraissent plus efficaces dans certaines applications particulières que celles obtenues en employant de l'ozone préparé par un procédé purement électrique. Aussi, des méthodes de préparation par voie électrochimique, conçues pratiquement et économiquement, sont-elles de nature à être recherchées dans des cas spéciaux.

Nous allons examiner les méthodes en général de fabrication de l'ozone par voie électrochimique.

a) *Préparation de l'ozone par l'eau acidulée par l'acide sulfurique.* — Pour préparer de l'ozone par électrolyse, on peut prendre un tube en U, à deux branches xy , munies de deux bouchons laissant passer les fils conducteurs aboutissant à deux électrodes de platine.

Les deux électrodes de platine pénètrent dans chaque bran-

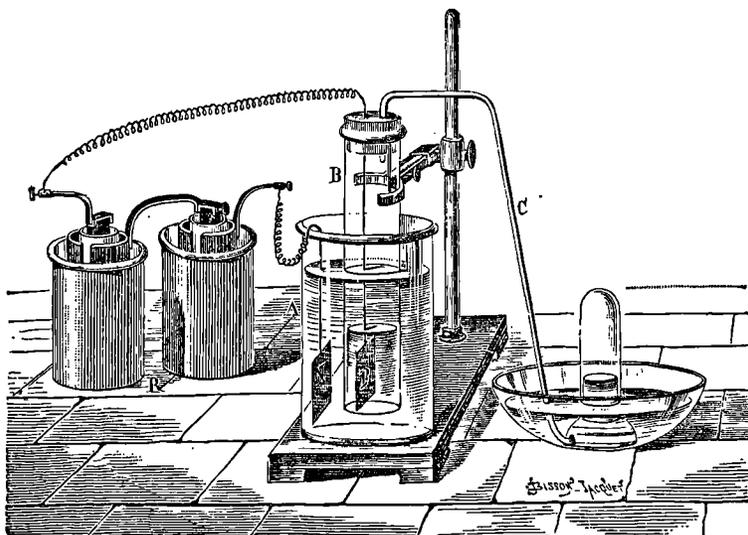


Fig. 17. — Préparation de l'ozone par voie électrolytique.

che et plongent dans l'eau acidulée à électrolyser contenue dans le tube en U.

On place le tube en U dans un vase renfermant de l'eau froide, afin de maintenir une basse température.

Lorsqu'on fait communiquer les fils conducteurs avec une pile électrique, l'électrolyse se produit et l'oxygène ozoné se dégage par l'ouverture ménagée dans la branche X du tube en U où se trouve l'électrode positive.

L'oxygène ozoné est ensuite dirigé dans une série de

petits tubes *tt'* contenant de l'eau pour permettre le lavage du gaz produit.

On peut encore employer la disposition suivante pour préparer de l'ozone par voie électrolytique (fig. 17) : une éprouvette B, en verre, ouverte à sa partie inférieure, et fermée à sa partie supérieure par un bouchon en verre, plonge dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique contenue dans un récipient A en verre.

Deux électrodes, l'une N en lame de platine, l'autre P en fils fins de platine irridiée communiquent avec les deux pôles d'une pile ou source d'électricité R.

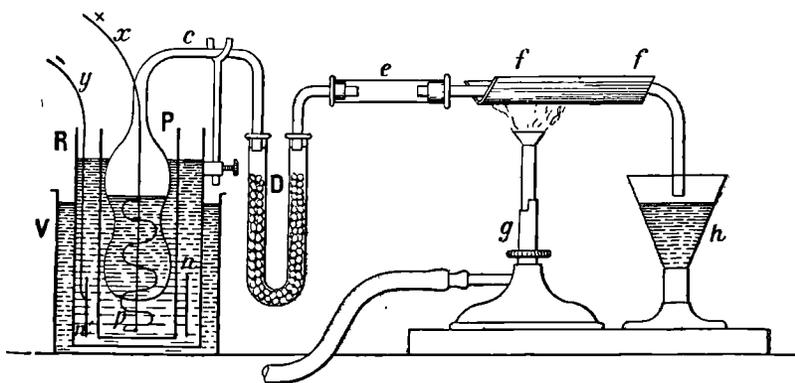


Fig. 18. — Dispositif à cloche pour la préparation de l'ozone par électrolyse.

Par l'action du courant électrique, l'hydrogène formé s'échappe dans l'air et l'oxygène ozoné seul se rend dans l'éprouvette B et se dégage par le tube abducteur C pour être recueilli.

Un autre dispositif qui nous paraît préférable pour préparer l'ozone par électrolyse, consiste en une cloche de verre C, ouverte à la partie inférieure, et terminée à la partie supérieure par un tube de verre *c* courbé servant de tube de dégagement pour l'oxygène ozoné formé.

Cette cloche C est suspendue dans un vase poreux P cylindrique, de telle sorte qu'il y ait une espace d'environ

deux centimètres entre la cloche C et le fond du vase P.

Le tout est placé dans un récipient en verre R qu'on remplit d'eau acidulée ainsi que le vase poreux.

Un fil de platine en spirale, constituant le pôle positif, est disposé dans la cloche et plonge dans l'eau acidulée.

Dans l'espace annulaire, entre le vase poreux P et le support en verre R, on suspend une lame de platine qui constitue l'électrode négative et plonge également dans le liquide acide.

Par électrolyse du liquide acide, l'oxygène ozoné formé se rend dans la cloche C, passe dans le tube courbé c, et de là dans un tube desséchant D contenant de l'acide sulfurique d'où il sort prêt à être recueilli.

Tout le système est placé dans un vase V qui permet de refroidir l'électrolyte, et d'obtenir un rendement meilleur en ozone en introduisant dans le vase un mélange réfrigérant.

C'est ainsi qu'en électrolysant l'acide sulfurique dilué, formé par 1 partie d'acide sulfurique pour 5 parties d'eau, au moyen de 12 éléments Bunzen, on obtient 1 % environ d'ozone lorsqu'on opère à 5 ou 6 degrés.

Si l'on refroidit par un mélange réfrigérant de glace et de sel on obtient de l'oxygène titrant 2 % d'ozone, tandis que dans les conditions de température habituelle, la proportion d'ozone formée est toujours faible et ne dépasse guère $\frac{1}{250}$ de l'oxygène dégagé.

Dans la production de l'ozone par électrolyse on emploie souvent une solution d'eau acidulée par 6 ou 8 parties d'acide sulfurique.

En électrolysant les deux acides concentrés SO^4H^2 , H^2O et $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$, M. Berthelot a constaté qu'il se formait à la fois trois corps : de l'ozone, de l'eau oxygénée et de l'acide persulfurique.

Avec 3 éléments Daniel et même 2, on observe la formation de l'ozone par électrolyse de l'eau acidulée.

On constate encore la production d'ozone aux faibles tensions électriques, dès que la force électromotrice est suffisante pour décomposer l'eau, mais à la condition que les éléments dont on dispose soient à grande surface et à très faible résistance intérieure.

Par augmentation de la résistance l'ozone disparaît, il faut de 5 à 6 éléments Daniel pour observer la production d'ozone, lorsque les résistances sont grandes.

Si l'intensité des piles et la température du liquide électrolytique varient peu, la quantité d'ozone augmente avec la richesse du liquide en acide sulfurique, mais ne paraît pas proportionnelle à la quantité d'acide sulfurique ajoutée; c'est pourquoi il y a avantage à prendre de l'acide sulfurique faiblement dilué.

Dans le cas où la composition et la température du liquide électrolytique restent sensiblement invariables, la richesse du gaz en ozone augmente avec l'intensité sans être pour cela proportionnelle à cette intensité.

b) Préparation de l'ozone par électrolyse de solutions de permanganate de potasse. — Si l'on fait l'électrolyse d'une solution de permanganate de potasse, convenablement acidifiée par de l'acide sulfurique, placée dans un voltamètre, on obtient une quantité d'oxygène ozoné plus grande que par l'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique sans addition de permanganate de potasse.

Donovan et Gardner emploient un appareil électrolytique comprenant des chambres distinctes mais communicantes, et la solution de permanganate acidulée est décomposée en travaillant en connexion avec des courants électriques pris à des fils pour l'éclairage électrique.

Les électrodes positive et négative sont plongées dans chacune des chambres et reliées à la source électrique disponible, l'hydrogène est recueilli à l'électrode négative, et l'oxygène ozoné se dégage à l'électrode positive.

On pourrait employer, pour l'acidification : de l'acide sulfurique, chlorhydrique ou acide azotique, on pourrait même faire usage, selon les auteurs, à la place d'un acide, d'une solution concentrée de chlorure de sodium; la condition principale pour obtenir des quantités importantes d'ozone, étant d'employer un permanganate.

Un meilleur résultat paraît être obtenu en électrolysant une solution saturée de permanganate de potasse, dont on maintient la saturation par la présence de cristaux de permanganate de potasse en excès dans une solution de cinq à dix pour cent d'acide sulfurique.

Dans le dispositif (fig. 19), les deux tubes en verre A et B, qui communiquent ensemble par le tube transversal C, renferment l'électrolyte : solution de permanganate de potasse acidulée par de l'acide sulfurique.

Les deux électrodes D et D', contenues dans les tubes respectifs A et B, sont reliées chacune à des fils métalliques a et a' soudés au verre à la base de ces tubes.

Le fil a de l'électrode D communique au pôle négatif de la source d'électricité, et le fil a' de l'électrode D' est en relation avec le pôle positif de cette source.

Pendant l'électrolyse, l'oxygène ozoné se dégage dans le

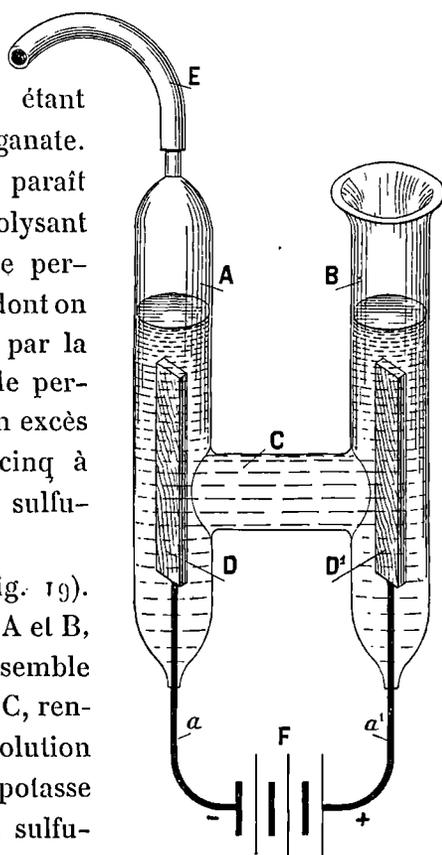
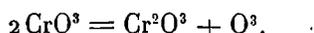


Fig. 19. — Appareil Denovan et Gardner pour la production de l'ozone par électrolyse.

tube B à l'électrode positive, et l'hydrogène est recueilli à l'électrode négative dans le tube D.

c) Production d'ozone par l'électrolyse de divers corps. — En électrolysant de l'eau saturée par de l'acide chromique, on peut obtenir de l'oxygène ozoné.

On sait que la chaleur décompose l'acide chromique en donnant du sesquioxyde de chrome avec dégagement d'oxygène



Dans ses expériences, St-Edme a obtenu de l'ozone par électrolyse de l'acide phosphorique vitreux PO^3H , en ayant soin d'humecter légèrement les cristaux avec de l'eau pour permettre la conductibilité de l'électricité.

Au contraire, la solution même concentrée de cet acide phosphorique ne lui aurait pas fourni d'ozone.

Des résultats analogues ont été fournis avec la potasse et la soude pure, les fragments de potasse et de soude légèrement humectés ont seuls donné de l'ozone lors de l'électrolyse, tandis que les solutions concentrées de ces corps n'ont pas fourni d'ozone.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DE L'OZONE PAR LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE

I. — DE LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE ET FORMATION DE L'OZONE

Étincelle, aigrette, effluve. — Lorsqu'on provoque la décharge électrique, c'est-à-dire le retour à l'état neutre d'un corps, d'un système de corps électrisés, ou d'une façon spéciale le phénomène lumineux qui se produit lorsque deux corps électrisés contrairement sont approchés à une distance l'un de l'autre pour que la réunion des électricités ait lieu, cette décharge lumineuse affecte le plus souvent la forme d'étincelles, d'aigrette lumineuse ou d'effluve.

Si cette décharge électrique se produit dans l'air ou l'oxygène, il y a transformation allotropique de l'oxygène en ozone, et la proportion d'ozone formée dépend, tout d'abord, de la nature de la décharge.

D'après les travaux de Faraday et de Maxwell, on est conduit à formuler que si on augmente graduellement la différence de potentiels des armatures d'un condensateur, à un moment la tension du diélectrique ou isolant n'étant plus équilibrée par sa ténacité, il se produit une rupture.

L'étincelle se traduit par un trait de feu accompagné d'un bruit sec dû à l'ébranlement du milieu, et elle éclate dans les

gaz à une tension moindre que dans les diélectriques solides.

Au point de vue de sa forme et de sa longueur l'étincelle est très variable, elle est rectiligne lorsqu'elle se produit à une petite distance, elle affecte une forme sinueuse ou en zig-zag si la distance à parcourir est grande.

Pour une tension donnée, la longueur de l'étincelle dépend des formes des conducteurs mis en présence entre lesquels elle éclate par conséquent, et de la pression de l'air ou de l'oxygène ambiant.

Les effets lumineux varient extrêmement s'ils se produisent à la pression ordinaire dans des gaz très raréfiés ou dans des vapeurs à très faible tension.

Par la compression de l'air ou de l'oxygène il y a diminution de la distance explosive, et par la raréfaction il y a accroissement de l'étincelle jusqu'à une limite déterminée pour décroître ensuite rapidement.

En considérant des conducteurs et une pression déterminée, la distance explosive dépend de la différence de potentiel des corps.

Dans le vide, la décharge disruptive, c'est-à-dire, le retour brusque à l'état neutre d'un système de corps électrisés cesse complètement.

Si au contraire la décharge se produit dans un gaz sous pression constante avec des électrodes pointues, l'étincelle croît en longueur avec plus de rapidité que la différence des potentiels des conducteurs.

En approchant le doigt du conducteur d'une machine, on obtient une étincelle sous forme de trait lumineux irrégulier qui se résout, en éloignant le doigt, en une série d'étincelles plus minces, puis se transforme en une sorte de faisceau épanoui de fibres lumineuses connu sous le nom d'aigrette.

Lorsque l'un des conducteurs d'une machine en activité est muni de pointes ou d'arêtes aiguës, on voit encore net-

tement s'échapper dans l'obscurité, de la pointe une aigrette phosphorescente violacée, et on perçoit un bruissement particulier ainsi qu'un courant d'air spécial appelé vent électrique.

Ce courant peut être expliqué par les molécules gazeuses qui s'électrisent au contact de la pointe, et qui sont rejetées vers les conducteurs voisins ; l'aigrette semble partir du pôle positif, et le conducteur électrique est également éclairé.

Prenons l'appareil connu sous le nom d'œuf électrique, c'est-à-dire un globe de verre dans lequel le vide peut être fait, et où deux tiges de laiton terminées chacune par une boule peuvent être approchées ou écartées l'une de l'autre.

Si l'on fait le vide à 1 ou 2 millimètres au moins, et que l'on mette en communication les deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff avec les deux tiges de l'œuf électrique, on voit une belle trainée lumineuse ou lueur se produire d'une boule à l'autre qui semble partir du pôle positif pour se diriger vers l'autre boule.

Le pôle positif présente le plus d'éclat et une lumière rouge de feu, tandis que la lumière du pôle négatif est faible et violacée et se prolonge tout le long de la tige négative ; au pôle positif on ne constate rien de semblable.

L'aspect de la couleur de la lueur varie suivant la nature du gaz introduit dans l'œuf et son degré de raréfaction.

Dans les gaz raréfiés, la décharge électrique se manifeste suivant une lueur ou effluve dont la formation serait due au choc des molécules mises en mouvement.

L'effluve électrique ou décharge obscure est donc le passage silencieux et sans chaleur apparente de l'électricité à travers un milieu gazeux.

Si l'on place les extrémités du fil induit d'une bobine de Ruhmkorff dans des tubes de verre renfermant une vapeur ou un gaz raréfié, il se produit à chaque décharge des lueurs qui remplissent une partie de cet espace.

En poussant d'une façon suffisante la raréfaction il y a, entre les extrémités du fil, production d'une lumière électrique qui apparaît sous forme de couches ou zones alternativement brillantes et obscures qui ont reçu le nom de stratifications, et se traduisent comme une pile de lumière entre les deux électrodes.

Ces effets s'obtiennent avec les tubes de Geissler, tubes fermés, en verre ou en cristal, dans lesquels la raréfaction du gaz ou de la vapeur est poussée à un demi-millimètre.

Deux fils de platine, soudés aux extrémités, pénètrent de 1 à 2 centimètres dans les tubes et communiquent avec les deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff.

Suivant la nature du gaz ou des vapeurs, le degré de vide, les dimensions du tube et le verre lui-même, on a des effets extrêmement variés quant à la forme, à la couleur et à l'éclat des stries.

Si enfin le vide est plus parfait, la lueur intérieure cesse, et l'effluve apparaît seulement à la surface du verre dans la région opposée à l'électrode négative.

Ce phénomène, selon Crookes, serait dû aux molécules gazeuses restées dans le tube qui, ne se rencontrant plus à l'intérieur, vont alors frapper les parois, et le flux émané du pôle négatif est le flux cathodique.

De l'ozone par l'étincelle et par l'effluve électrique.
— Lorsqu'on fait passer une série d'étincelles électriques, provenant, soit d'une machine électro-statique, soit d'une bobine d'induction, à travers l'oxygène pur, il y a transformation partielle en ozone.

Cette production est faible, parce que la température s'élève et que la réaction se trouve limitée par la décomposition inverse de l'ozone sous l'influence de la chaleur.

Si l'on ne veut pas détruire l'ozone produit sous l'in-

fluence des autres décharges, il faut arrêter par moment la décharge électrique.

Pour obtenir de l'ozone, il suffit de prendre une série d'éprouvettes contenant de l'oxygène, munies de fils de platine dans leurs parois et de les faire communiquer avec une source électrique; par le passage des étincelles électriques dans l'oxygène, l'ozone prend naissance (fig. 20).

On constate facilement la production d'ozone par l'action des décharges électriques sur l'air, sous forme d'étincelles, en exposant une bande de papier humide amidonné, et à l'iodure de potassium dans la région où se produit cette décharge.

Le bleuissement du papier indique la production d'ozone.

Dans l'air confiné, la quantité d'ozone produite par les étincelles électriques est d'autant plus grande que les étincelles sont plus nombreuses et que le volume d'air sur lequel on opère est plus grand.

Si, après avoir rempli aux deux tiers de sa hauteur, avec une solution d'iodure de potassium amidonnée, un tube en verre dit eudiométrique ou tube fermé à l'une de ses extrémités, on le plonge dans un récipient contenant de cette même solution d'iodure de potassium amidonnée, on constate qu'après avoir fait passer une série d'étincelles électriques, il se forme de l'ozone qui est absorbé au fur et à mesure de sa production. Par suite de l'ozone formé la surface du liquide bleuit, car l'iode de l'iodure de potassium est mis en liberté et se combine à l'amidon pour donner cette coloration bleue due à l'iodure d'amidon.

En opérant ainsi, on peut ozoniser la presque totalité de

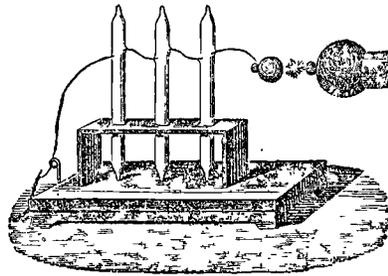


Fig. 20. — Préparation de l'ozone par l'action des décharges électriques sur l'oxygène.

l'oxygène contenu dans le tube par suite de cette absorption, mais la quantité finale d'ozone obtenue est toujours faible.

L'étincelle qui donne de l'oxygène ozoné avec de l'oxygène pur fournit en même temps de fortes proportions de composés nitreux avec l'air.

L'étincelle d'induction possède la propriété curieuse de traverser le verre sans le briser, et aussi, celle de produire de l'ozone.

Selon du Moncel, ce phénomène serait dû à ce que sous l'influence de la condensation les molécules de la matière isolante sont polarisées comme les molécules liquides dans l'électrolyse.

Une absorption momentanée de la charge et variable complique cette électrisation.

L'Hôte et St-Edme ont remarqué dans leurs expériences sur la génération de l'ozone, dans l'oxygène et dans l'air influencés par l'étincelle électrique, que l'étincelle directe donnait naissance à des composés nitreux, tandis que l'étincelle de condensation n'engendrait pas de composés nitreux et produisait seulement de l'ozone.

Sous l'influence de fortes décharges, l'ozone se forme en bien plus grande proportion.

La proportion d'ozone produite dépend beaucoup de la nature de la décharge.

Malgré que l'étincelle électrique et l'effluve résultent d'un même phénomène, c'est-à-dire la combinaison de deux électricités de signes contraires, pour avoir le maximum d'effet dans la transformation allotropique de l'oxygène, ou encore, pour obtenir la plus grande proportion d'ozone, il faut employer, non pas les étincelles brillantes, mais l'effluve électrique, décharge obscure ou silencieuse, forme de décharge sans étincelle qui se produit entre les deux armatures d'un condensateur.

Lorsqu'on voudra préparer de l'ozone d'une façon pratique par la décharge électrique, c'est donc aux appareils à effluves qu'il faudra faire appel pour la polymérisation de l'oxygène.

Mais, cette transformation de l'oxygène en ozone au moyen des effluves est cependant limitée, il s'établit en effet un équilibre entre la production de l'ozone et sa destruction spontanée.

Cette destruction est d'autant plus rapide que la température à laquelle la décharge électrique porte le gaz est plus élevée, mais naturellement, la chaleur produite par l'effluve étant moins grande qu'avec l'étincelle électrique, cet effet de destruction sera moins important.

Dans les ozoneurs ou générateurs d'ozone, par la décharge électrique on fait passer un courant d'oxygène ou d'air dans une enceinte où se produit l'effluve entre des plaques métalliques par exemple.

On doit chercher, naturellement, à éviter la production d'arcs voltaïques et d'étincelles électriques, c'est dans ce but qu'on intercale des cloisons isolantes ou diélectriques entre les électrodes.

Des courants appliqués à la production de l'effluve et à la formation de l'ozone. — Dans la préparation de l'ozone, on peut faire usage de sources d'électricité à haute tension telles que : des machines électrostatiques, des condensateurs, des électrophores, des piles, des bobines de Ruhmkorff, des transformateurs, et des machines à courants continus ou alternatifs.

Le courant électrique fourni par les machines statiques et par les piles, est de tension suffisante pour donner de petites étincelles, et ces sources d'électricité peuvent être appliquées à la préparation de l'ozone. Nous verrons, à propos des ozoneurs, que certains appareils, construits surtout

en vue des applications médicales, sont actionnés par des machines électrostatiques, genre Whimshurt, mais la production de l'ozone obtenue ainsi est relativement faible.

Essentiellement, la décharge est produite par la machine statique entre deux pointes ou séries de pointes, au milieu de l'oxygène à polymériser.

De préférence aux machines électrostatiques, on emploiera la bobine de Ruhmkorff qui produit des décharges et des effets comparables à ceux d'une batterie électrique extrêmement puissante, en donnant une quantité fort appréciable d'ozone, suffisante dans la plupart des essais et expériences de laboratoires, et dans les petites applications industrielles.

Pendant longtemps, on a admis que les courants à haute tension étaient les seuls susceptibles de fournir de l'ozone, et que cette production variait avec la grandeur de tension.

On a recherché alors des tensions atteignant jusqu'à 50 000 volts, ce qui peut amener une destruction rapide des ozoneurs en service et des formations intenses de composés nitreux ; aussi est-il nécessaire de prendre des précautions pour combattre ces effets nuisibles.

La chaleur dégagée par les ozoneurs étant trop intense, et la destruction de l'ozone s'en suivant, il en résulte, dans ces conditions, un rendement des plus faibles.

Les bobines d'induction ne fournissent que des quantités, fort appréciables il est vrai, d'ozone pour les laboratoires ; mais l'emploi des transformateurs a permis d'obtenir de l'ozone d'une façon industrielle.

S'il s'agit de produire des quantités très importantes d'ozone réclamées par des applications industrielles, on pourra faire usage de machines à courants alternatifs conjugués avec des transformateurs. Par transformateurs, on entend les appareils qui utilisent les phénomènes de l'induction, afin de modifier instantanément l'un des facteurs de

l'énergie électrique, ainsi, par exemple, pour augmenter les volts aux dépens des ampères, et réciproquement.

Avant l'invention des transformateurs, la première dynamo à courant alternatif combinée à une bobine d'induction aurait été employée pour la première fois pour produire de l'ozone par Spottiswoode en 1875.

En excitant une bobine d'induction, en reliant le circuit primaire directement à une dynamo qui fournissait des courants alternatifs, les avantages suivants furent obtenus :

1° L'interrupteur de contact et le condensateur de courant deviennent inutiles puisque la dynamo interrompt et rétablit elle-même le courant.

2° La rupture du courant primaire et par conséquent le débit des courants secondaires sont parfaitement réguliers.

3° La quantité de courant dans le circuit secondaire est très grande.

Les transformateurs proprement dits consistent en des appareils susceptibles de transformer les courants primaires ~~continus~~ alternatifs simples ou polyphasés, en un courant secondaire de même nature.

Dans la préparation industrielle de l'ozone, on utilise les transformateurs proprement dits que l'on actionne, au moyen de courants alternatifs à simple phase.

Le courant primaire d'intensité déterminée I et de force électromotrice moyenne e est transformé en un courant secondaire de faible intensité i , mais de haute tension E .

M. Fröhlich a employé les courants alternatifs à haute tension, pour obtenir de l'ozone avec les ozoneurs Siemens.

MM. Villon et Genin en 1892 ont appliqué à leur ozoneur les courants à haute tension et à grande fréquence, découverts par Tesla.

Dans leurs expériences, deux méthodes principales ont été employées pour la production des courants à haute fréquence, l'une consistant à faire usage d'un alternateur,

l'autre qui fournit des alternances encore plus nombreuses, consiste à utiliser la décharge oscillatoire d'un condensateur.

Dans ces conditions, on recueille aux bornes un courant dont le potentiel peut atteindre 500 000 volts, et la fréquence 400 000 alternances à la seconde.

L'emploi des hautes tensions, si dangereux avec les courants ordinaires, est inoffensif avec les courants à grande fréquence.

Dans leur dispositif, Villon et Genin ont utilisé le courant fourni par une dynamo, qui passe ensuite dans un alternateur à grande fréquence, et dans une série de transformateurs ou bobines isolées avec de l'huile.

On peut comparer, en général, les appareils à effluves à des condensateurs dont les armatures sont soumises alternativement à des potentiels égaux et de signes contraires.

Le verre est le diélectrique ou isolant habituellement employé, et à chaque interversion de courant les molécules de verre qui servent de diélectrique se polarisent en sens contraire et subissent un déplacement faible, car elles sont douées d'une fixité relative dans leur position d'équilibre.

Par contre, les molécules gazeuses qui sont situées dans l'ozoneur sont extrêmement mobiles, elles se polarisent également et subissent un déplacement dans le sens des lignes de force, déplacement qui se répète chaque fois que le courant change de sens, et il se produit alors un dégagement de chaleur et de lumière qui absorbe de l'énergie.

Admettons que la résistance des conducteurs soit suffisamment réduite, dans ce cas, la décharge se transforme en une série d'étincelles qui diminuent de plus en plus d'intensité, mais espacées également; le courant de décharge est alors comparable à une espèce de courant alternatif qui s'affaiblit de plus en plus et finalement s'annule, la décharge est dite oscillante.

On peut comparer le diélectrique à un ressort tendu qui,

en se déchargeant restitue la plupart de l'énergie qu'il a accumulée ; le diélectrique et le ressort reçoivent une série d'oscillations en rapport avec les résistances rencontrées pour revenir à leur état stationnaire.

Il est possible de régler la fréquence des oscillations, l'analogie existe entre la décharge oscillante et la production d'un son.

Pour reproduire la décharge oscillante, Hertz prit deux sphères SS' réunies par des tiges de cuivre à deux boules de cuivre bb', (fig. 21).

En reliant les deux tiges aux pôles d'une bobine de Ruhmkorff, on obtient un appareil appelé vibreur ou excitateur.

Une étincelle jaillit entre les deux boules bb' si la différence de potentiel est suffisante, et les sphères se déchargent.

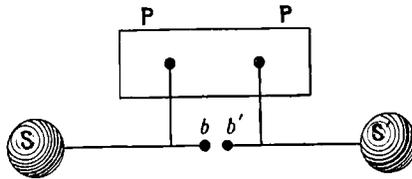


Fig. 21. — Expérience de Hertz.

La décharge est oscillante, dans le cas où la valeur de la résistance R de la self-induction L et de la capacité C satisfait à l'équation

$$R^2 < \frac{4L}{C} \quad \text{ou} \quad R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$$

Si les trois facteurs : résistance, capacité, coefficient de self-induction sont tels qu'il conviennent à cette inégalité, le

courant de décharge oscille périodiquement entre des valeurs positives et négatives qui décroissent rapidement.

Lorsqu'on communique une charge quelconque à un condensateur, l'équilibre électrique ne se rétablit qu'après que cette charge aura effectué un certain nombre d'oscillations rapidement amorties et isochrones.

Or si T représente la durée d'une période complète de ce mouvement, on a

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1}{CL} - \frac{R^2}{4L^2}}}$$

Le courant oscillant repasse par les mêmes phases à des intervalles de temps égaux, et ces intervalles ont pour valeur commune, lorsqu'on néglige le terme $\frac{R^2}{4L^2}$ devant $\frac{1}{CL}$,

$$T = 2\pi \sqrt{CL}.$$

Dans ces conditions, on a ce qu'on appelle la période de décharge; le temps T peut alors être calculé si l'on connaît L et C, et si R reste nul ou à peu près nul; le temps T est de l'ordre des cent millionnièmes de seconde.

Le condensateur peut être comparé à un diapason auquel on donnerait un ébranlement initial et qui peu à peu retournerait à l'état du repos, dans le cas où l'on voudrait que le diapason continuât à procurer un son, il faudrait lui redonner des impulsions nouvelles.

Si l'on considère le condensateur lui-même, il suffira pour entretenir les oscillations, de recharger le condensateur de temps en temps.

Ces vibrations ou oscillations électriques sont extrêmement rapides, elles possèdent la propriété curieuse de se propager dans les milieux diélectriques comme les ondes lumineuses qui subissent la réflexion avec les surfaces

métalliques, montrant ainsi l'analogie qui existe entre les phénomènes lumineux et électriques.

On peut donc transmettre les vibrations électriques dans un milieu diélectrique et les arrêter par des surfaces conductrices sur lesquelles elles se réfléchissent.

Ces vibrations électriques peuvent être mises en évidence par un appareil appelé résonateur électrique, vibreur, ou excitateur électrique.

Le résonateur est un circuit ouvert qui a la forme représentée par la figure 22.



Fig. 22 — Résonateur.

Si on place ce résonateur dans l'espace, devant le vibreur ou excitateur, un flot d'étincelle jaillit entre les boules bb' du résonateur; il y a donc propagation du mouvement oscillatoire dans l'espace.

La capacité, la résistance et la self-induction du résonateur doivent satisfaire, autant qu'il est possible, à l'équation de condition formulée pour l'excitateur.

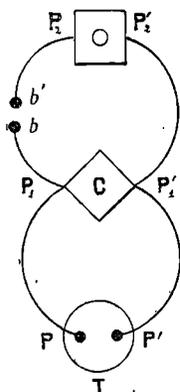


Fig. 23. — Dispositif pour la production de l'ozone.

Certains auteurs ont appliqué les vibrations Hertiennes à la production de l'effluve électrique pour la préparation de l'ozone, en employant le dispositif suivant (fig. 23).

Un transformateur T a ses deux pôles PP' reliés à un condensateur C en $P_1P'_1$; à chaque alternance du courant le transformateur se décharge dans le condensateur C.

Si l'on met le condensateur C en relation avec un appareil ozoneur à effluves au moyen des fils $P_1P_2P'_1P'_2$; ce condensateur se décharge dans cet appareil.

En coupant un des circuits, par exemple P_1P_2 , afin que des étincelles jaillissent entre bb' , la décharge du condensateur est oscillatoire, et dans tout le système ainsi que dans tout

l'ozoneur, il se produit une série de vibrations extrêmement rapides.

Ces vibrations peuvent être mises en évidence en prenant un circuit ouvert de la forme du résonateur de Hertz, et en l'approchant de l'appareil à effluves.

Un dispositif très simple permettant d'obtenir des courants de haute fréquence, a été imaginé par M. d'Arsonval.

Ce dispositif consiste en une bobine de Ruhmkorff donnant de 12 à 15 millimètres d'étincelles, dont les deux extrémités du fil induit de la bobine, mise en action par une batterie d'accumulateurs, sont reliées respectivement aux armatures internes de deux bouteilles de Leyde de même capacité.

Entre ces deux armatures est placé un oscillateur tel qu'il est représenté (fig. 21) en bb' , constitué par deux sphères métalliques qui peuvent être rapprochées ou écartées l'une de l'autre afin de régler la longueur de l'étincelle.

De plus, les armatures externes des deux bouteilles de Leyde sont réunies au moyen d'un solénoïde formé de 10 à 15 spires d'un gros fil de cuivre de 3 à 4 millimètres de diamètre.

Chaque fois qu'il se produit une étincelle entre les deux sphères bb' , le solénoïde est parcouru par une série d'oscillations vives qui sont recueillies par deux dérivations prises à l'extrémité de ce solénoïde et formées de deux sphères métalliques.

On constate qu'entre ces deux dernières sphères métalliques les étincelles qui éclatent sont : brillantes, très bruyantes, beaucoup plus nourries et plus longues que l'étincelle primaire produite entre les deux sphères bb' de l'oscillateur.

Afin de transformer ces étincelles de quantité en une décharge de tension, une bobine de fil fin, isolée dans un tube plein d'huile, est introduite dans la spirale du solé-

noïde, et le courant induit est alors recueilli dans cette bobine.

On obtient ainsi des courants de haute fréquence suffisants pour un grand nombre d'applications :

Le Dr Oudin produit un rendement beaucoup plus élevé, en montant en dérivation sur l'une des extrémités ou sur les deux extrémités du solénoïde une bobine secondaire comprenant quelques tours de fil, et à l'extrémité de laquelle on recueille ainsi le courant transformé.

Dans un autre dispositif, on monte en dérivation à l'une des extrémités du solénoïde en communication avec les armatures des deux bouteilles de Leyde, un autre solénoïde formé par un fil de cuivre recouvert de gutta et de coton enroulé sur un cylindre de verre.

Malgré l'isolant, les deux derniers tours de fil deviennent lumineux dans l'obscurité, et de la partie terminale de la spirale jaillissent de nombreuses étincelles pâles et très fines se réunissant pour constituer l'effluve.

Dans l'air, il se répand alors une forte odeur d'ozone.

Un dégagement d'ozone est encore obtenu en montant aux deux extrémités du solénoïde primaire et unique dans ce cas, deux bobines semblables à fil fin, et en les rapprochant l'une de l'autre pour laisser un certain intervalle de 5 à 6 centimètres entre les deux extrémités du fil libre de ces bobines.

L'effluve produite par ce dispositif est extrêmement intense, et la proportion d'ozone élevée.

Au point de vue de la production de l'ozone, le résultat le meilleur serait obtenu en reliant les deux extrémités du solénoïde avec deux fils fins de même longueur enroulés sur deux cylindres de verre, choisis de telle façon que l'un d'eux puisse entrer dans l'autre en laissant entre leurs parois un espace annulaire d'environ un centimètre et demi.

L'espace annulaire est sillonné par une effluve puissante, et une forte proportion d'ozone se produit.

Avec les courants de haute fréquence et le résonateur du Dr Oudin, on peut obtenir une production intense d'ozone.

Avec ce résonateur, les armatures externes des condensateurs dont la décharge oscillante est employée à fournir les hautes fréquences, sont reliées entre elles par un solénoïde à gros fil; on peut élever considérablement la tension du courant recueilli en faisant communiquer l'une des extrémités de ce solénoïde avec un autre solénoïde.

En réglant convenablement la longueur du fil de ce second solénoïde, on recueille à son extrémité libre des aigrettes et des effluves très puissantes et une grande production d'ozone.

II. — DU RENDEMENT EN OZONE

Influence des conditions physiques sur le rendement en ozone. — Le rendement en ozone des appareils ozoneurs est extrêmement variable; il dépend non-seulement du courant et du système d'ozoneurs employés, mais encore de certaines conditions physiques qui interviennent dans la production de ce courant, et dans la constitution de l'appareil ozoneur lui-même.

En se servant du courant produit à l'aide d'une bobine de Ruhmkorff, Houzeau a déterminé certaines conditions de variation de la production d'ozone.

Cette production de l'ozone est plus grande au pôle négatif qu'au pôle positif, et elle n'augmente que jusqu'à un certain point avec la durée de l'électrisation.

La quantité d'ozone produite augmente avec l'intensité électrique, mais elle diminue quand la distance qui sépare les électrodes augmente.

La production d'ozone est variable suivant la longueur ou la surface des électrodes, et elle augmente considérablement avec l'abaissement de la température à laquelle est effectuée l'électrisation.

Dans l'air renouvelé, on obtient un rendement plus grand en ozone que dans l'air confiné, et la quantité d'ozone produite est toujours bien plus considérable avec un volume d'oxygène déterminé qu'avec le même volume d'air.

Dans ses expériences sur son ozoneur Séguy a constaté que la production du gaz ozone dépendait des surfaces composantes, de l'interposition d'un corps quelconque entre les pôles d'un courant quel qu'il soit, ainsi que de l'épaisseur et de la conductibilité de ce corps d'interposition, de même que de l'espace qui le sépare des deux pôles.

La quantité d'ozone formée dépend encore de la tension électrique employée par rapport à la résistance du circuit, du débit et du courant d'alimentation d'air ou d'oxygène traversant l'appareil, de son temps de séjour, et de la pression exercée sur le milieu de transformation. Sous l'influence des fortes décharges, l'ozone se forme en abondance.

Si l'on fait jaillir l'effluve entre une pointe de platine et un disque de même métal, l'effluve négative fournit pour un même débit, une quantité bien plus grande d'ozone que l'effluve positive.

Bichat et Guntz, admettant que la production de l'ozone est due à l'élévation de température produite par l'effluve, et non au passage d'une certaine quantité d'électricité dans l'oxygène, expliquent ce résultat par la température qui est bien plus élevée pour l'effluve négative que pour l'effluve positive.

L'oxygène soumis à l'action des décharges électriques, serait placé dans des conditions analogues à celles obtenues dans le tube chaud froid de MM. Sainte-Claire Deville et Troost où il y a formation d'ozone sans faire intervenir l'électricité.

Si l'on prend l'appareil à effluve de Berthelot composé de deux diélectriques, le verre et l'oxygène entre lesquels doit se produire la décharge disruptive, on constate qu'une infinité d'étincelles constituant l'effluve se forme entre les deux surfaces vitreuses en regard, et qu'elles sont d'autant plus brillantes que la résistance du circuit est plus faible.

Le poids d'ozone obtenu est variable suivant cette résistance, et il est d'autant plus faible que l'étincelle est lumineuse.

Lorsqu'on fait passer l'effluve électrique dans l'oxygène, la proportion d'ozone obtenue croît rapidement, puis, tend vers une certaine limite, et la quantité finale totale d'ozone produite est faible.

Il y avait intérêt à étudier l'accroissement de la teneur en ozone, par le passage de l'effluve électrique dans une masse d'oxygène, pendant un temps de plus en plus long, l'intensité du courant électrique restant constante.

Dans ses expériences, A. Chassy a fait usage de l'appareil à effluve, et il en est résulté que la loi d'accroissement de l'ozone est la même quelle que soit l'intensité du courant électrique.

On obtiendra le même résultat avec un courant faible comme avec un courant intense, pourvu que ce courant faible agisse assez longtemps, ou que le débit du gaz dans l'appareil à ozoniser soit suffisamment lent.

En prenant la durée du passage de l'effluve nécessaire pour transformer un demi pour cent de la masse d'oxygène comme unité de temps, en opérant à la température de 20°, les résultats obtenus ont été les suivants (voir le tableau de la page 99).

Ces résultats peuvent être représentés par une courbe asymptotique à une parallèle à l'axe des temps.

La quantité d'ozone obtenue tend vers une certaine limite qui ne dépend pas de l'intensité du courant, mais uniquement de la température.

Il résulte des chiffres précédents consignés dans le tableau, que, pour produire une teneur en ozone de 73 millièmes, il faut dépenser 120 fois plus que pour une teneur de 5 millièmes, le fonctionnement restant le même.

Eu égard à l'énergie électrique et à son prix, il y a donc avantage pour obtenir le meilleur rendement en ozone, d'activer la circulation du gaz à ozoniser.

Examinons maintenant l'influence de la grandeur du voltage sur la rapidité de formation de l'ozone.

Durée	Quantités d'ozone en millièmes de la masse totale	Durée	Quantités d'ozone en millièmes de la masse totale
1.	5	10	31,5
2.	9,1	12	34,5
3.	12,7	14	37,4
4.	16,1	20	44
5.	19,2	36	54
6.	22,2	60	64,5
7.	25	90	70,5
8.	27,2	120	73

En soumettant à des potentiels croissants de l'oxygène à l'effluve électrique, on n'obtient qu'une quantité d'ozone insignifiante, mais à partir d'un certain voltage de plusieurs milliers de volts, variant suivant les dimensions de l'ozoneur, l'ozone commence à se former, et la formation de l'ozone croît rapidement si l'on augmente lentement le potentiel.

Si l'on utilise comme source électrique, un alternateur de 50 périodes alimentant une grosse bobine de Rhumkorff, servant de transformateur à haute tension, le voltage auquel l'ozone commence à se former correspond à la formation d'effluves.

Si le voltage est inférieur à 40 % du précédent, la décharge se traduit par une pluie de feu. La loi qui correspond à la

pluie de feu, ou deuxième phase, peut d'après M. A. Chassy, s'énoncer ainsi : La puissance de production de l'ozone est proportionnelle au carré de la différence de potentiel efficace qui existe entre les deux armatures.

La constante de proportionnalité dépend essentiellement du tube à oxygène.

Pendant la première phase, ou phase correspondante aux voltages les moins élevés susceptibles de fournir de l'ozone, cette loi du carré n'existe plus.

Si l'on considère le rendement en ozone, il y a donc avantage à faire usage de voltages supérieurs d'environ 40 % au voltage le plus faible commençant à former de l'ozone.

Il ne se forme de quantités importantes d'ozone que si la tension est suffisamment élevée ; dans les ozoneurs Siemens et Halske, on se sert généralement de tension de 4 000 à 6 000 volts.

Certains ozoneurs donnent des rendements inférieurs à 2 % du chiffre théorique, ce défaut provient surtout de l'échauffement des appareils qui détruit l'ozone, aussi doit-on rechercher dans la construction des ozoneurs le moyen d'éviter l'échauffement.

Par l'élévation de température, le verre qui sépare les électrodes métalliques devient conducteur en perdant ses propriétés diélectriques, le courant traverse alors le verre qui éclate, et l'ozoneur ne fonctionne plus.

Cet échauffement peut être attribué au débit exagéré qu'on impose aux ozoneurs, en employant des courants à potentiels trop élevés, et au choix défectueux des diélectriques.

Si l'on fait passer le courant d'un transformateur à haute tension entre deux plaques métalliques, il se produit, lorsque les deux plaques sont séparées l'une de l'autre, une explosion, une violente décharge avec production de vapeurs nitreuses et d'une faible proportion d'ozone.

Pour que la quantité d'ozone produite soit forte, il faut

que la distance qui sépare les électrodes soit telle que la décharge ordinaire soit impossible par suite des propriétés diélectriques de l'air ambiant.

Dans une série d'expériences avec des potentiels variables de 4 000 à 20 000 volts et des diélectriques d'épaisseurs diverses et disposés à des distances variables, Otto a cherché à déterminer la relation qui doit exister entre l'épaisseur des diélectriques et la distance des électrodes pour qu'un ozoneur quelconque fonctionne normalement à un potentiel déterminé.

De plus, pour ce potentiel avec des diélectriques d'épaisseurs variables, il a cherché à quelle distance doivent être placées les électrodes pour que l'intensité de la décharge soit proportionnelle aux conditions générales de construction de l'ozoneur.

Des résultats obtenus, on déduit que si deux lames de diélectriques sont placées pour séparer les électrodes métalliques, et si la distance que parcourt la décharge lorsque les électrodes sont à des potentiels suffisamment élevés est de $0^m,0015$, c'est-à-dire la distance qui sépare les deux lames diélectriques, le potentiel minimum que l'on peut employer pour la production de l'ozone est de 5 100 volts.

Dans le cas où les électrodes métalliques sont séparées par une seule lame de diélectrique, et si la distance que parcourt la décharge est encore de $0^m,0015$, c'est-à-dire la distance entre le diélectrique intérieur et l'électrode métallique intérieure, le potentiel minimum à employer est de 4 250 volts. Avec des diélectriques d'épaisseur constante, les variations du potentiel ne sont pas proportionnelles pour l'apparition de l'effluve et pour l'apparition de la pluie de feu, et le rapport du potentiel à la distance diminue au fur et à mesure que cette dernière augmente.

L'effluve ou décharge obscure, malgré tout, produit une élévation de température considérable, aussi pour obtenir

un bon rendement dans la pratique, l'air à ozoniser doit être laissé aussi peu longtemps que possible, et juste le temps nécessaire, en contact avec les surfaces électrisées et les pointes des électrodes.

Par l'augmentation des dimensions des électrodes, on augmente la durée du passage de l'air entre les électrodes et par suite la température du gaz, ce qui diminue le rendement.

Il y a donc lieu dans les ozoneurs de régler la vitesse d'écoulement de l'air ou de l'oxygène à ozoniser, et la distance qu'il doit parcourir dans l'appareil producteur d'ozone.

Bien entendu, on peut combattre l'échauffement, comme nous le verrons dans la description de certains ozoneurs, en refroidissant l'ozoneur et l'air à ozoniser par des dispositifs spéciaux ou des substances réfrigérantes appropriées.

M. Nernst admet, d'après la théorie électromagnétique de la lumière, que l'ozonisation de l'air ou de l'oxygène serait analogue au phénomène photochimique de la décomposition du chlorure d'argent par la lumière.

Or, dans les phénomènes photochimiques les ondes efficaces possèdent une longueur déterminée, dans la production de l'ozone il doit en être de même, et pour produire ce gaz avec efficacité il doit falloir certaines longueurs d'onde.

Il y aurait grand intérêt, dans ce cas, à chercher le moyen à employer pour faire agir les ondes actives dans la préparation de l'ozone, afin d'augmenter le rendement en ozone.

Dans ses essais, Fröhlich a remarqué qu'un dégagement considérable d'ozone correspondait à une couleur d'un beau bleu de l'effluve électrique ; si au contraire le dégagement d'ozone n'est pas normal, il se produit en même temps que la lueur des étincelles jaunes ou blanches.

Ces étincelles paraissant accompagner une transformation inverse de l'ozone en oxygène, il faudrait rechercher cette

couleur bien bleue de l'effluve pour avoir un bon rendement.

Pratiquement, le rendement en ozone varie suivant le type d'ozoneur employé, mais pour deux ozoneurs identiques, le rendement est variable et augmente, mais non proportionnellement au volume de l'effluve, c'est une considération importante qu'il convient d'observer lorsqu'on cherche à obtenir le meilleur rendement dans la construction des ozoneurs.

La décharge dans un ozoneur peut être continue ou oscillante. Si la décharge est oscillante, l'ozoneur fonctionne comme un résonateur, et le rendement maximum sera obtenu lorsque le mouvement vibratoire de l'ozoneur s'éteindra au moment précis où l'alternateur lui communiquera une impulsion nouvelle.

En maintenant constamment le potentiel aux bornes de l'ozoneur à 6 000 volts, la loi qui lie le rendement en ozone et le nombre de périodes, s'énonce ainsi :

Le rendement en ozone est proportionnel au nombre de périodes du courant alternatif employé pour actionner l'ozoneur.

Un alternateur de 2 000 watts et de 50 périodes par seconde donnera moins d'ozone qu'un alternateur de 2 000 watts et de 100 périodes.

Ne pouvant augmenter dans des proportions beaucoup plus grandes le nombre des périodes, car il serait impossible de construire des alternateurs à 10 000 périodes par seconde, l'application de la découverte de Hertz, dont il a été question précédemment, a été faite pour obtenir avec un alternateur, donnant 80 périodes à la seconde, un nombre de vibrations extrêmement rapides.

Dans le cas où l'ozone est produit spécialement par les courants de haute fréquence et le résonateur du Dr Oudin, la production de ce gaz est variable suivant certaines conditions physiques.

Le résonateur Oudin et les courants de haute fréquence ont été examinés précédemment, au sujet des courants appliqués à la production de l'ozone.

Il est important de connaître le mode d'utilisation de l'appareil de haute fréquence comme générateur d'ozone et les conditions physiques de fonctionnement de l'appareil.

On constate tout d'abord, que dans les premiers moments de la marche de l'appareil, le fil de cuivre autour duquel se produisent des effluves de hautes fréquences, se recouvre de fines aiguilles bleues cristallines de sous-carbonate de cuivre, et on ne peut percevoir l'odeur d'ozone.

Volumo d'air aspiré en litres	Ozone produit évalué en grammes	Ozone produit évalué en centimètres cubes
9,200	0,00231	1,08
28	0,00761	3,56
44	0,02979	13,96
60,500	0,03310	15,51
90	0,06014	28,20
96	0,06446	30,22

Lorsque cette couche de sous-carbonate de cuivre est suffisamment épaisse, on perçoit nettement l'ozone, et ce gaz produit d'une façon normale peut être dosé.

Il est facile de remédier à l'inconvénient de formation du sous-carbonate de cuivre en recouvrant simplement le fil de cuivre d'une couche d'un corps non oxydable tel que l'or.

Dans leurs expériences, MM. H. Bordier et Moreau re liaient les armatures internes des condensateurs à une grosse bobine de Ruhmkorff pouvant donner 55 centimètres d'étincelle, le courant primaire servant à exciter cette bobine avait 9,5 ampères et une différence de potentiel de 58 à 60 volts aux extrémités de la bobine primaire.

Les étincelles produites entre les détonateurs des condensateurs avaient une longueur de 9 millimètres et les interruptions du courant contenu étaient obtenues par l'interrupteur électrolytique de Venhelt qui était placé dans l'eau froide pour obtenir une marche régulière.

En faisant varier les volumes d'air aspiré, chaque essai ayant une durée de 30 minutes, les résultats ont été les suivants (voir le tableau de la page 104).

D'après ces chiffres, on remarque l'influence très grande du volume d'air qui circule autour du résonateur, sur le rendement en ozone ; l'ozone se formera en plus ou moins grande quantité suivant que l'air se renouvellera plus ou moins.

Il était intéressant de connaître l'influence du voltage sur le rendement en ozone.

En modifiant la quantité d'énergie électrique envoyée dans le fil primaire de la bobine de Ruhmkorff, les résultats fournis dans les mêmes conditions par aspiration de 92 litres d'air pendant le même temps, sont les suivants :

Avec une intensité de 8 ampères et un voltage de 43 volts, 0^{sr},01324 ou 6^{cc},20 d'ozone ont été formés tandis qu'avec une intensité de 9,5 ampères et 60 volts, la proportion d'ozone produite était de 0^{sr},0621 ou 29 centimètres cubes en volume.

Ceci montre que la quantité d'ozone produite augmente avec le voltage.

MM. H. Bordier et Moreau ont diminué la longueur des étincelles du détonateur, dont les boules sont reliées aux armatures des condensateurs, et ont cherché l'influence de cette diminution sur la quantité d'ozone formée.

Les résultats sont les suivants (voir le tableau de la page 106).

Il résulte donc que les quantités d'ozone formées diminuent d'autant plus que la longueur des étincelles du détonateur sont petites ; on devra donc chercher pour avoir

un bon rendement en ozone, à donner une longueur maxima aux étincelles qui jaillissent entre les boules du détonateur.

Il était intéressant de connaître aussi l'influence que pouvait exercer l'augmentation des aigrettes, partant du fil contourné en limaçon et placé à la partie supérieure du solénoïde, sur le rendement en ozone dans le résonateur d'Oudin.

Or, dans les expériences qui viennent d'être exposées, la partie supérieure du solénoïde de l'appareil était recouverte

Volumes d'air aspiré en litres	Longueur des étincelles du détonateur en millimètres	Ozone produit exprimé en grammes	Ozone produit exprimé en centimètres cubes
92	9	0,06248	29,3
93	4	0,02151	10,08

d'une cloche de verre ouverte en haut et munie d'un tube abducteur, ce qui permettait de recueillir l'ozone formé.

Pour augmenter les aigrettes, à l'intérieur de la cloche, autour du fil, il suffit de recouvrir la cloche avec une feuille de papier d'étain que l'on fait communiquer avec le sol.

Les résultats obtenus, dans les mêmes conditions d'expériences, ont été les suivants :

Désignation	Volumes d'air aspiré exprimé en litres	Ozone produit exprimé en grammes	Ozone exprimé en cent. cubes
Cloche non recouverte . . .	90	0,0601	28,20
Cloche recouverte de papier	90	0,0347	16,29
d'étain relié au sol . . .	83	0,033	15,90

De ces résultats, on déduit que l'augmentation des aigrettes

diminue le rendement en ozone et que l'obscurité des décharges est nécessaire avec les hautes fréquences comme avec les autres courants pour obtenir le rendement maximum.

Si l'on considère le résonateur d'Oudin et une ventilation de 200 litres à l'heure, on peut obtenir dans les conditions indiquées dans les essais précédents, une production de 130 milligrammes d'ozone par heure.

Nous avons pu augmenter le rendement d'ozone dans certains cas en faisant appel au dispositif que nous allons indiquer, et qui peut trouver sa généralisation.

Lorsqu'on prend un tube de verre dans lequel le vide est fait, muni de deux fils de platine à ses extrémités, pénétrant intérieurement, et placés en face l'un de l'autre, si l'on vient à mettre en communication les deux extrémités de ces fils avec l'un des pôles du secondaire d'une bobine de Ruhmkorff, et que d'autre part on fasse communiquer l'autre pôle par un fil qu'on enroule, pour former solénoïde, sur un tube de verre concentrique au premier, on obtient une effluve dans le tube à vide avec production d'ozone dans l'espace annulaire.

On augmentera facilement dans ce cas l'intensité de l'effluve et la production de l'ozone, en faisant éclater des étincelles successives, en rapprochant suffisamment, en un point déterminé, l'un des fils se rendant du premier pôle du secondaire de la bobine à la tige de platine centrale, de l'autre fil qui part du deuxième pôle du secondaire de la bobine pour se rendre en solénoïde par enroulement sur l'enveloppe ou tube de verre extérieur.

Influence des gaz étrangers sur la production de l'ozone. — Si l'oxygène soumis à l'effluve électrique se transforme en ozone, les gaz étrangers qui peuvent se trouver mélangés à l'oxygène exerceront diverses actions non-seulement de transformation de ces gaz en d'autres, venant

compliquer le résultat final de l'obtention de l'ozone par les produits secondaires, mais encore de diminution, de retard ou d'augmentation du rendement de l'oxygène en ozone réel.

L'oxygène pur donne de l'ozone pur mélangé à de l'oxygène, et on doit considérer que sous l'action de l'effluve la teneur du mélange gazeux en ozone est variable suivant la durée de l'action, l'état électrique et les conditions physiques dans lesquelles on se place et ceci indépendamment du type d'appareil ozoneur employé.

Ainsi que nous l'avons vu, l'oxygène pur fournit un rendement meilleur en ozone que l'air.

Plus l'oxygène est sec, plus la production d'ozone est considérable, le froid augmente aussi le rendement de l'appareil en ozone, le chaleur et les alcalis diminuent le rendement par destruction de l'ozone.

Si l'on veut préparer de l'ozone ou oxygène ozoné pur, il est nécessaire de partir d'oxygène pur non souillé de chlore ou de ses composés, car on obtiendrait dans ce cas un mélange d'oxygène ozoné et de composés oxygénés du chlore.

Il en est de même dans certains cas, ainsi que cela a été examiné précédemment, au sujet des influences physiques et des décharges employées pour l'ozone préparé au moyen de l'air, mélange d'oxygène et d'azote qui, en dehors de l'oxygène ozoné, donne les produits résultant de l'action oxydante sur l'azote lui-même.

Dans l'air, on rencontre de l'acide carbonique, et on peut rencontrer du gaz chlore ou des composés du chlore, tous ces corps étant en proportions variables suivant les lieux d'origine ; il est donc utile de connaître l'influence de chacun de ces corps dans la préparation de l'ozone.

Lorsqu'on soumet de l'air ou un mélange d'oxygène et d'azote à l'effluve électrique, on obtient de l'acide perazo-

tique en même temps que l'ozone, et ceci quelle que soit la faiblesse de l'effluve, mais, bien entendu, on peut combattre cette production.

Les conditions de production de l'ozone avec l'air sont cependant variables suivant la température à laquelle on opère; c'est ainsi que A. Schenstone et W. Ewans, en soumettant de l'air à 0° à des décharges silencieuses assez espacées pour empêcher l'échauffement, ont constaté que l'air éprouvait une grande contraction correspondante jusqu'à une polymérisation allant jusqu'à 98 % de l'oxygène en ozone, transformation qui est beaucoup plus complète avec l'air humide qu'avec l'air sec.

Mais, à cette grande contraction fait suite immédiatement une augmentation de volume, et finalement le volume redevient presque égal à celui qui était primitivement.

Ce changement, ce retour correspond à la formation du peroxyde d'azote qui apparaît seulement sous la décharge silencieuse si l'on se trouve en présence d'un excès d'azote.

Aussitôt qu'une petite quantité de peroxyde d'azote est formée, la décomposition de l'ozone se fait rapidement sous l'action de la décharge silencieuse, pourvu que la température ne dépasse pas 0°.

Si, avant la production de l'effluve, on fait jaillir quelques étincelles, on ne peut obtenir qu'une faible proportion d'ozone.

Les expériences de Berthelot ayant démontré que l'hydrogène et l'oxygène ne se combinaient pas sous l'influence de l'effluve à faible tension, P. Hautefeuille et J. Chappuis ont constaté qu'à des pressions identiques et à des températures semblables il se formait par l'effluve plus d'ozone pour un mélange d'hydrogène et d'oxygène que pour un mélange d'azote et d'oxygène.

Dans de l'oxygène soumis à l'effluve, il suffit d'une petite quantité de chlore pour empêcher la formation d'ozone, et

si l'on introduit une faible quantité de chlore dans de l'oxygène ozoné, on constate que l'ozone se détruit complètement pendant l'électrisation en un temps semblable à celui qui avait été employé pour produire l'ozone.

Tout porte à croire qu'il y a formation d'un composé oxygéné du chlore instable.

Si, dans un appareil à effluves contenant un mélange d'oxygène et de chlore, on ajoute une trace d'azotate, il se forme sur les parois un dépôt blanchâtre solide.

Ce corps est très délitescent, il se sublime dans un courant gazeux et se décompose à $+ 10^{\circ}$ en donnant des vapeurs rutilentes.

Avec les bases, ce corps qui paraît avoir pour formule $Az^+ Cl^+ O^{13}$ ($2Az^2 O^3, Cl^+ O^7$) donne un mélange de nitrate et de perchlorate, mais tout l'oxygène n'est pas absorbé.

L'anhydride carbonique se dissocie par la chaleur à une température voisine du ramollissement de la porcelaine, en oxyde de carbone et oxygène, et Berthelot a constaté que l'étincelle électrique agissait de même et produisait de l'oxygène fortement ozoné.

En soumettant un mélange d'oxygène et d'acide carbonique à l'action de l'effluve, le rendement en ozone est augmenté, et il paraît y avoir dans ce résultat, un fait de la polymérisation de l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide carbonique; c'est ainsi que cette remarque a été appliquée pour augmenter le rendement en ozone en se servant de mélanges d'oxygène et d'acide carbonique.

Rendement théorique et pratique en ozone. Prix de revient. — Si l'on considère la chaleur dégagée par l'oxydation de l'acide arsénieux étendu, par l'oxygène libre, on constate que M. Favre a trouvé $+ 19^{\text{cal}},55$ et M. Thomson $+ 19^{\text{cal}},59$ ce qui donne une moyenne de $19^{\text{cal}},6$.

Or, M. Berthelot a trouvé que la chaleur dégagée par

l'oxydation de l'acide arsénieux par une molécule d'ozone ou 24 grammes est de 34^{cal},4.

En retranchant de ce nombre 34,4, le nombre moyen trouvé 19,6, on obtient la chaleur dégagée par la transformation de l'ozone en oxygène ordinaire :

$$34^{\text{cal}},4 - 19^{\text{cal}},6 = 14^{\text{cal}},8.$$

Pour la formation d'une molécule d'ozone ou 24 grammes, la quantité de chaleur nécessaire pour la formation de l'ozone sera donc de 14^{cal},8.

La formation d'un gramme d'ozone exige par conséquent une dépense de travail donnée par $\frac{14,8 \times 42,5}{24} = 262$ kilogrammètres.

Or, avec un cheval-heure ou 270,000^{kgm}, on devra produire théoriquement $\frac{270\ 000}{262} = 1\ 030$ grammes d'ozone, ce qui donnerait un rendement de 24^{gr},720 d'ozone par jour.

On conçoit que si l'énergie nécessaire à la formation de l'ozone était fournie par l'électricité, le prix de revient de l'ozone serait sensiblement le même que celui du cheval-heure électrique, soit environ 10 centimes.

D'autre part, si au lieu d'emprunter la force motrice aux machines à vapeur, on se servait des forces naturelles, le prix de revient de l'ozone dans des appareils à effluve reviendrait au moins cinq fois moins cher, et dans ce cas, le prix du cheval électrique heure serait de 0 fr. 02 environ.

Malheureusement, le rendement pratique des ozoneurs est loin d'atteindre le rendement théorique, toute l'énergie électrique n'étant pas employée efficacement à la transformation de l'oxygène en ozone.

En effet, nous avons vu que la température, la teneur en ozone de l'oxygène ou de l'air dont on poursuit l'ozonisation, la présence de certains gaz et matières, l'oxydation de certaines pièces métalliques, et l'état d'humidité de l'air ou de

L'oxygène soumis à l'ozonisation sont autant de causes à obstacles au rendement théorique ou rendement maximum.

Au lieu de 1 030 grammes d'ozone, dans certains ozoneurs on obtient à peine 2 % du rendement théorique, dans d'autres on atteint 15 % environ soit 155 grammes d'ozone environ par cheval-heure.

Ce dernier chiffre ne doit pas être considéré comme le maximum de ce que les ozoneurs électriques peuvent rendre, étant donnés les perfectionnements qui peuvent leur être apportés ; c'est ainsi qu'on prévoit des rendements pouvant atteindre 40 % du chiffre théorique.

Il est facile de se rendre compte de l'influence que pourrait avoir un pareil rendement économique obtenu sur la diffusion de l'ozone dans les applications industrielles.

III. — LES GÉNÉRATEURS ÉLECTRIQUES D'OZONE

Des ozoneurs électriques en général. — Tous les appareils producteurs d'effluves et en particulier les générateurs électriques d'ozone ou ozoneurs peuvent être considérés comme des condensateurs dont les armatures sont soumises à des potentiels égaux et de signes contraires.

Ils utilisent l'action de la décharge électrique sur l'air ou l'oxygène.

Dans son élément le plus simple, un producteur d'ozone utilisant la décharge électrique, se composerait d'une surface située vis-à-vis d'une autre pointe ou d'une autre surface.

Afin d'augmenter la production d'ozone, on augmente le nombre des pointes ou la surface ; ce sont ces bases qui régissent la construction générale des électrodes, la quantité

d'ozone produite croissant avec le volume de l'effluve mais n'étant pas cependant proportionnelle à ce dernier.

Dans les ozoneurs à électrodes planes, la formation de l'ozone paraît éprouver une certaine difficulté à se dégager aussi faut-il employer pour obtenir un bon rendement des tensions plus élevées qu'avec les électrodes à pointes.

Dans l'ozoneur élémentaire, la résistance que le courant a à surmonter est celle qu'exerce l'air compris entre les électrodes à pointes ou unies.

Afin d'obtenir un bon débit, il faut éviter la production d'arcs voltaïques, dans ce but on intercale dans certains ozoneurs des cloisons isolantes ou diélectriques entre les électrodes.

Dans ce cas, le courant se trouve non-seulement en présence de l'air, mais encore du diélectrique interposé qui exercent chacun leur résistance.

Suivant les différentes conditions physiques dans lesquelles il se trouve, cet air offrant une résistance très variable, les variations sont régularisées par le fait même de l'intercalation du diélectrique ou résistance invariable.

Mais, cette couche intermédiaire ou diélectrique qui entre dans la construction de l'appareil peut être préjudiciable à son rendement, car, par sa résistance plus ou moins grande, elle entraîne une perte de tension variable qui est perdue pour l'ozonisation de l'air.

Il y a donc lieu de connaître les diélectriques à employer, de les choisir et de les disposer convenablement suivant le type d'appareil et le courant considérés.

La question de l'intervention des diélectriques a déjà fait l'objet d'examens divers, au cours des paragraphes traités dans la deuxième partie de cet ouvrage, relativement aux courants appliqués à la production de l'effluve et à la formation de l'ozone, d'une part, et à l'influence des conditions physiques sur le rendement en ozone, d'autre part.

Certains chiffres ont été donnés à la suite d'essais, et les matières constitutives de ces diélectriques seront examinées dans l'étude des ozoneurs qui est maintenant entreprise.

Les principes qui ont présidé à leur établissement, et des observations afférentes à ces générateurs d'ozone seront présentées.

Il convient d'examiner les dispositifs qui en général, peuvent être mis en application dans la construction des ozoneurs.

Si l'on prend par exemple un condensateur ordinaire formé par deux disques métalliques, disposés parallèlement et séparés l'un de l'autre par une couche d'air, on pourra transformer ce condensateur en appareil à effluves. Il suffira pour cela d'interposer entre les deux plateaux métalliques une ou plusieurs lames d'un corps isolant quelconque ou diélectrique, parallèlement au plan des surfaces métalliques les débordant, et en un point quelconque de la couche d'air de séparation.

Supposons que le condensateur communique avec l'induit d'une bobine de Ruhmkorff et que les deux plateaux métalliques séparés simplement par une couche d'air soient suffisamment rapprochés pour qu'une étincelle jaillisse, il suffira d'éloigner l'un des plateaux pour que rien ne se produise plus.

Pendant, si l'on vient à placer parallèlement à ces disques métalliques et entre eux, une lame d'un isolant quelconque ou diélectrique en un point de la couche d'air séparatrice, les armatures seront alors séparées par ce diélectrique et l'effluve se produira entre chacune des faces du diélectrique et la face correspondante de chacun des plateaux métalliques du condensateur primitif.

Au lieu d'une seule lame de diélectrique on pourrait interposer deux lames de diélectrique parallèlement entre

les deux disques métalliques ; dans ce cas, il y aurait encore production d'effluve.

Ce diélectrique pourrait être aussi formé par une couche de vernis isolant ou d'émail appliqué à la surface du métal des disques métalliques.

Par l'interposition des diélectriques dans la couche d'air isolante séparatrice des disques métalliques du condensateur qui paraît favoriser le passage de l'électricité, il y a formation avec chacun de ces diélectriques d'un nouveau condensateur monté en cascade avec le premier, ce qui augmente la capacité du système.

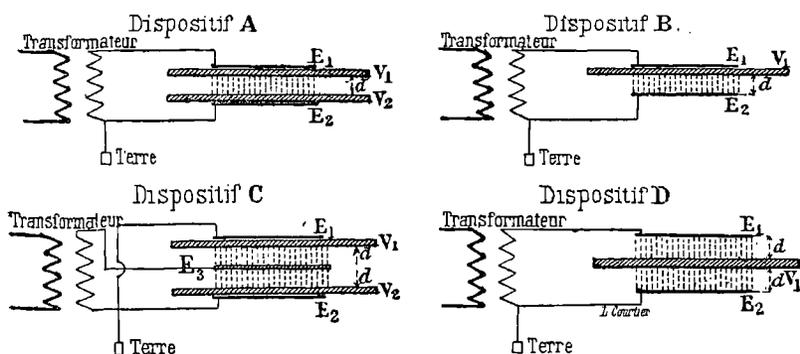


Fig. 24. — Dispositifs de construction de générateurs d'ozone.

Du reste, on sait que l'interposition d'un corps isolant ou diélectrique entre les plateaux d'un électroscope condensateur augmente l'écartement des feuilles d'or de ce condensateur.

Dans la pratique de la construction des générateurs d'ozone, les lames diélectriques, pourront être placées suivant quatre dispositifs.

Le premier dispositif A (fig. 24), consiste à fixer les deux électrodes E₁ et E₂ sur deux lames de diélectrique V₁ et V₂, séparées par l'intervalle *d*.

Le deuxième dispositif B (fig. 24) est constitué par une élec-

trode E_1 , fixée sur une lame de diélectrique V_1 et en regard par une autre électrode E_2 séparée de la lame de diélectrique V_1 suivant d , par des cales isolantes.

Dans le dispositif C (fig. 24), les deux électrodes E_1 et E_2 sont fixées sur deux lames de diélectrique V_1 et V_2 , et entre ces deux lames de diélectrique, on place à distances égales de chacune d'elles, une troisième électrode E_3 .

Cette électrode E_3 est séparée de chacune des lames de diélectrique par des cales isolantes.

Quant au quatrième dispositif qui peut être adopté pour le montage des diélectriques dans les ozoneurs, on prendra, suivant la figure 24, deux électrodes métalliques E_1 et E_2 , et on les séparera par un diélectrique V_1 , suivant dd .

Des cales isolantes seront intercalées pour séparer les deux électrodes métalliques du diélectrique.

Parmi les ozoneurs à diélectrique, les uns sont fixes, les autres sont rotatifs.

Certains appareils ozoneurs rentrent dans la catégorie de l'ozoneur élémentaire, ils sont construits sans diélectrique; l'ozone se produit alors directement par l'action de la décharge électrique entre les parties métalliques ou électrodes et entre lesquelles circule le gaz à ozoner.

Afin d'empêcher la formation d'étincelles ou d'arcs voltaïques dans ces ozoneurs sans diélectriques et obtenir une ozonisation régulière à haute tension, on peut intercaler une résistance spécifique entre la source de courant, par exemple le transformateur pour courants à haute tension et les surfaces de décharges obscures. Par l'interposition de cette résistance appropriée, l'intensité du courant se trouve limitée, de telle sorte que par l'écartement des deux surfaces de décharge, la production d'arc voltaïque ne peut avoir lieu dans l'air intermédiaire.

En dehors des ozoneurs fixes sans diélectriques, des ozoneurs rotatifs sans diélectriques ont été créés,

Ces ozoneurs rotatifs sont les uns à électrodes mobiles, d'autres sont à amorceurs ou à interrupteurs d'effluves.

Dans la décharge obscure, l'énergie employée sous forme de courant à haute tension n'intervient pas seulement pour produire la chaleur nécessaire à la formation de l'ozone, une certaine quantité de chaleur produite par l'énergie totale reste libre et se communique à l'ozoneur et aux gaz qui le traversent.

De la température qui réside dans la chambre de décharges, la formation et le degré de concentration de l'ozone produit en dépendent.

La chaleur formée intervient donc comme un destructeur de l'ozone, un obstacle à sa formation et au rendement de l'ozoneur.

On doit donc tendre dans la construction des appareils électriques producteurs d'ozone à empêcher l'échauffement.

Aussi, pour remédier à ces inconvénients, a-t-on préconisé le refroidissement du gaz à ozoner dont on veut augmenter la production et le degré de concentration.

C'est aussi dans ce but, que dans certains appareils à effluves reposant sur l'interposition d'une ou plusieurs couches de diélectriques, on procède au refroidissement des pôles de l'appareil de décharge où l'on dispose entre les diverses chambres de décharge des réfrigérants afin de ramener les gaz qui circulent dans ces chambres à une température suffisamment basse.

La production d'ozone est encore augmentée dans les générateurs électriques d'ozone en augmentant la rapidité de passage de l'air dans l'ozoneur, car on évite la formation de chaleur et produits nitreux.

En général, on doit rechercher avec les ozoneurs électriques, à produire une grande quantité d'ozone dilué plutôt qu'une faible proportion d'ozone, mais concentré.

Si l'on opère ainsi, la régularité est plus grande dans la

production, le gaz ozoné se forme plus facilement et acquiert plus de stabilité.

On peut encore augmenter le rendement dans le cas où l'on supprime les réfrigérants afférents aux ozoneurs, pour cela, l'air à ozoner est entraîné sur un long parcours à travers un champ de décharge aussi uniforme et aussi dense que possible.

Les générateurs électriques d'ozone comprennent de nombreux types, ils seront divisés en deux classes bien distinctes :

1° Les petits générateurs d'ozone, ou ozoneurs destinés aux petites applications et aux laboratoires.

2° Les générateurs industriels d'ozone, qui seront recherchés dans les cas où une grande production d'ozone est nécessaire.

Cependant, il convient de remarquer que certains petits ozoneurs électriques peuvent fournir des productions d'ozone considérées comme industrielles, en augmentant leurs dimensions habituelles ou en les associant convenablement entre eux.

Mais, dans le cas qui nous occupe, il importait, pour la clarté de l'exposition, d'établir une division des uns et des autres types.

En ce qui concerne les petits ozoneurs, on distinguera ceux qui fonctionnent spécialement avec des machines électro-statiques et les ozoneurs qui marchent avec les courants d'induction.

Ces derniers sont de beaucoup plus nombreux que les précédents, les uns sont à électrodes planes à tiges ou à hélices, certains sont constitués par des lames liquides, d'autres sont formés d'électrodes en poudre conductrice ou métallique; enfin, les petits ozoneurs comprennent toute une série intéressante où les tubes à vide sont utilisés dans leur construction.

Certains constructeurs ont agencé spécialement leurs

ozoneurs en vue des applications médicales, nous avons trouvé qu'il ne fallait pas les réunir en une catégorie spéciale, mais au contraire les faire rentrer dans la classe d'ozoneur à laquelle chacun d'eux appartient, considérant que la disposition pour la thérapeutique n'est qu'une des applications nombreuses qui ne change pas le principe de l'ozoneur.

Nous mentionnerons cependant, au cours de l'examen des divers ozoneurs, l'application que les constructeurs seraient susceptibles de préconiser pour les usages médicaux.

Les générateurs électriques industriels d'ozone auxquels nous réservons la place que paraît devoir comporter un pareil sujet, ont fourni ces dernières années des types qui sont appelés à trouver de nombreux emplois dans l'industrie.

Il est permis de dire qu'actuellement, si des perfectionnements peuvent encore être apportés, la production de l'ozone au moyen des générateurs électriques est devenue cependant réellement industrielle.

Il importe de connaître ces ozoneurs et d'apporter les améliorations pour s'approcher le plus possible du rendement théorique, plus on s'en approchera, plus la vulgarisation de l'ozone se fera dans l'industrie. Qui eût dit, il y a quelques années qu'on trouverait un procédé d'obtention en grand du fluor, c'est-à-dire que les méthodes chimiques auraient engendré un procédé de production industrielle d'ozone à forte concentration.

On se trouve cependant maintenant en présence du fait accompli, mais comme pour les ozoneurs électriques cette question peut être encore l'objet de recherches appropriées.

En ce qui concerne les générateurs électriques industriels d'ozone, ils seront divisés en deux catégories bien distinctes :

- 1° Les ozoneurs industriels avec diélectriques interposés;
- 2° Les ozoneurs industriels sans diélectriques.

Dans la première catégorie d'ozoneurs avec diélectriques, se rangent les ozoneurs à électrodes planes, ceux à électrodes

en hélices, à électrodes à pointes ou de formes diverses, et ceux qui sont formés de tubes à vide ; ensuite les ozoneurs rotatifs à diélectriques qui doivent être considérés spécialement.

La deuxième catégorie d'ozoneurs industriels sans diélectriques comprendra les ozoneurs fixes et les ozoneurs rotatifs. Parmi les ozoneurs rotatifs, sans diélectriques, il convient de distinguer ceux qui sont à électrodes mobiles, et ceux à amorceurs ou à interrupteurs d'effluves.

§ A. PETITS GÉNÉRATEURS D'OZONE

Les petits générateurs d'ozone, destinés aux usages des Laboratoires et aux applications où les productions d'ozone n'ont pas besoin d'être particulièrement élevées, sont nombreux et constitués par deux catégories principales.

Les générateurs de la première catégorie, c'est-à-dire les ozoneurs électro-statiques comprennent en vérité peu de types originaux ; les principaux : l'appareil Séguy, Bonetti et l'appareil Chardin seront examinés.

Ces ozoneurs qui fonctionnent à l'aide des machines à électricité statique sont surtout employés aux usages médicaux.

Dans la deuxième catégorie, se rangent les petits ozoneurs qui fonctionnent avec la décharge électrique, provenant des courants autres que ceux des machines électro-statiques, en particulier, ce sont les ozoneurs utilisant les courants d'induction qui appartiennent à cette catégorie.

Ces derniers ozoneurs comprennent un grand nombre de types, et certains d'entre eux possèdent des différences marquées qui les font ranger en plusieurs classes.

Dans la classe des ozoneurs à électrodes planes, à tiges ou

à hélices seront étudiés les ozoneurs Siemens, Babo, Beanes et Ladd, Houzeau, Korda, Tisley et Wills, Séguy, du D^r Huguet (de Vars), Fahrig et Schneller, du D^r Donatien Labbé, et Chardin.

Une autre classe comprend les ozoneurs à lames liquides, c'est-à-dire ceux qui renferment des liquides communiquant avec des électrodes et formant armatures. Parmi ceux-ci : le tube d'induction de Brodie, l'appareil de A. Thénard, et l'appareil à effluves de Berthelot feront l'objet d'un examen spécial.

Siemens et Halske ont construit aussi un ozoneur à lames liquides qui sera exposé dans le paragraphe réservé aux ozoneurs industriels, car, dans la pratique de sa construction, il est formé généralement de plusieurs ozoneurs élémentaires réunis entre eux pour augmenter le rendement en ozone.

La classe particulière des ozoneurs à électrodes en poudre conductrice ou métallique possède toute une série d'appareils à effluves de A. Boillot, l'ozoneur Brin, et le tube producteur d'ozone de F. Chatelain, ces divers ozoneurs seront aussi examinés.

Une dernière classe, celle des ozoneurs à tubes à vide, termine et renferme les autres ozoneurs qui utilisent la décharge électrique provenant des courants d'induction.

Les ozoneurs à tubes à vide du D^r Oudin, les tubes à vide d'Andréoli, l'ozoneur Gaiffe, l'ozoneur Chatelain, et la disposition de tube à vide ozoneur Coustau seront spécialement étudiés.

Celui du D^r Oudin, à tube à vide garni d'une spirale en cuivre formant solénoïde, est construit sur le principe qui a été vu précédemment au sujet des courants appliqués à la production de l'ozone, principe consistant à transformer le courant de haute fréquence en adjoignant dans le dispositif de M. d'Arsonval une spirale de cuivre à l'une des extrémités

du solénoïde qui réunit les armatures externes des condensateurs.

1° Ozoneurs électro-statiques

Ainsi que nous l'avons vu, on peut obtenir de l'ozone en se servant de la décharge électrique produite par l'électricité statique dans un appareil convenablement approprié.

Il suffira donc de prendre une machine électro-statique

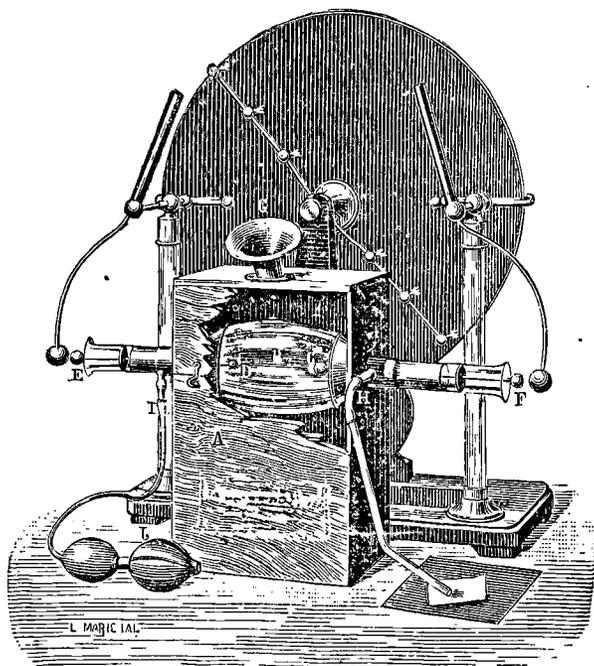


Fig. 25. — Ozoneur électro-statique.

genre Holtz ou Whimshurst, et de la mettre en relation avec un ozoneur où la décharge s'effectuera au contact de l'air ou de l'oxygène pour avoir une production d'ozone.

Appareils Séguy, Bonetti. — Dans l'appareil électrostatique Bonetti, Séguy (fig. 25), une boule en verre B en

forme d'œuf est munie à ses deux extrémités de deux boules CD en cuivre, de diamètres différents, entre lesquelles doit jaillir l'effluve.

Les deux électrodes C et D de la boule de verre ne sont mises en contact avec les pôles de la machine statique que par des tiges métalliques.

Ces tiges sont éloignées de quelques centimètres, et terminées par des boules EF qui, seules sont mises directement en connexion avec les pôles.

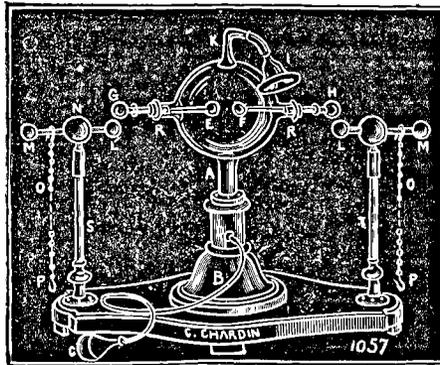


Fig. 26. — Ozoneur électro-statique Ch. Chardin.

On voit que dans cette disposition, qu'on retrouve dans les appareils ozoneurs industriels Tindal, une résistance est intercalée dans le circuit des électrodes.

Une poire en caoutchouc sert à lancer de l'air par une tubulure I dans la boule de verre B.

Cet air s'ozonise, au contact des effluves jaillissant entre les deux boules CD, sort par le conduit H. Une boîte obscure A renferme la boule de verre B et un regard G ménagé sur la boîte permet de suivre la marche des effluves.

L'appareil électro-statique à ozone construit par Chardin (fig. 26 se compose d'un œuf ou ballon A en verre, dans

lequel on insuffle de l'air au moyen d'une poire C en caoutchouc.

L'effluve jaillit entre les boules EF en aluminium, grâce au courant distribué par les boules GH.

Le courant arrive par les boules L qui sont distantes des boules GH de 3 à 5 millimètres.

Les pièces M à coulisse permettent de régler la situation des boules, et les chaînes OP réunissent l'ozoneur à la machine statique.

Afin de régler la distance des boules EF, qui dépend du courant de la machine, les pièces RE et RF se déplacent dans le même axe en couissant.

Le système conducteur d'électricité est isolé par des colonnes S en ébonite, et le ballon de verre est porté par un pied en bois.

Une embouchure I fixée sur la partie supérieure du ballon distribue l'ozone.

2° Ozoneurs pour courants d'induction

a) Ozoneurs à électrodes planes, à tiges ou à hélices

Tube ozoneur Siemens. — Le premier tube à ozone (fig. 27) construit par Siemens en 1857, se composait d'un

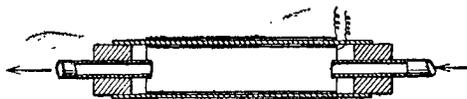


Fig. 27. — Premier tube ozoneur Siemens (1857)

tube extérieur recouvert extérieurement d'une feuille d'étain, et d'un tube en verre recouvert à l'intérieur d'une autre feuille d'étain.

Ce deuxième tube, de diamètre plus petit, était placé dans le tube de verre à feuille d'étain extérieure.

Les deux feuilles d'étain formaient les deux électrodes qui étaient mises en communication avec les deux pôles d'une bobine d'induction.

Sous l'influence des décharges électriques, l'air qui se trouve dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, s'ozonise.

Ozoneur Babo. — L'ozoneur Babo n'est qu'une modification du premier tube Siemens.

Cet ozoneur (fig. 28) est formé par un tube en verre, ouvert à ses deux extrémités pour permettre l'entrée de l'air et la sortie de l'air ozoné.

Dans l'intérieur de ce tube est disposé un faisceau de petits tubes contenant chacun un fil métallique.



Fig. 28. — Ozoneur Babo.

Ces tubes formaient deux parties, les tubes de l'une des parties étaient reliés à l'un des pôles d'une bobine d'induction, et les petits tubes de l'autre partie du faisceau tubulaire constituaient la deuxième électrode qui était reliée avec le deuxième pôle de la bobine.

Ozoneur Beanes et Ladd. — Beanes semble avoir trouvé le premier condensateur ozoneur, il était constitué par des plaques de verre sur lesquelles étaient placés des carrés de papier d'étain entourés par le verre même des plaques.

Ces plaques étaient disposées les unes au-dessous des autres et communiquaient par deux bornes avec la bobine d'induction.

Une ouverture servait à l'entrée de l'air, et une autre ouverture était destinée à la sortie de l'air ozoné.

Cet appareil fut construit par Ladd et Aps, puis modifié par Ladd lui-même.

L'appareil décrit par L'Hôte et Saint-Edme sous le nom de condensateur Ladd, se composait d'une boîte en bois de faibles dimensions (36 cent. \times 19 cent. \times 4 cent.), dans l'intérieur de laquelle se trouvaient placées 6 lames de verre recouvertes de papier d'étain.

Chacune des plaques n'était pas en connexion avec un des pôles de la bobine, il n'y avait seulement que les deux plaques extrêmes qui étaient reliées aux pôles de la bobine d'induction.

Il a été constaté avec cet appareil que l'étincelle de condensation même de 20 à 25 centimètres ne produisait pas de composés nitreux lorsque l'air était soumis à l'ozonisation, tandis qu'au contraire l'air se chargeait de composés nitreux par l'action de l'étincelle directe qui éclatait entre deux fils de platine d'un ballon plein d'air.

Dans un autre dispositif de condensateur ozoneur, des plaques de verre sur l'un des côtés de chacune desquelles était collée une feuille de papier d'étain étaient placées dans une boîte verticale ouverte en haut et en bas pour établir un courant faisant circuler l'air et l'ozone.

Les plaques de verre se trouvaient séparées légèrement les unes des autres par des petits morceaux de verre, et chacune d'entre elles était reliée alternativement avec un pôle déterminé de la bobine d'induction. Ainsi, avec un condensateur ozoneur de 6 plaques, la première, la troisième et la cinquième feuille d'étain étaient reliées par un contact avec l'un des pôles de la bobine, et l'autre pôle communiquait avec un contact qui reliait les deuxième, quatrième et sixième feuilles d'étain.

Le condensateur que Ruhmkorff construisit plus tard, et

qu'il appela un ozonogène se composait simplement d'une caisse rectangulaire en bois au milieu de laquelle des lames de verre dépolies, placées horizontalement, étaient recouvertes sur les deux faces de feuilles de papier d'étain, et superposées les unes aux autres.

Les deux extrémités des feuilles d'étain communiquaient avec les deux pôles d'une bobine d'induction, et à la partie supérieure de la caisse se trouvaient deux tubulures, dont l'une des deux était munie d'une série de dessiccateurs que traversait l'air à ozoniser, aspiré par l'autre tube au moyen d'un aspirateur relié avec elle.

Les lames de verre formant condensateur donnaient de nombreuses étincelles, et l'air, en suivant les lames de verre, recevait l'étincelle électrique et se transformait en ozone.

Ozoneur Houzeau à simple effet. — L'ozoneur Houzeau à simple effet, est ainsi appelé parce qu'il n'utilise qu'une seule électrode, celle de l'intérieur pour l'électrisation de l'air ou de l'oxygène.

Cet appareil (fig. 29) se compose d'un tube abducteur AB étroit comme ceux pour recueillir les gaz ; les parois sont en verre, le plus mince possible, et la longueur du tube est généralement d'un mètre environ.

Un fil de cuivre, de plomb ou mieux de platine F, de 40 à 60 centimètres de long, choisi assez gros pour qu'il rentre à frottement, est placé dans l'intérieur et débouche en dehors du tube par un orifice E ménagé à la partie supérieure.

Cet orifice est ensuite bouché avec de la cire ou au feu et le fil de platine est ainsi maintenu en position.

A l'extérieur du même tube en verre se trouve enroulé, sur le parcours du fil métallique intérieur, un autre fil de platine G plus fin ayant environ 0^{mm},4 et 2 mètres de longueur.

On fait communiquer les extrémités E et G des deux fils de platine avec les deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff, donnant une étincelle de 2 à 3 centimètres, actionnée par 4 à 6 éléments Bunzen de grandeur moyenne et par passage dans le tube d'un courant lent d'oxygène, environ 1 litre et demi par heure, préalablement desséché, on obtient immédiatement une forte ozonisation.

Dans la disposition des deux fils de platine, on les place à une distance telle l'un de l'autre que l'étincelle ne puisse jaillir à l'extérieur du tube.

Pour cela, l'extrémité G du fil fin de platine, en spirale, est séparée de l'électrode intérieure du gros fil en platine au point E, d'où il en sort par une longueur double environ de celle de l'étincelle produite par la bobine d'induction.

Dans le cas présent, où on admet que l'étincelle employée est de 2 à 3 centimètres à la bobine, la distance séparative des deux extrémités EG des deux fils de platine serait de 4 et 6 centimètres.

Le tube Houzeau, à simple effet, permet d'obtenir de 60 à 120 milligrammes d'ozone par litre de gaz, suivant qu'on opère à la température de + 15° ou - 30°.

Cet appareil, extrêmement simple de construction, donne un rendement bien supérieur au tube d'Andrews qui ne fournit guère que 4 milligrammes d'ozone.

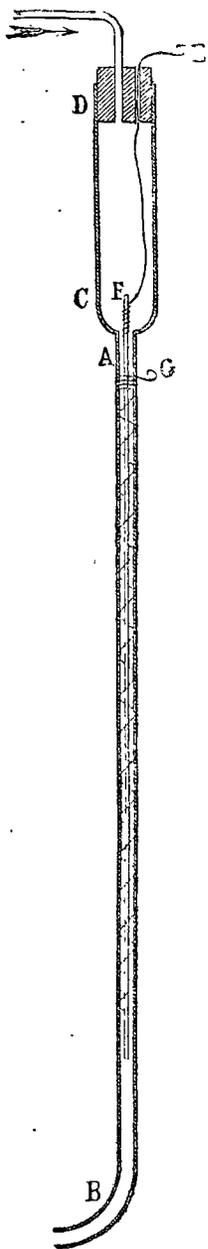


Fig. 29. — Ozoneur Houzeau à simple effet.

Ozoneur Houzeau à double effet.—L'ozoneur Houzeau, à double effet, est formé par un tube ozoneur à simple effet, semblable à celui décrit précédemment, à armatures solides qu'on a emprisonné dans un autre tube en verre assez épais, mais de diamètre le plus petit possible, de façon que le tube intérieur entre à frottement.

Le tube extérieur a aussi sa prise d'oxygène spéciale par un tube latéral permettant de faire communiquer l'espace annulaire compris entre les deux tubes avec la source d'oxygène ou d'air.

On tire ainsi parti de l'effluve électrique aux deux électrodes, et l'oxygène compris dans l'espace annulaire se trouve fortement ozonisé en même temps que celui contenu dans le petit tube intérieur.

L'ozonisation se fait plus rapidement, et on obtient par conséquent une même proportion d'ozone dans un temps plus court qu'avec l'ozoneur à simple effet; le rendement est donc meilleur.

Ozoneur Korda. — Cet ozoneur comprend un tube, argenté intérieurement, placé au milieu de quatre tubes métalliques disposés en carré et communiquant avec les quatre balais à un quart de période d'un commutateur d'une machine à courant alternatif à quatre périodes.

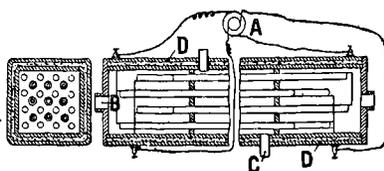


Fig 30. — Ozoneur Korda.

Dans la figure 30, représentant cet ozoneur, la dynamo avec ses quatre balais est indiquée en A, l'oxygène ou l'air à ozoniser entre par le tuyau B circule dans l'appareil et sort ozoné par le tuyau C.

Une enveloppe réfrigérante D sert au refroidissement de l'ozoneur.

Par sa disposition et sa mise en relation avec le courant,

cet ozoneur peut servir dans les applications de l'ozone comme type industriel.

Ozoneur Tisley et Wills. — L'ozoneur Tisley, connu

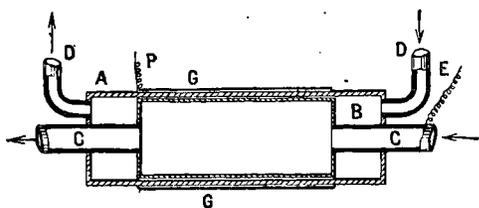


Fig. 31. — Ozoneur Tisley.

aussi sous le nom d'ozoneur Wills, n'est qu'une modification du premier tube Siemens.

Cet ozoneur (fig.

31) est formé d'un

tube extérieur A en verre, recouvert extérieurement d'une feuille d'étain G, dans l'intérieur duquel est placé un cylindre de cuivre B.

Dans ce cylindre de cuivre B circule de l'eau qui entre et sort par deux tubes CC venant aboutir à ce cylindre de cuivre.

L'air à ozoniser entre par le tube D et dans le tube A de grand diamètre, puis sort ozoné par le tube D'.

Le cylindre B forme l'une des électrodes et est mis en relation par le fil E avec le pôle d'une bobine d'induction.

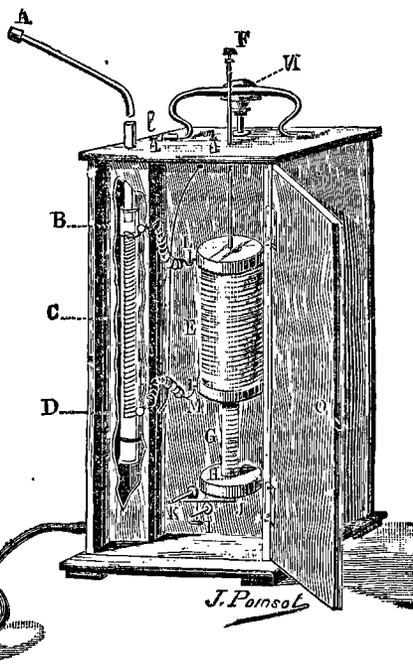


Fig. 32. — Ozoneur spécial Séguy pour applications médicales.

Au moyen du fil P, l'autre pôle de la bobine communique avec la feuille d'étain placée sur le grand tube de verre A constituant l'autre électrode.

Ozoneur Séguy. — Cet ozoneur est formé d'un tube (fig. 32) en verre, ouvert à ses deux extrémités muni intérieurement et extérieurement d'une hélice en fil d'aluminium.

La paroi du tube et une couche d'air séparent ces deux hélices qui constituent deux armatures de condensateur entre lesquelles jaillit l'effluve.

Une bague en cuivre située à la partie supérieure du tube, transmet le courant à l'une des hélices, l'autre reçoit le courant par la bague inférieure D.

Ces deux bagues forment les pôles de la bobine d'induction E, dont J est le trembleur; les piles électriques sont placées en arrière dans la boîte en bois O.

La bobine d'induction a son induit mobile qu'on peut relever ou abaisser à volonté à l'aide de la poignée F, ce qui permet de régler la tension et par suite les effluves et le débit de l'ozone. Dans l'appareil représenté par la figure 33, le tube ozoneur est plus puissant, il renferme plusieurs tubes munis chacun de leur double hélice d'aluminium.

On peut retirer le tube ozoneur des bornes ML de la bobine, ainsi que l'embouchure mobile AB, afin de l'employer suivant les usages.

L'air est envoyé dans le tube par sa partie inférieure, au moyen d'un tuyau de caoutchouc et d'une poire dis-

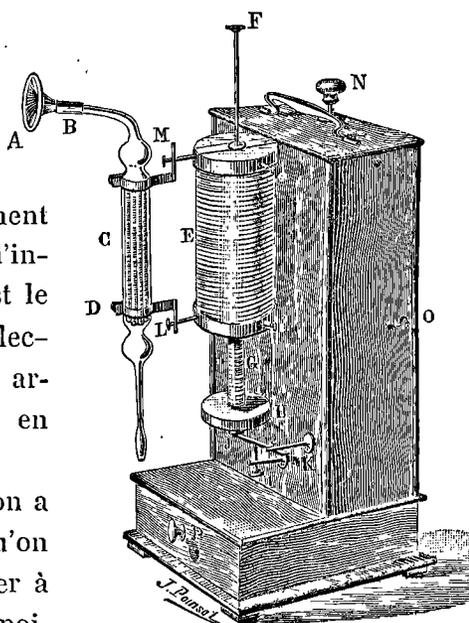


Fig. 33. — Ozoneur spécial Séguy à plusieurs tubes producteur d'ozone.

posés à cet effet. Le tube ozoneur Séguy peut être utilisé dans les petites applications comme producteur d'ozone; quant à l'appareil portatif qui a été décrit, il est construit principalement en vue des applications médicales, mais bien entendu, en enlevant l'embouchure mobile AB, l'appareil portatif devient un petit générateur ordinaire d'ozone.

Ozoneur spécial du D^r Huguet. — Cet ozoneur (fig. 34) se compose d'un support en ébonite, dans lequel sont ménagées trois rainures circulaires et concentriques

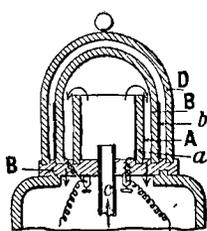


Fig. 34 — Ozoneur du D^r Huguet de (Vars).

destinées à recevoir un cylindre de verre et deux cloches en verre, le tout disposé concentriquement.

Le cylindre de verre A est doublé d'une feuille mince d'étain *a*, la cloche B est recouverte extérieurement d'une autre feuille d'étain *b* et elle est placée par dessus le cylindre A: Quant à la cloche

D en verre, elle recouvre complètement l'appareil et l'isole.

Les deux électrodes sont donc formées par les deux feuilles d'étain *a* et *b* du cylindre de verre A et de la cloche B, et mises en communication avec les deux pôles d'une bobine d'induction.

Une ouverture centrale *c*, débouchant dans le cylindre de verre A, sert à l'admission de l'air qui circule dans l'appareil, s'ozonise et sort par deux orifices ménagés dans le support en ébonite dans l'espace annulaire compris entre le cylindre A et la première cloche B.

L'air, avant son ozonisation, passe par aspiration à l'aide d'un ventilateur dans un filtre renfermant du coton qui a pour but de retenir les particules en suspension dans l'atmosphère et de le stériliser; une fois filtré, cet air est chassé par le ventilateur dans l'ozoneur où il est soumis à l'action de la décharge électrique.

Ainsi ozoné, l'air de la cloche B passe dans un réservoir situé à la partie inférieure de l'ozoneur où il s'accumule pour être distribué selon les besoins, au moyen de valves placées sur le pourtour du réservoir, dans des tubes en verre qui plongent dans des récipients renfermant des substances médicamenteuses diverses.

Après son passage sur le médicament choisi, l'air ozoné se rend aux tubes inhalateurs, et le malade peut faire des inhalations avec l'air ozoné, avec tel ou tel médicament approprié, et à la température voulue par suite d'un système de chauffage.

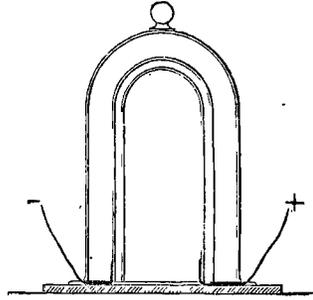


Fig. 35. — Cloche à ozone de Berthelot.

L'appareil du Dr Huguet (de Vars) est spécial pour les applications médicales, celui qui a été employé par Berthelot (fig. 35) était constitué uniquement par trois cloches concentriques au lieu de comprendre un cylindre de verre.

Ozoneur Fahrig et ozoneur Schneller. — Le condensateur ozoneur Fahrig (fig. 36) est constitué par des

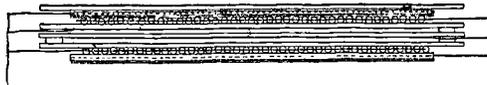


Fig. 36. — Condensateur Fahrig.

plaques d'aluminium placées entre deux plaques de verre formant l'une des électrodes.

Des rangées de tubes de verre contenant chacun une tige métallique forment l'autre électrode, et entre ces rangées est disposée la première électrode.

Dans le condensateur Schneller, les électrodes sont toutes constituées par des tubes de verre contenant chacun une tige métallique.

Ces tubes forment plusieurs rangées, et les tiges métalliques de chacune des rangées communiquent alternativement avec les deux pôles d'un transformateur ou d'une bobine d'induction.

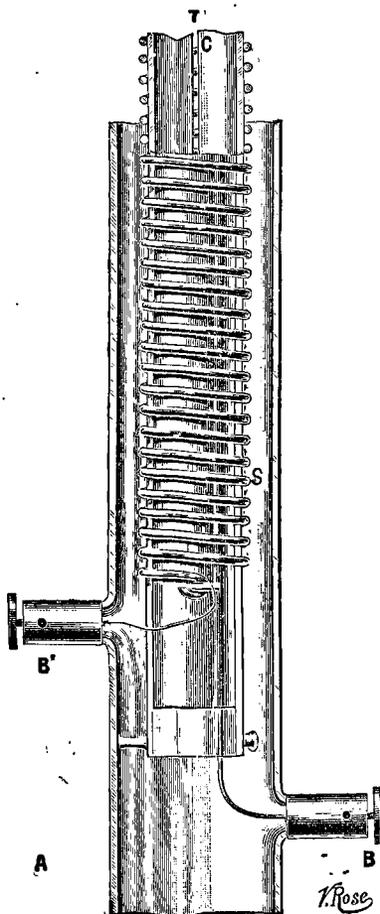


Fig. 37. — Coupe de l'appareil ozoneur spécial du Dr Donatien Labbé.

Appareil ozoneur spécial du Dr D. Labbé.—L'appareil du Dr Donatien Labbé (fig. 37) se compose d'un tube T en verre, de 20 centimètres de long environ, de 12 millimètres de diamètre d'un millimètre d'épaisseur.

Dans l'intérieur, se trouve une feuille métallique en aluminium G qui garnit la face du tube et communique avec un fil que l'on met en relation avec l'un des pôles d'une bobine de Ruhmkorff donnant trois centimètres d'étincelle.

Un fil S métallique en aluminium d'un millimètre de diamètre environ, enroulé sous forme de spirale faisant près de 60 fois le tour du tube de verre, est relié à l'autre pôle du secondaire de la bobine.

Tout le système est placé dans un tube A en verre, de 20 à 25 millimètres de diamètre, recourbé à l'une de ses extré-

mités et muni d'une armature en verre permettant de disposer sur le tube un pavillon en verre mobile pour les inhalations.

Les deux armatures C et S jouent le rôle d'un véritable condensateur et l'effluve se produit entre elles, l'air circule à l'intérieur du tube A, s'ozonise, passe dans la partie recourbée du tube, puis se dégage par le pavillon.

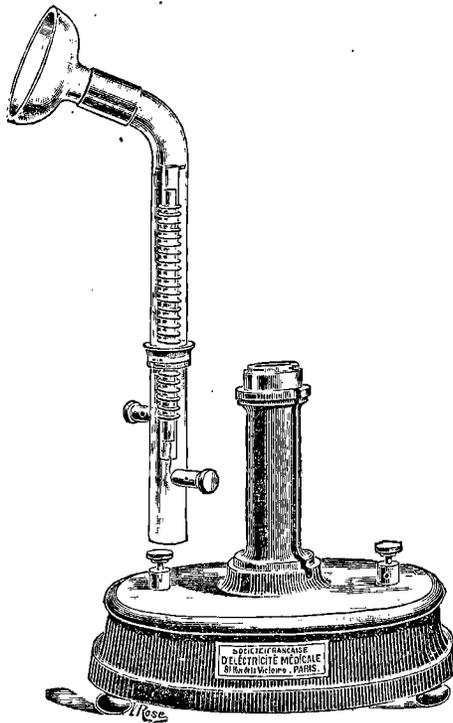


Fig. 38. — Appareil ozoneur spécial du D^r Donatien Labbé, avec son support.

Cet appareil ozoneur, spécialement construit pour les usages médicaux, peut être placé dans un support vertical (fig. 38), muni de bornes électriques pour le maintenir en position.

Appareils ozoneurs spéciaux Chardin. — L'appareil construit par Ch. Chardin, représenté par la figure 39, se com-

pose de l'appareil portatif ozoneur A, formé par une boîte renfermant une série de rubans d'aluminium de 3 millimètres environ de largeur séparés par des plaques de verre.

L'air est envoyé dans ce tube au moyen d'une poire insufflatrice E



Fig. 39. — Ozoneur spécial
Ch. Chardin.

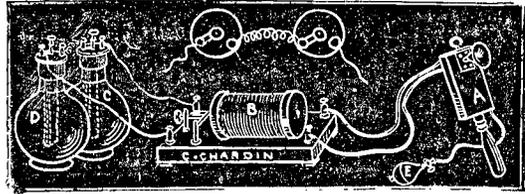


Fig. 40. — Dispositif pour le fonctionnement
de l'ozone spécial Ch. Chardin.

et sort ozoné par le pavillon B destiné aux inhalations.

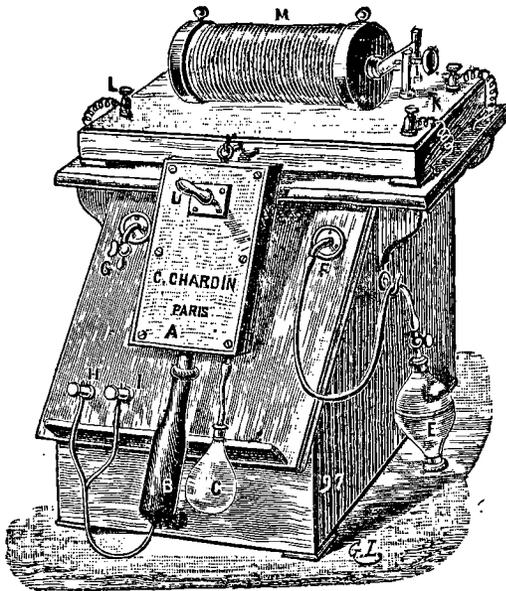


Fig. 41. — Ozoneur spécial complet portatif
Ch. Chardin.

Cet ozoneur est relié par des fils électriques F qui communiquent avec les pôles d'une bobine d'induction B actionnée par les piles C et D suivant le dispositif représenté (fig. 40),

Ce genre d'appareil est spécialement construit pour les applications médicales.

Le pavillon C mobile peut être remplacé par les divers accessoires que nous avons exa-

minés, dans le chapitre réservé au rôle de l'ozone en thérapeutique, suivant les usages auxquels on les destine.

L'appareil ozoneur, système Ch. Chardin, est aussi construit sous forme d'appareil portatif où les différentes pièces : ozoneur, bobine et pile, sont réunies dans une même boîte.

Dans la figure 41, l'ozoneur est représenté en A, la bobine en M est reliée aux bornes K communiquant avec les piles situées à l'intérieur de la boîte, et le courant d'induction pris aux bornes L de la bobine est conduit aux bornes HI mises en relation avec l'ozoneur A.

L'air est envoyé dans l'ozoneur A par la poire insufflatrice C et sort ozoné par l'ouverture L.

Dans un autre dispositif d'ozoneur portatif construit par Ch. Chardin (fig. 42), la pile est représentée en A, et son zinc peut être levé ou abaissé par la tige pliante E.

La pile A actionne la bobine d'induction B, munie de son trembleur C et de son réglage.

L'effluve produit dans l'ozoneur placé intérieurement dans la partie avant de la boîte, ozonise l'air, qui est insufflé au moyen de la poire H en caoutchouc, qui, transmis par le tube G, sort ozoné par l'embouchure F.



Fig. 42. — Ozoneur spécial portatif Ch. Chardin renfermant les appareils accessoires.

β) Ozoneurs à lames liquides

Tube d'induction de Brodie. — Le tube d'induction de Brodie ne diffère pas fondamentalement de celui de Sie-

mens ; cependant il n'est pas recouvert d'étain comme ce dernier.

Le tube Brodie (fig. 43) se compose d'une éprouvette en verre E, rentrant presque à frottement dans une autre éprouvette E' qui maintient la première par scellement à sa partie supérieure S.

Par un tube en verre t à 3 boules bb'b'', communiquant avec la base de l'éprouvette E', le gaz oxygène est dirigé et circule dans l'espace annulaire compris entre l'éprouvette extérieure E' et l'éprouvette intérieure E.

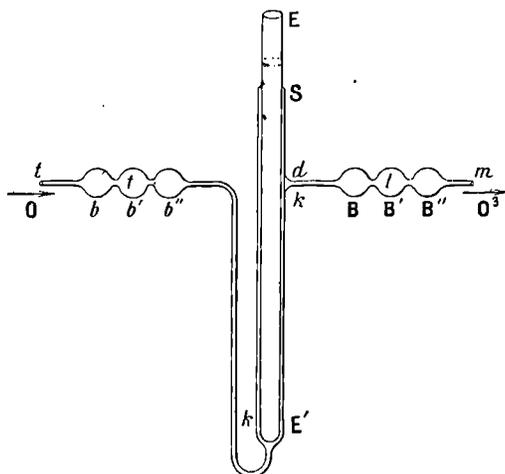


Fig. 43. — Tube d'induction de Brodie.

Vers le haut de l'éprouvette E', en K débouche un petit tube de dégagement d disposé pour l'échappement du gaz ozoné, ce tube de dégagement d est muni de trois boules BB'B'' qu'on remplit d'acide phosphorique, comme les boules bb'b'', pour dessécher le gaz.

L'éprouvette intérieure E est remplie d'eau dans laquelle plonge un fil de platine communiquant avec l'un des pôles de la bobine de Ruhmkorff.

Tout l'appareil est plongé dans un grand récipient ou

éprouvette en verre qu'on remplit également d'eau, et dans laquelle plonge un deuxième fil de platine communiquant avec l'autre pôle de la bobine d'induction.

Dans le fonctionnement de l'appareil, le gaz oxygène envoyé par le tube *h* traverse les boules *b b' b''* et se dessèche sur l'acide phosphorique qu'elles contiennent, puis, en passant dans l'espace annulaire ménagé entre les deux éprouvettes *EE'*, subit l'influence de l'action électrique, s'ozonise et sort par le tube de dégagement où il se dessèche par l'acide phosphorique contenu dans les boules *BB'B''*.

Le gaz oxygène à ozoniser est soumis à l'action électrique dans un état de siccité nécessaire pour la production d'ozone.

Pendant l'opération, l'échauffement qui diminue le rendement est évité en plaçant des fragments de glace dans le tube central *E* ainsi que dans le récipient extérieur dans lequel on dispose l'appareil.

Avec un mélange réfrigérant tel que de la glace et du sel marin, en ayant soin de recouvrir l'appareil d'une flanelle, on peut maintenir une température de 0° et même de -10° pendant six heures environ.

Appareil A. Thénard. — Arnould Thénard a construit un appareil ozoneur propre à soumettre les gaz et les vapeurs à l'action de l'effluve électrique, et où le contact des métaux électriseurs avec l'air ou l'oxygène soumis à l'effluve est évité.

De cette façon, on se trouve à l'abri des étincelles qui entravent la formation de l'ozone.

L'appareil ozoneur (fig. 44) est constitué par trois tubes d'inégales longueurs entrant les uns dans les autres, le tube central plus long que les autres est recourbé et rempli de liquide conducteur métallique mercure.

Il forme avec le troisième tube ou tube extérieur, qui lui, est le plus court de tous, un espace annulaire qu'on remplit aussi de mercure.

Ces deux cavités remplies de mercure servent d'électrodes et reçoivent le courant d'une bobine d'induction.

L'oxygène à ozoniser est envoyé dans l'espace annulaire, laissé vide et très restreint, compris entre le tube central et le deuxième tube en verre qu'on choisit aussi mince que possible.

Tous ces tubes sont soudés les uns sur les autres, ce qui met le mercure à l'abri du contact de l'oxygène et de l'ozone produits.

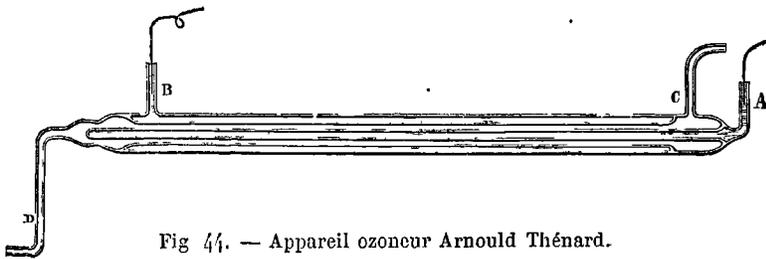


Fig 44. — Appareil ozoneur Arnould Thénard.

Avec le mercure, on peut obtenir $8^{\text{mg}},5$ d'oxygène ozoné en 15 minutes.

En remplaçant le mercure par un liquide bon conducteur, tel que du chlorhydrate de chlorure d'antimoine, préparé par dissolution du chlorure d'antimoine par de l'acide chlorhydrique, les effets sont plus durables et plus intenses, on obtient ainsi $9^{\text{mg}},2$ d'oxygène ozoné en 12 minutes.

Lorsque l'appareil a fonctionné pendant un certain temps, un ralentissement a lieu dans le rendement.

Il se produit l'arrachement électrique qui altère les surfaces vitreuses, dépolit le verre en le réduisant en fines poussières à la surface, engendrant alors des pointes nombreuses qui, au lieu de donner l'effluve, fournissent des étincelles.

Non-seulement ces étincelles ne produisent pas les effets de l'effluve mais encore elles lui sont nuisibles.

Pour remédier autant qu'il est possible à cet inconvénient, il faut laver les tubes de verre au moyen d'acides, la poussière de verre formée disparaît, et les tubes peuvent fonctionner de nouveau normalement.

Appareil à effluves Berthelot. — Dans l'appareil à effluves Berthelot, les armatures métalliques des ozoneurs sont remplacées par de l'acide sulfurique.

Cet appareil (fig. 45) se compose d'un tube central *d* fermé à la partie inférieure, sous forme d'éprouvette qui placé dans un tube plus large *c*, s'adapte à frottement en *c* à sa partie supérieure.

Le tube *c* porte à sa partie supérieure un petit tube *a*, par lequel on fait arriver le gaz oxygène dans l'espace annulaire compris entre le tube central, éprouvette *d*, et le tube extérieur *c*.

Un autre tube *b*, de petit diamètre, part de la partie inférieure du tube extérieur *c*, se relève verticalement, et sert de tube de dégagement à l'oxygène ozoné.

On plonge tout le système dans une éprouvette à pied qui y est maintenue à l'aide d'un bouchon.

Cette éprouvette est ensuite remplie d'acide sulfurique étendu de plusieurs fois son volume d'eau, ainsi que le tube central *d*.

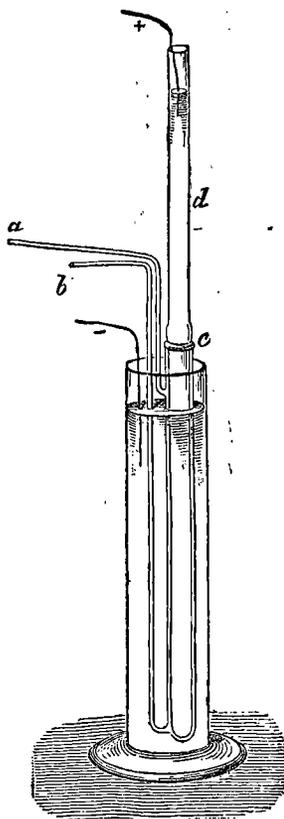


Fig. 45. — Appareils à effluves de Berthelot.

On fait communiquer les deux colonnes de liquide conducteur acide, par des fils de platine aux deux pôles d'une bobine d'induction ; on obtient ainsi un condensateur ayant pour lame isolante le gaz renfermé dans l'espace annulaire.

Par la mise en activité de la bobine d'induction, les deux colonnes d'acide sulfurique s'électrisent en signe contraire ; ces deux électricités se combinent lentement à travers les parois du verre et la couche d'oxygène comprise entre elles.

Ces deux électricités se combinent de nouveau sans étincelle, et par conséquent sans élévation de température, il se produit une lueur continue dans l'obscurité, on se trouve en présence de l'effluve.

Le gaz oxygène est envoyé lentement par le tube *a*, traverse l'espace annulaire, et sous l'action de l'effluve, se transforme partiellement en ozone qui s'échappe par le tube *b* de dégagement.

Le rendement en ozone qui est à peu près indépendant de la pression varie beaucoup avec la température à laquelle on opère, c'est ainsi que si l'on suppose qu'à $+ 20^{\circ}$ la teneur en ozone est d'environ 10 % d'une manière générale, on peut atteindre 20 % en maintenant l'appareil à $- 23^{\circ}$ par du chlorure de méthyle qui remplace alors l'acide sulfurique.

Le chlorure de méthyle, étant un liquide qui bout à $- 23^{\circ}$, conserve, exposé à l'air, cette même température, conformément aux lois de l'ébullition, puisqu'il bout constamment.

*γ) Ozoneurs à électrodes en poudre conductrice
ou métallique*

Appareils à effluves de A. Boillot. — Boillot a construit plusieurs appareils producteurs d'ozone par l'effluve

électrique, en se basant sur la conductibilité de l'électricité par le charbon.

Le premier appareil de A. Boillot (fig. 46) consistait en un tube de verre d'une longueur de 32 centimètres et de 14 millimètres de diamètre intérieur, dont la surface extérieure était recouverte avec du coke pulvérisé, rendu adhérent aux parois par une légère couche de gélatine.

Un tube plus petit, de 8 millimètres de diamètre et 29 centimètres de longueur était recouvert de poussière de coke.

Ce tube formait ainsi un cylindre de charbon qui était placé dans le premier tube, laissant par suite un espace annulaire pour le passage de l'oxygène ou de l'air à ozoniser.

Le système des deux tubes ainsi préparés était placé dans un troisième tube formant manchon et les isolant.

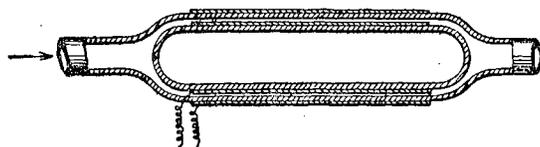


Fig. 46. — Tube ozoneur A. Boillot.

Les surfaces du charbon des deux tubes petit et moyen étant mises en communication à l'aide des deux fils conducteurs avec les deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff actionnée par quatre éléments Bunzen, l'effluve électrique se produisait plusieurs heures sans discontinuité.

On obtient encore de bons résultats avec le charbon de cornue, et l'on peut construire un appareil producteur d'ozone en prenant simplement un cylindre de charbon qu'on introduit dans un tube de verre mince de 3 centimètres de diamètre par exemple.

Après avoir recouvert ce tube de verre extérieurement de poussière de coke, il suffit de faire passer un courant d'oxygène dans l'espace annulaire, compris entre le cylindre

de charbon et le tube de verre, pour obtenir de l'oxygène ozoné; on relie dans ce cas le cylindre de charbon et la couche de coke du tube de verre avec les deux pôles d'une bobine d'induction.

Afin d'isoler l'appareil, on place tout le système formé par le cylindre de charbon et le tube recouvert de charbon dans un autre tube de verre servant de manchon.

A. Boillot a construit un autre appareil producteur d'ozone en prenant un tube en verre de 40 centimètres de long et de 13 millimètres de diamètre intérieur.

Dans ce tube est placé un autre tube de 10 millimètres de diamètre intérieur et long de 45 centimètres.

L'espace annulaire est rempli de charbon de cornue, finement pulvérisé, et dans le tube intérieur on y place du charbon de cornue simplement concassé afin de multiplier la surface.

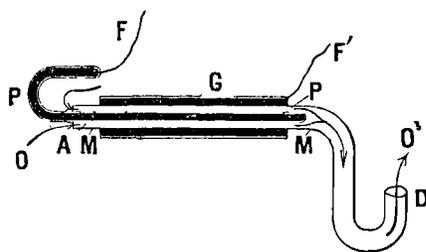


Fig. 47. — Tube ozoneur Boillot.

En faisant passer dans l'intérieur du petit tube de l'oxygène desséché, et en mettant les deux surfaces du charbon en communication avec les deux pôles d'une bobine d'induction, actionnée par cinq éléments Bunzen, on obtient un effluve, sans production d'étincelle et la proportion d'ozone fournie est d'environ 46 milligrammes d'ozone réel par litre de gaz.

Citons encore un autre dispositif adopté par A. Boillot pour produire de l'ozone.

Cet appareil (fig. 47) se compose d'un premier tube en verre de 36 centimètres de longueur et de 1 millimètre de diamètre intérieur rempli de graphite en poudre.

L'une des extrémités de ce tube est fermée à la lampe, l'autre est munie d'un fil de platine communiquant avec le

charbon intérieur. On introduit ce petit tube dans un autre tube moyen de 9 millimètres de diamètre intérieur, et on le place de manière qu'il soit bien au centre.

L'espace annulaire sert à recevoir l'oxygène ou l'air qui vient seulement au contact des parois des tubes.

On place le système des deux tubes dans un troisième tube de plus grand diamètre, mais de même longueur que le petit tube, et l'espace annulaire compris entre le moyen et le grand tube est rempli de poussière de graphite.

Avec de la gomme laque ou autre matière isolante, on bouche les deux anneaux de charbon formés aux extrémités du grand tube.

Au préalable, on a eu soin de fixer un fil de platine dans le charbon de ce tube par l'extrémité opposée à celle où se trouve le fil métallique du petit tube.

Par ce dernier côté, on fait arriver l'oxygène ou l'air dans l'espace annulaire compris entre le petit et le moyen tube.

Ce moyen tube est prolongé par une courbure qui permet de recueillir sur la cuve à eau de l'oxygène ozoné.

On peut donner à ce tube la forme qu'il convient pour les conditions qu'on se propose de réaliser pour recueillir l'ozone.

On fait communiquer les deux fils de platine avec les pôles d'une bobine de Ruhmkorff, et l'ozonisation du gaz se produit.

L'oxygène arrive par l'espace annulaire A, compris entre les deux tubes petit P et moyen M et se dégage ozoné en D après avoir subi l'action de l'effluve électrique.

Le courant est conduit par les fils de platine FF' dont le premier F communique avec le petit tube T, et le second F' avec le grand tube G au charbon conducteur dont ces deux tubes sont remplis.

Ozoneur Brin. — L'ozoneur Brin (fig. 48) est cons-

titué par trois tubes de verre concentriques en forme d'U.

Dans le tube du milieu B ou premier tube et dans le tube extérieur A, on place des matières telles que de la plombagine, de la tournure de cuivre ou de zinc.

On obtient les deux électrodes qui sont mises en communication par les conducteurs a_2 et c_2 avec les deux pôles de la bobine d'induction.

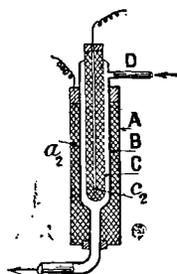


Fig. 48. — Ozonueur
Brin.

L'oxygène à ozoniser passe par un tube D dans l'espace annulaire C, compris entre le premier tube B et le deuxième tube A, et des nombreuses étincelles qui éclatent dans la masse des électrodes ozonisent l'oxygène qui circule dans l'appareil.

Il y a cependant, dans ce dispositif, un obstacle à la formation des étincelles qui est dû au tassement des substances grenues.

De plus, la chaleur dégagée nuit beaucoup à l'ozonisation.

Afin d'augmenter le rendement en ozone, on relie généralement ces appareils en série, et l'air déjà ozoné circule dans le deuxième, puis dans le troisième et ainsi de suite.

Tube à limailles métalliques producteur d'ozone E. Chatelain. — L'ozonueur E. Chatelain, construit par la Société Centrale de Produits Chimiques, consiste en une série de trois tubes de verre ayant même axe, entre lesquels on dispose une ou plusieurs couches ou limailles métalliques pour augmenter la surface productrice des effluves.

Le croquis (fig. 49) représente un ozonueur à une seule couche de limailles placée dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes intérieurs.

Cette limaille communique par un fil de platine à l'un des pôles aboutissant sur le tube extérieur de plus grand dia-

mètre qui est mis en relation avec le courant venant de la bobine d'induction.

Sur le même tube extérieur de grand diamètre, et à l'extrémité opposée de la première borne est situé l'autre pôle. Ce pôle communique avec de la limaille métallique ou poudre d'aluminium recouvrant le verre du tube sur lequel la fixation est établie par un vernis.

Le tout est maintenu par une feuille de papier d'étain recouverte par du fil de coton.

Les effluves se produisent entre les deux tubes, celui de plus grand diamètre et le tube intermédiaire; par ce dispositif, l'oxydation du métal par les gaz qui se trouve ainsi isolé est évitée.

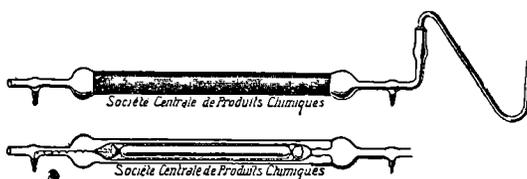


Fig. 49. — Tube à limailles métalliques producteur d'ozone E. Chatelain.

Dans cet ozoneur, les fils ou lames métalliques étant remplacées par de la limaille appliquée contre l'enveloppe intérieure, il se forme un dégagement important d'ozone, chaque pointe de limaille effleurant cette enveloppe de verre en étant productrice.

Dans ces conditions, le rendement en ozone est augmenté.

Des essais ont été effectués avec cet ozoneur en tenant compte de la variation du rendement qui est fonction de la vitesse du courant gazeux et de la température du gaz soumis à l'effluve.

Deux accumulateurs actionnaient une petite bobine d'induction en relation avec l'ozoneur en expérience, et l'oxygène soumis à l'effluve, après dessiccation, traversait l'appareil à une vitesse d'environ une bulle par seconde.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Conditions des essais	Ozone en grammes pour 100 grammes d'oxygène produit par :
Température moyenne 16° Voltage aux bornes du circuit primaire 4 volts Quantité d'oxygène ozoné 250 cen timètres cubes	Appareil Chatelain. * 5,1

Cet ozoneur fournirait donc un bon rendement en ozone.

d) *Ozoneurs à tubes à vide*

Le D^r Oudin en 1893 et Andréoli, également en 1893, seraient les premiers qui employèrent les tubes à vide dans la construction des générateurs d'ozone.

On connaît les phénomènes de luminosité auxquels donne lieu une lampe à incandescence que l'on accroche à l'une des bornes du circuit secondaire d'une bobine d'induction.

La lampe devient lumineuse et le filament de charbon éprouve des secousses rapides correspondant aux alternances du courant.

Ces mêmes phénomènes de luminosité se reproduisent avec un tube dans lequel le vide est fait.

La figure 50 représente les luminosités produites avec les ozoneurs à tubes à vide de Andréoli.

Si l'on fait éclater l'étincelle disruptive entre les deux électrodes dans un tube à vide, ou si l'on entoure un tube sans électrode avec un fil métallique et qu'on le fasse communiquer avec l'un des pôles d'une bobine d'induction, l'illumination du tube se produit.

Edmond Becquerel a montré qu'il n'était pas nécessaire

d'avoir des fils conducteurs pénétrant dans l'intérieur du tube fermé, contenant des gaz plus ou moins raréfiés, pour produire l'illumination des gaz contenus dans ces tubes.

En appliquant des anneaux ou manchons métalliques aux extrémités de l'un de ces tubes, si on les met en communication avec les pôles d'une bobine d'induction, des décharges par influence traversent ces tubes et la luminosité se produit.

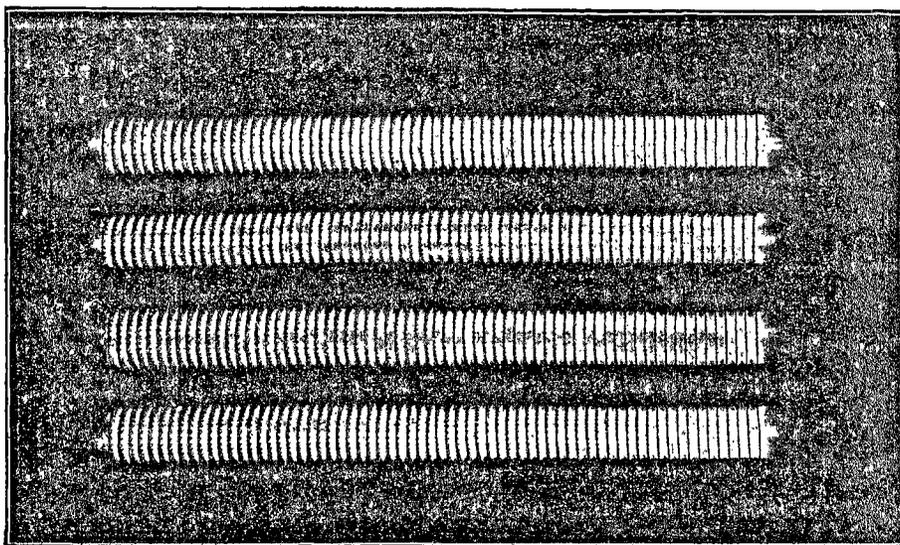


Fig. 50. — Luminosité produite avec les tubes à vide ozoneur Andréoli.

Par l'observation de ce principe, Frémy et Edmond Becquerel ont obtenu de l'ozone en se servant d'un tube à oxygène ne possédant pas de fils métalliques pénétrant à l'intérieur, par la seule action des décharges électriques excitées par influence dans l'oxygène.

Dans ces conditions, les électrodes n'ont pu émettre par elles-mêmes aucune influence lors de l'action électrique.

Tubes à vide ozoneur Andréoli. — Andréoli a fait diverses expériences sur la luminosité des tubes à vide et leur application à la production de l'ozone.

Dans un tube à vide traversé dans toute sa longueur par un fil métallique central formant électrode, l'une des extrémités de cette électrode était mise en communication avec un des pôles d'une bobine d'induction.

Le tube était entouré d'un ruban d'acier à dents de scie et les pointes de ce ruban étaient placées en face de l'électrode centrale.

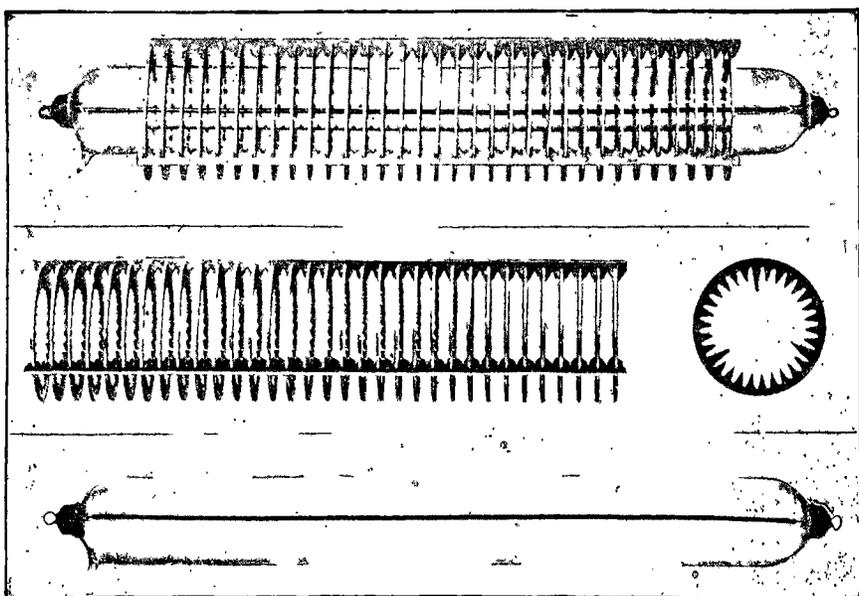


Fig. 51. — Ozoneur à tube à vide Andrèoli et ses parties composantes.

De cette façon, le ruban d'acier formait la deuxième électrode de l'appareil et communiquait avec l'autre pôle de la bobine.

Nous représentons (fig. 51) un ozoneur à tube à vide Andrèoli avec ses parties composantes.

Lorsque la bobine d'induction fonctionnait, l'effluve se produisait sur chaque pointe du ruban en dents de scie disposé en spirale, et l'ozone formé entre la surface du verre et les pointes de la spirale accusait une production considérable.

On peut remplacer la spirale par des disques d'aluminium. Lorsqu'on espace d'un millimètre le verre des pointes de la spirale, on obtient une proportion d'ozone plus forte que si la spirale ou les disques d'aluminium étaient placés trop près des tubes.

Pendant toute la durée de l'action, l'électrode centrale ne devient ni rouge ni incandescente, et le verre ne chauffe pas.

L'expérience répétée avec un tube de 75 centimètres de long et de 3 ou 4 centimètres de diamètre, pendant une heure et demie avec un transformateur donnant 10 000 volts rendit l'armature à peine tiède, la luminosité était forte et la couleur violette particulièrement accentuée.

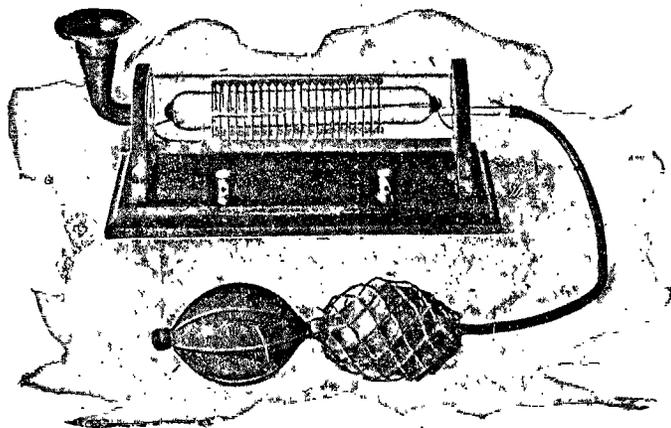


Fig. 52. — Ozoneur spécial à tube à vide Andréoli pour inhalation.

Si le vide n'est pas fait dans le tube, la luminosité ne se produit pas et il n'y a presque pas d'ozone, mais si le vide est fait, et qu'au lieu d'un ruban à dents de scie à pointes acérées, on enroule un fil rond ou plat contre le verre du tube, il ne se produit presque pas d'ozone.

La production d'ozone au moyen des tubes à vide sans échauffement est un fait remarquable et important pour l'obtention continue de l'ozone.

Avec les tubes à vide ozoneur Andreoli, la *The Electric*

ozone Syndicate Limited a construit un certain nombre d'appareils pour applications diverses. La figure 52 représente l'un de ces appareils, spécial pour les usages médicaux ; il comprend le tube ozoneur à vide avec poire insufflatrice pour envoi de l'air à ozoniser et un pavillon pour les inhalations d'ozone.

Un autre appareil spécial pour les inhalations d'ozone et

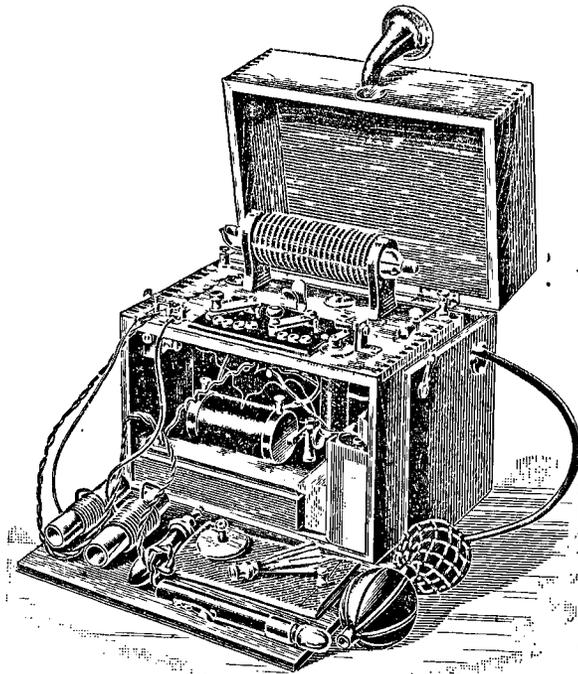


Fig. 53. — Ozoneur spécial portable à tube à vide Andréoli et ses accessoires.

les applications médicales est représenté figure 53. Cet appareil est portable et renferme dans une caisse, non-seulement le tube ozoneur Andréoli, mais encore tous les accessoires nécessaires à son fonctionnement.

Ozoneurs à tubes à vide du D' Oudin. — Le 26 juillet

1893, le D^r Oudin prenait un brevet sur l'emploi des tubes à vide dans la production de l'ozone.

Il construisit avec le D^r Donatien Labbé, un ozoneur à grand rendement en employant un mode particulier de transformation du courant de haute fréquence, qui consistait à adjoindre une spirale de fils de cuivre à une des extrémités du solénoïde réunissant les armatures externes des condensateurs dans le dispositif général de M. d'Arsonval ; ce qui permettait d'élever ainsi dans une forte proportion la tension du courant alternatif.

L'ozoneur à tube à vide du D^r Oudin, consiste en un cylindre extérieur de verre autour duquel est enroulée la spirale du fil secondaire, en tenant compte que le rapport de capacité et de self-induction doit être rigoureusement proportionnel à celui de la spirale primaire. Dans ce cylindre, et parallèlement à son axe est disposé un autre tube de verre dans lequel on a fait le vide, et qui sert de deuxième armature à l'ozoneur.

Par suite de cette disposition, on arrive comme rendement au même résultat qui serait obtenu avec un second cylindre garni à sa face interne d'une spirale identique à la première. Dans les dispositifs de l'ozoneur à tubes à vide, l'espace annulaire qui sépare les deux surfaces de verre, entre lesquelles jaillit l'effluve, possède un centimètre et demi de rayon.

Un effluve puissant sillonne l'intervalle en l'éclairant d'une façon uniforme, comme dans le tube de Geissler.

En comparant le rendement obtenu par l'emploi d'une même quantité d'accumulateurs, d'une même bobine et d'un générateur d'ozone aussi semblable que possible à l'ozoneur avec tube à vide, si l'on obtient 0^{gr},0065 dans le premier cas, dans le second cas, avec le tube à vide, c'est-à-dire en intercalant le dispositif à haute fréquence, le rendement monte aussitôt à 0^{gr},0097, rendement presque double du premier.

Le D^r Oudin a construit des ozoneurs de divers types à tubes à vide spécialement en vue des usages médicaux.

Un de ces types d'ozoneurs consiste en un tube plat en verre, dans lequel le vide est fait, traversé par une tige métallique dans presque toute sa longueur dans l'axe même du tube. Cette tige reliée à l'un des pôles du secondaire de la bobine reçoit alors le courant.

En regard du tube plat, et parallèlement, se trouve de chaque côté une plaque de verre constituant ainsi trois surfaces parallèles entre elles.

Les deux plaques de verre sont distantes de 2 millimètres du tube à vide, et recouvertes chacune sur leur face externe d'une feuille de platine que l'on met en communication avec l'autre pôle du secondaire de la bobine.

Le D^r Oudin a encore adopté une autre disposition dans la construction des ozoneurs, consistant à placer parallèlement deux tubes à vide plats traversés chacun dans presque toute leur longueur par une tige métallique située dans l'axe même de ces tubes.

Ces deux tubes à vide sont disposés de telle façon que si l'on met la tige métallique de l'un d'eux en communication avec un pôle du secondaire de la bobine, l'autre pôle sera relié à la tige du deuxième tube par l'extrémité opposée à celle mise en communication avec le premier tube.

L'ensemble de cet appareil est comme le précédent, renfermé dans une boîte ou cylindre de verre, dans lequel circule ou est envoyé l'air à ozoniser.

Tube à vide ozoneur Gaiffe. — Le tube ozoneur Gaiffe évite le contact des armatures métalliques dans la production de l'ozone, en remplaçant chacune d'elles par un tube de verre vidé, « Vide de Geissler » dont les parois servent alors d'armatures.

Cet ozoneur (fig. 54) se compose d'un tube de verre *a*

fermé, dans lequel le vide est fait, et à l'intérieur duquel se trouve un fil métallique *b* soudé au verre permettant d'amener le courant d'une bobine de Ruhmkorff.

A une distance de quelques millimètres, se trouve concentriquement à ce tube *a*, une double enveloppe de verre *d*, fermée à ses deux extrémités, également vidée d'air et traversée par un fil métallique *b'* en communication avec l'autre pôle de la bobine.

On peut vider les deux tubes *a* et *d*, sous des gaz différents, de façon à obtenir pendant la marche, des colorations différentes montrant alors le fonctionnement de ces deux tubes.

Les effluves se produisent entre les capacités closes.

L'espace annulaire compris entre *a* et *d* est mis en communication avec l'air destiné à l'ozonisation par le raccord *e*, et l'air ozoné s'échappe par le conduit supérieur *g*.

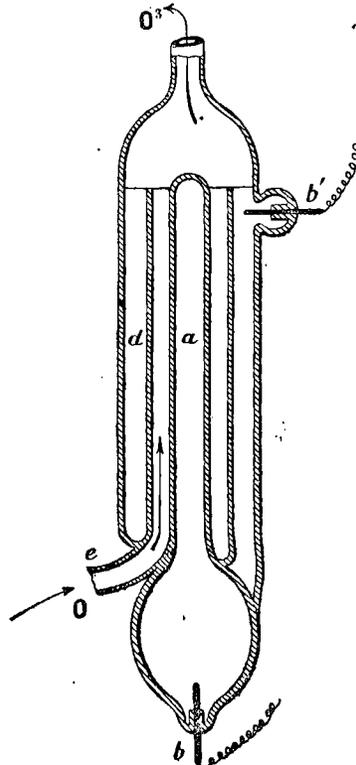


Fig. 54. — Tube à vide ozoneur Gaiffe.

Dans l'appareil disposé pour des applications thérapeutiques, on adjoint à l'ozoneur une poire à insufflation avec valve que l'on dispose sur le raccord *e*, pour envoyer l'air dans l'ozoneur.

Pour les inhalations d'ozone, on fixe un pavillon sur la tubulure *g*.

Tube à vide ozoneur E. Chatelain. — Le tube à vide ozoneur E. Chatelain (fig. 55) se compose de trois tubes A,

B, C, ayant le même axe, enfermés l'un dans l'autre, mais n'ayant aucune communication entre eux.

Le vide est fait dans le petit tube intérieur B fermé à ses deux extrémités, et les parois des tubes A et C sont soudées entre elles constituent un espace clos qui enveloppe le petit tube intérieur B.

Dans l'espace annulaire compris entre les parois des tubes B et C, l'air à ozoniser y circule librement.

Un fil de platine seul communique d'une part avec le petit tube intérieur vidé B, et d'autre part avec une borne située extérieurement sur l'une des extrémités de la paroi en verre de l'ozoneur.

Une autre borne est simplement fixée extérieurement sur la paroi du tube en verre A de plus gros diamètre.

Lorsqu'on établit le courant en faisant communiquer les deux pôles de l'ozoneur avec ceux de la bobine d'induction,

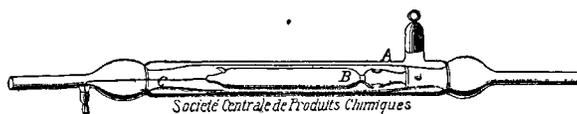


Fig. 55. — Tube à vide ozoneur E. Chatelain.

les effluves se dégagent dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes B et C où elles viennent produire l'ozonisation de l'air ou de l'oxygène qu'on y a introduit.

Disposition de tube à vide ozoneur Coustau. — Dans ce tube il est fait usage, comme le D^r Oudin et Andréoli l'ont pratiqué antérieurement, d'un seul tube à vide, et on retrouve dans la disposition de Coustau l'enroulement de fil et l'électrode centrale employés par le D^r Oudin et Andréoli.

Dans le dispositif Coustau (fig. 56), on remarque un

tube de verre fermé à ses deux extrémités et où le vide est fait.

Ce tube est enveloppé par un autre tube ayant le même axe que le premier, et dont les parois de ces deux tubes sont distantes de quelques millimètres l'une de l'autre.

Deux fils de platine pénétrant aux deux extrémités du tube fermé et vidé, formant une tige centrale coupée, sont soudés au verre.

Ces fils communiquent avec deux bornes situées extérieurement sur la paroi du tube de verre extérieur.

Les deux pôles sont reliés au même pôle d'une bobine de Ruhmkorff, et transmettent le courant aux deux fils intérieurs F et F' de platine comme si l'on avait affaire à un seul fil central.

L'autre pôle de la bobine est mis en communication avec la paroi extérieure du tube de verre, au moyen d'une partie métallique ou pôle placé sur ce tube, dispositif qu'ont adopté Frémy et Edmond Becquerel dans leur tube producteur d'ozone; mais le fil métallique dans la disposition Coustau possède un enroulement sur le verre formant solénoïde comme dans l'ozoneur Oudin.

En faisant passer le courant, les effluves se produisent dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, et l'air qui y circule s'ozonise.

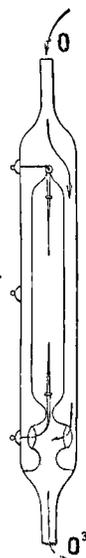


Fig. 56.
Dispositif
de
tube à vide
ozoneur
Coustau.

§ B. GÉNÉRATEURS INDUSTRIELS D'OZONE

Les générateurs industriels d'ozone comprennent les ozoneurs destinés aux grandes productions d'ozonè réclamées pour certaines applications.

Ces ozoneurs nombreux sont divisés en deux catégories bien distinctes : ceux qui sont construits avec des diélectriques et ceux qui ne possèdent pas de diélectriques.

Dans la première catégorie, composée des ozoneurs à diélectriques, il y a deux classes différentes : les ozoneurs fixes à diélectriques et les ozoneurs rotatifs à diélectriques.

Les ozoneurs fixes à diélectriques forment cinq subdivisions.

Tout d'abord ce sont les ozoneurs à électrodes planes, ils comprennent : l'ozoneur à plateaux de Villon et Genin, l'ozoneur Verley, l'ozoneur Prépoignot et Brothier de Rollière, les ozoneurs fixes Otto et l'ozoneur Labille ; ces divers systèmes seront étudiés successivement.

Dans la deuxième subdivision, c'est-à-dire parmi les ozoneurs à électrodes en hélices, les ozoneurs : Séguy (type industriel), Elworthy et H. Lamprey seront également passés en revue, en faisant les remarques et observations que paraît comporter chacun d'eux.

Une troisième subdivision, constituée par les ozoneurs à électrodes à pointes, et de formes diverses, comprend toute une série de modèles, les ozoneurs : Andréoli, Tindal (1898), Armstrong, Siemens et Halske, Dam Martini et Yarnold.

Les deux dernières subdivisions qui se composent des ozoneurs à lames liquides et des ozoneurs industriels à tubes à vide feront également l'objet d'une étude spéciale et termineront la première classe de la première catégorie, c'est-à-dire les ozoneurs fixes à diélectriques.

Quant à la deuxième classe ou ozoneurs rotatifs à diélectriques, elle comprend toute une série de types récents auxquels on donnera le développement qu'il convient.

En dehors des ozoneurs industriels diélectriques, il reste à étudier ceux de la deuxième catégorie ou ozoneurs sans diélectriques.

Ces ozoneurs, beaucoup moins nombreux que ceux de la

première catégorie, seront divisés comme ces derniers, en deux classes analogues.

La première classe, ou ozoneurs fixes sans diélectriques, renfermera les ozoneurs Schneller et Wisse, Patin, Tindal et de Frise qui seront examinés successivement.

Dans la deuxième classe formant les ozoneurs rotatifs sans diélectriques, classe composée des types Otto, après avoir exposé les ozoneurs rotatifs en général et les principes qui ont servi de base à leur établissement, ces ozoneurs feront l'objet d'un examen spécial suivant deux subdivisions bien distinctes.

Dans l'une de ces subdivisions, les ozoneurs sont rotatifs à électrodes mobiles et comprennent un type horizontal et un type vertical.

L'autre subdivision, qui terminera l'étude des ozoneurs sans diélectriques, renferme les ozoneurs rotatifs à amorceurs d'effluves et les ozoneurs rotatifs à interrupteurs d'effluves.

a) Ozoneurs à diélectriques

1° Ozoneurs fixes à diélectriques

α') Ozoneurs à électrodes planes

Ozoneur à plateaux Willon et Genin. — Cet ozoneur est caractérisé par l'emploi de plateaux électrodes, de forme et de disposition spéciales qui peuvent être constitués par un corps bon conducteur de l'électricité tel que : du charbon de cornue ou une plaque de métal perforée enduite et recouverte d'un seul côté ou des deux côtés d'une substance diélectrique convenablement choisie.

Comme substance diélectrique inattaquable par l'ozone, on prend un corps tel que du verre plein ou perforé, de la gomme laque ou de la résine, ou des compositions formées de gomme laque et de carnauba, de gomme laque et de cire minérale. animale ou végétale, etc.

Le papier et le mica, matières susceptibles d'être employées, fournissent de moins bons résultats.

Dans la fabrication des plateaux, si on le désirait, on pourrait augmenter leur surface par ondulation et comme métal : le cuivre, le bronze phosphoreux, siliceux, d'aluminium, ou chromé ainsi que l'aluminium lui-même sont capables de servir à la confection de ces plateaux.

Pour construire un ozoneur, on dispose parallèlement ces plateaux électrodes à une distance de 3 à 8 millimètres les

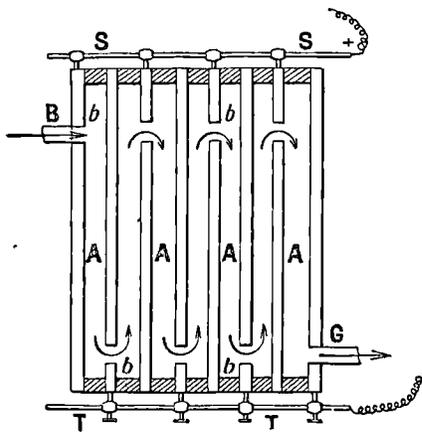


Fig 57. — Ozoneur à plateaux Villon et Genin.

uns des autres, et on les sépare par des cadres en matière non conductrice de l'électricité, inattaquable par l'ozone, comme l'amiante enduite de gomme laque, la fibre vulcanisée, le papier enduit de cire minérale ou de résine, etc.

La figure 57 montre la disposition des plateaux électrodes AAA

et des cadres *bbb* en matière isolante.

Chaque plateau porte une ouverture ovale qui se trouve mise alternativement à droite et à gauche ou en haut et en bas, afin que les gaz circulent entre tous les plateaux suivant les flèches indicatrices.

L'oxygène arrive par le tube B et sort ozoné par l'ouverture C.

Tous les plateaux impairs communiquent avec les conducteurs SS en relation avec le pôle positif, et les plateaux pairs sont reliés au conducteur TT amenant le courant négatif.

Le courant est produit par une bobine d'induction ou un transformateur, puis envoyé dans les conducteurs S et T, et

les plateaux de l'ozoneur peuvent être réunis soit en tension soit en quantité.

Dans l'ozoneur à plateaux qui vient d'être décrit, l'utilisation des courants à haute tension et à grande fréquence exige une bonne matière isolante ou diélectrique des plateaux, on peut employer l'amiante en feuille, en carton ou tissée, ou la porcelaine d'amiante.

Essentiellement, l'ozoneur construit pour ces courants est composé d'une série de plaques de cuivre très rapprochées, isolées ou recouvertes de tissus ou de porcelaine d'amiante, ce qui permet de ne pas craindre les inégalités du verre et sa rupture sous de fortes tensions.

Les courants employés varient de 100 000 à 150 000 volts, suivant le nombre de plaques renfermées par les ozoneurs, mais il vaut mieux sectionner les plaques en série et actionner chacune d'elles par un transformateur à huile donnant 75 000 volts.

Dans de semblables conditions, l'ozonisation de l'air présenterait des inconvénients car de l'acide nitreux se produirait, mais en prenant la précaution de dessécher l'oxygène et de le refroidir au préalable, l'électrisation de l'air se fait relativement bien.

L'oxygène destiné à l'ozonisation sera donc préalablement desséché sur de la chaux vive, puis refroidi par son passage dans les tubes en verre percés de trous.

Pour obtenir la réfrigération de l'ozoneur, on place la caisse métallique renfermant les plateaux recouverts intérieurement d'un vernis isolant tel que de la gomme laque, dans une autre caisse.

L'espace annulaire sert de réfrigérant, et pour cela on fait circuler continuellement de l'eau froide ou un liquide refroidi afin de maintenir une température constante de 6 à 7° C.

Ozoneur Verley. — L'ozoneur Verley (fig. 58) se compose essentiellement d'une table en métal et d'une glace en verre polie ou dépolie maintenue à une petite distance égale de la table en métal.

Cette glace est argentée ou étamée sur la face opposée, elle regarde la table en métal qui au centre est percée d'un trou servant à l'aspiration.

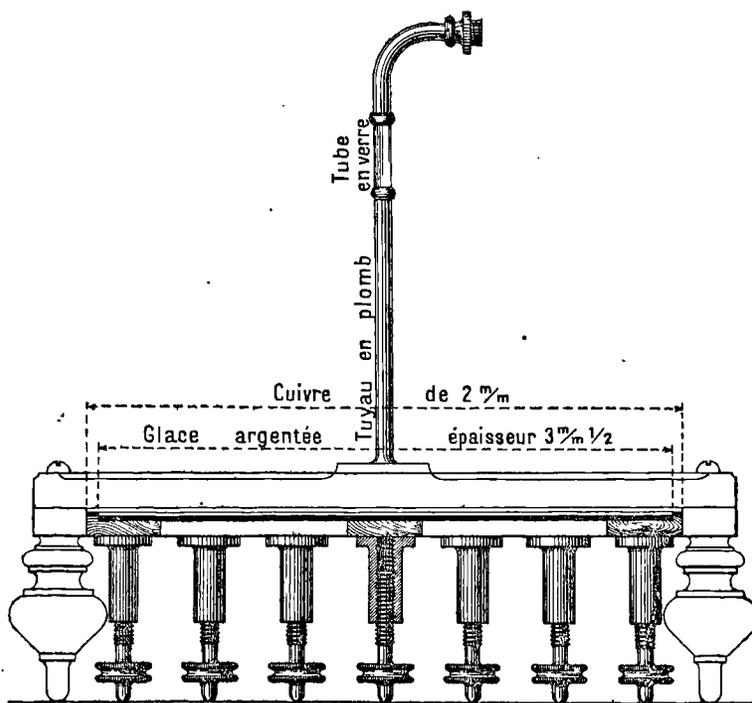


Fig. 58. — Ozonateur Verley.

Lorsqu'on met en communication la table de métal avec l'une des bornes d'un transformateur produisant de 5 000 à 12 000 volts et la face étamée ou argentée de la glace avec l'autre borne, un effluve puissant et régulier se produit dans l'espace compris entre la glace et la table de métal.

Tout l'effluve est traversé par l'air qui va de la périphérie au centre et se charge ainsi fortement d'ozone.

Afin d'éviter tout échauffement, on peut refroidir l'appareil par un courant d'eau ou par de l'air comprimé.

L'ozoneur Verley dans la pratique est formé par une table d'ardoise montée sur quatre pieds en bois et placée sur des supports isolants.

A sa partie supérieure, l'ardoise est évidée afin de laisser circuler sur toute sa surface un courant d'eau froide qui s'échappe par un petit tube situé à l'une de ses extrémités.

Une plaque d'aluminium ou de cuivre polie recouvre la partie inférieure de la plaque d'ardoise, et contre la plaque d'aluminium ou de cuivre une glace de verre maintenue dans un cadre en bois est fixée à l'aide de vis de pression.

Des petites barrettes en verre de 3 à 4 millimètres d'épaisseur sont collées soit sur la glace de verre ou sur la plaque métallique en aluminium ou en cuivre, de manière à constituer une série de canaux rectangulaires faisant décrire au gaz un mouvement en spirale avant d'arriver au centre pour s'échapper par un orifice ménagé en cet endroit.

La plaque d'aluminium ou de cuivre se trouve ainsi maintenue par ces barrettes à une distance égale en tous ses points de la glace de verre.

Cette distance à la plaque de cuivre est de 1 millimètre et demi et correspond à l'épaisseur même des barrettes de verre.

La glace est étamée ou argentée sur la face opposée à celle qui regarde la plaque de cuivre.

Un transformateur actionné par une machine à courants alternatifs donnant 8 000 volts à 10 000 volts communique par l'une de ses bornes à la plaque d'aluminium ou de cuivre au moyen d'un fil conducteur, et le courant provenant de l'autre borne du transformateur est amené par l'argenteure au moyen d'une petite languette d'étain.

L'effluve jaillit dans l'intervalle compris entre la glace et la plaque métallique en aluminium ou en cuivre, et en pro-

duisant une aspiration par l'orifice central, l'air va de la périphérie au centre en se chargeant fortement d'ozone.

Nous donnons (fig. 59), le modèle d'un autre appareil qui est formé par l'ozoneur précédent retourné.

La plaque d'ardoise repose sur 4 pieds en bois, et sur sa partie supérieure est fixée une plaque de cuivre polie communiquant avec l'une des bornes du transformateur. Un trou

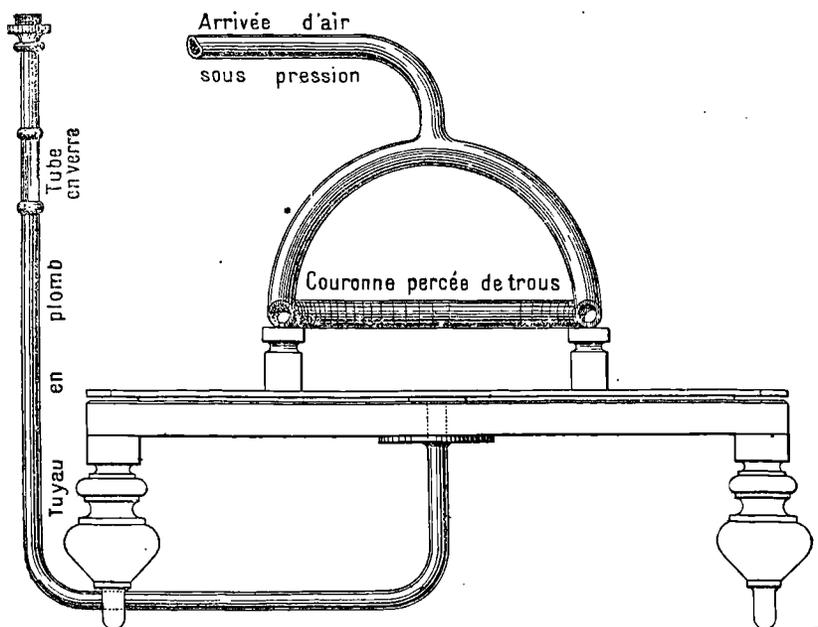


Fig. 59. — Ozoneur Verley (autre dispositif).

percé au centre reçoit un tube destiné à l'aspiration de l'ozone. La glace de verre munie de ses barrettes est argentée sur la partie opposée à celle qui regarde la plaque de cuivre, elle est simplement posée sur cette dernière plaque et mise en communication avec l'autre borne du transformateur.

Une couronne de métal percée de trous repose sur trois godets en porcelaine et sert à l'arrivée d'un courant d'air comprimé destiné au refroidissement de l'appareil.

On peut construire ces appareils à de grandes dimen-

sions, le parallélisme des surfaces entre lesquelles se produit la décharge obscure pouvant être toujours obtenu.

Si le parallélisme n'était pas rigoureux, l'effluve n'aurait pas la même intensité en tous ses points, ce qui provoquerait l'échauffement de certaines parties entraînant non-seulement la rupture de la glace, mais encore une production insuffisante d'ozone.

Dans les appareils à effluves à diélectriques et à lames parallèles où l'on emploie des lames de verre, les faces opposées à celles qui sont en regard l'une de l'autre sont chargées d'électricité, et pour que l'effluve jaillisse d'une façon suffisamment puissante entre ces lames de verre, afin de ne pas porter ces lames à des potentiels trop élevés, elles ne doivent pas dépasser pratiquement plus de 2 millimètres d'épaisseur.

Dans la construction, il est difficile d'obtenir des glaces de 2 millimètres d'épaisseur, d'un mètre carré de surface rigoureusement plane et de même épaisseur en tous ces points, mais à partir de 4 à 5 millimètres d'épaisseur, des glaces répondant à ces conditions peuvent être facilement obtenues.

L'ozoneur Verley peut utiliser des glaces ayant cette épaisseur, et l'effluve jaillit même avec des glaces de 5 à 6 millimètres d'épaisseur avec des potentiels allant de 5 000 à 10 000 volts.

Par suite de la grande surface de l'ozoneur, sa température ne s'élève guère qu'à 4 ou 5° au-dessus de la température ambiante.

Les ozoneurs peuvent être enfermés dans une salle spéciale maintenue à 0° par une machine à acide sulfureux; pour nettoyer les ozoneurs, il suffit de soulever les glaces de verre qui mettent à découvert les plaques métalliques en aluminium.

Dans l'application des vibrations Hertiennes à la production de l'effluve dans l'ozoneur (fig. 60), le condensateur

D est placé sur la glace de verre au moyen de trois supports en cuivre.

Un des pôles du courant du transformateur conduit par le fil *c* est mis en communication avec la glace de verre au moyen du contact *G*.

Ce courant est distribué sur toute la surface argentée de la glace et vient se décharger sur la face inférieure du condensateur, grâce au support.

L'autre pôle du courant alternatif communique avec le contact, et le courant se distribue ainsi sur la face supérieure du condensateur.

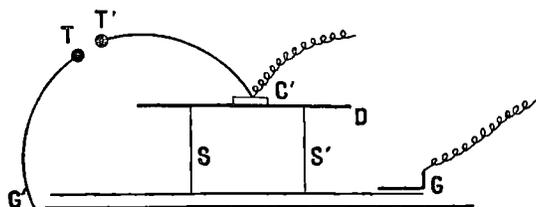


Fig. 60. — Dispositif pour ozonour.

Il résulte que le condensateur se charge d'une quantité d'électricité en rapport avec sa capacité et la différence de potentiel aux bornes du transformateur à chaque alternance du courant.

En faisant varier l'écartement des boules *TT'* on obtient des effets différents.

Lorsqu'elles se touchent, le courant passe sans former d'étincelles et l'effluve qui jaillit dans l'ozonour est constituée par une série d'aigrettes lumineuses.

En écartant les boules, pour obtenir des étincelles aussi longues et aussi bruyantes que possible, l'effluve produit dans l'appareil à ozone est, dans ce cas, plus beau et plus régulier.

Une installation où l'application de cette méthode a été faite comprenait :

- 1° Une machine de 100 chevaux ;

2° Un alternateur pouvant fournir 300 ampères à 250 volts soit 75 000 watts.

Le courant obtenu était divisé en dix courants dérivés actionnant chacun un transformateur. Ces transformateurs fournissaient un courant secondaire de 12 000 volts de tension, et chacun d'eux actionnait 10 ozoneurs.

Cent appareils producteurs d'ozone fonctionnaient en totalité.

Nous remarquerons l'analogie qui existe entre l'ozoneur qui vient d'être décrit et celui de la page 172.

Ozoneur Prépoignet et Brothier de Rollière. — Cet ozoneur, appelé encore ozoneur bloc démontable à épaulement d'air, produit l'ozonisation en faisant circuler l'air ou l'oxygène dans des effluves produits entre des électrodes planes équidistantes.

Nous représentons (fig. 61), une coupe de l'ozoneur; les

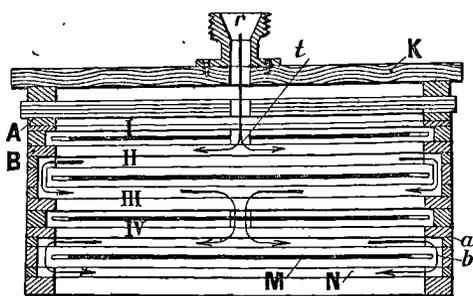


Fig. 61. — Coupe transversale de l'ozoneur Prépoignet et Brothier de Rollière.

électrodes sont formées par une feuille métallique circulaire M prise entre deux lames de verre ou de glace N ayant une forme carrée.

La feuille métallique M porte une bande *m* de contact sortant en un angle (fig. 62).

Dans l'ozoneur (fig. 61), les électrodes impaires I, III, V, sont percées d'un trou central *t*, et la feuille N porte un évidement concentrique aux trous des glaces.

Par un système de montage on obtient des électrodes équidistantes dans un appareil sans fuite.

Pour faire ce montage on se sert de cadres découpés A (fig. 63), en carton dur incompressible séparant les électrodes qui sont entourées par des cadres B (fig. 64) plus épais en matière spongieuse telle que du carton d'amiante.

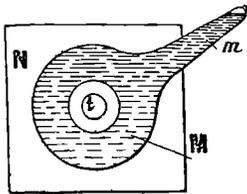


Fig. 62. — Vue en plan d'un élément de l'ozoneur.

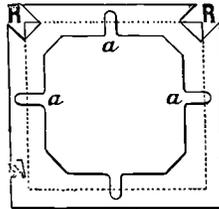


Fig. 63. — Vue en plan d'un cadre incompressible pour rendre les éléments équidistants.

En serrant l'appareil entre des plateaux de bois K (fig. 61 à fig. 65), on comprime les cadres B qui deviennent de l'épaisseur des électrodes qu'ils enveloppent.

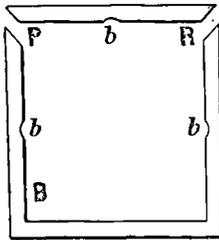


Fig. 64. — Vue en plan du cadre entourant l'élément et arrivant à l'épaisseur de l'élément par compression.

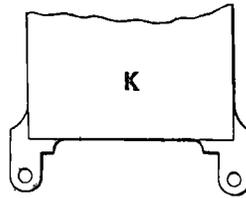


Fig. 65. — Vue en plan d'une partie du plateau en bois.

On maintient l'appareil en colant sur un plateau de bois K un premier cadre en carton, puis on applique une plaque de verre de 8 à 12 millimètres d'épaisseur percée d'un ou plusieurs trous.

On superpose alors : deux cadres A sans encoches a , un

élément I entouré d'un cadre B sans encoches *b*, et un cadre A sans encoches *a*.

Après avoir constitué ainsi le premier élément, on forme la deuxième électrode avec un cadre A avec encoches *a*, un élément pair avec un cadre B à encoches *b*, et un cadre A avec encoches *a*.

Ce deuxième élément ainsi constitué, on place ensuite un cadre A sans encoches, un élément percé avec un cadre B sans encoches et un cadre A sans encoches.

Et ainsi de suite.

On place les électrodes paires, la bande *m* à droite par exemple, et les bandes des électrodes impaires à gauche; en R se trouveront les bandes des électrodes paires, et en P les bandes des électrodes impaires (fig. 64).

Les bandes paires, d'une part, sont réunies entre elles, et d'autre part, les bandes impaires.

Pour terminer l'ozoneur, il suffit de couler une matière isolante telle que de la paraffine dans les canaux P et R.

Dans la (fig. 63), on se rend compte de la circulation de l'air ou de l'oxygène.

L'air pénètre par le raccord d'arrivée *r* directement dans l'intervalle n° I, et va aussi directement du n° I au n° II.

Pour aller du n° II au n° III, le gaz doit passer par les encoches ménagées dans les cadres et revenir au centre pour aller de III en IV par le trou central de l'électrode entre III et IV etc., etc.

De cette façon, l'air ou l'oxygène passe donc forcément dans l'effluve.

Ozoneurs fixes Otto.— L'ozoneur fixe Otto (fig. 66), peut avoir sa distribution latérale ou centrale, mais essentiellement, il se compose d'un nombre d'éléments variables constitués chacun par une électrode conductrice appliquée par une lame de verre ou maintenue entre deux lames de verre.

Afin de permettre au gaz à ozoniser de circuler convenablement, l'ozoneur à distribution latérale (fig. 66) est constitué par des éléments percés à l'une de leurs extrémités, et dont les orifices sont d'un même côté pour les éléments pairs, et du côté opposé pour les éléments impairs.

Des cadres isolants maintiennent l'équidistance des éléments ainsi que l'étanchéité de l'appareil.

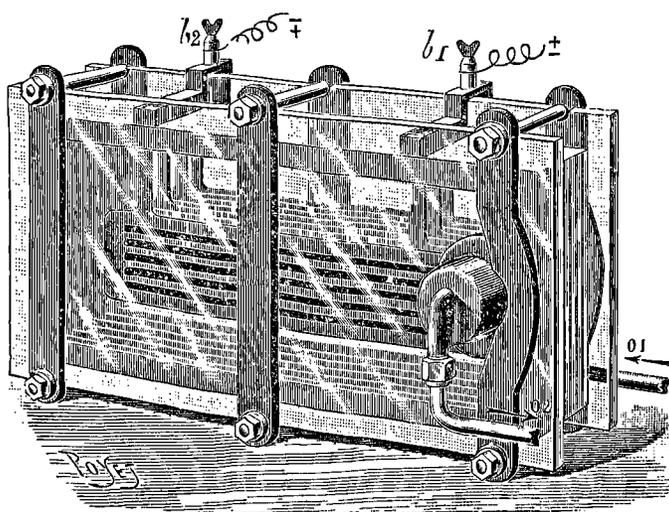


Fig. 66. — Ozoneur fixe Otto.

Les éléments pairs sont réunis ensemble par leurs électrodes en b_1 , quant aux électrodes des éléments impairs elles aboutissent à la borne b_2 .

Ces deux bornes b_1 et b_2 sont fixées sur deux glaces fortes munies de boulons et de traverses de bois maintenant tout le système.

Le gaz oxygène ou l'air à ozoniser entre par l'orifice o , circule dans tout l'appareil, sort par l'orifice o , après avoir subi l'action de la décharge électrique.

Avec un ozoneur à distribution latérale composé de 7 éléments ayant une surface active de 0,1483, et pour épaisseur

des diélectriques $0^m,0019$, actionné par un courant de 6500 volts aux bornes et de $0^{amp},00146$ d'intensité, on pourrait obtenir, selon son auteur, au moyen des courants alternatifs fournissant seulement 80 périodes par seconde, une production de $3_{kg},718$ d'ozone par cheval et par jour en utilisant l'oxygène de l'air.

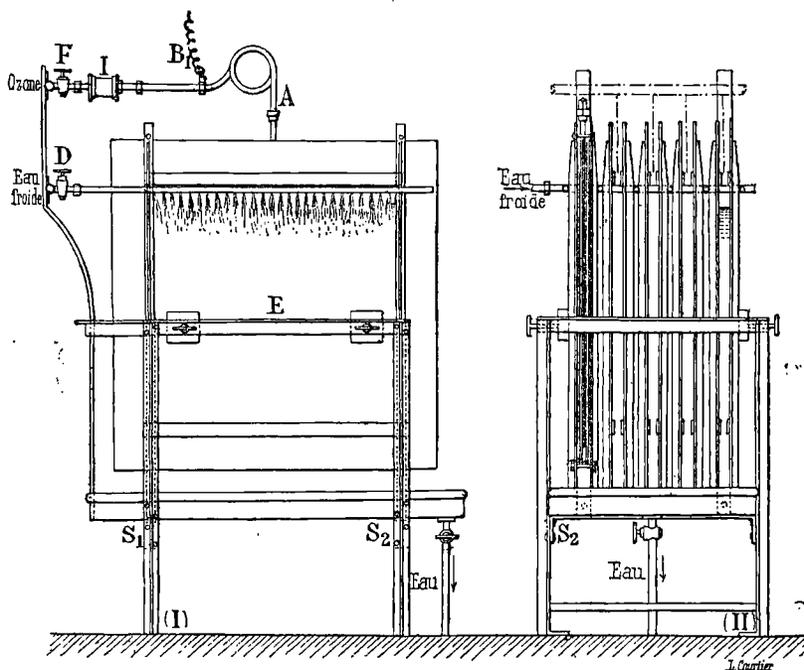


Fig. 67. — Ozonéur fixe à diélectrique à refroidissement par eau (système Otto).
 I. Vue de côté. — II. Vue de face.

En dehors de l'ozonéur fixe à diélectrique qui vient d'être examiné, Otto a construit un ozonéur fixe à diélectrique à refroidissement par eau qui utilise le dispositif C de construction des générateurs d'ozone (fig. 24, p. 11), les deux électrodes E_1 , E_2 sont reliées avec le sol et l'électrode E_3 est seule à un haut potentiel.

L'ozonéur fixe à diélectrique à refroidissement par eau est représenté figure 67, suivant une vue de côté et une vue de

face, et le schéma de son montage est indiqué par la figure 68.

Entre les deux diélectriques V_1 , V_2 est suspendue une lame métallique V_3 . Sur les surfaces externes des deux diélectriques V_1 , V_2 se trouvent une électrode conductrice E_1E_2 et une plaque de feutre rafraîchie par un courant continu d'eau froide arrivant par un conduit E .

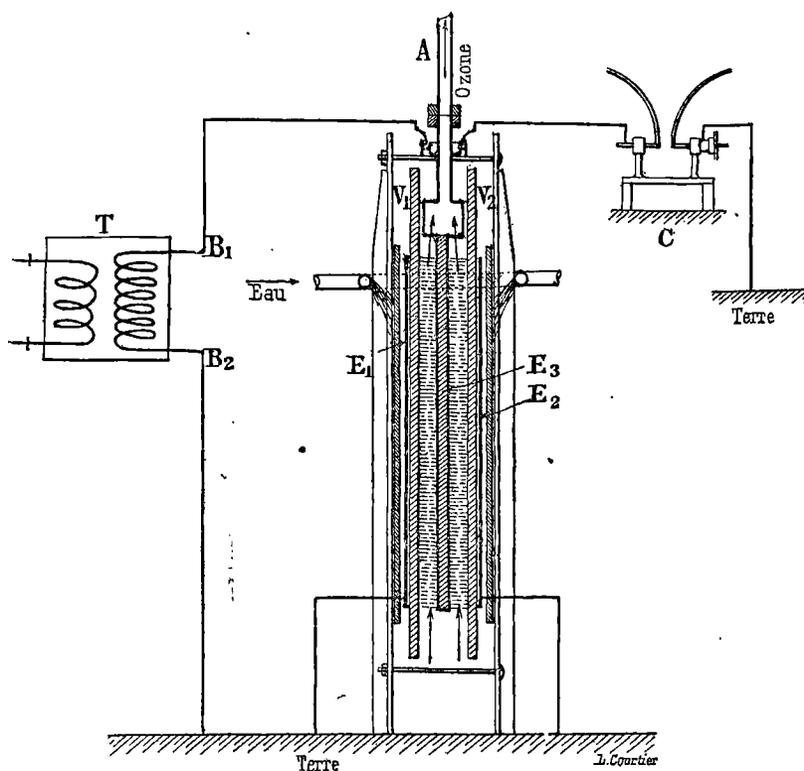


Fig 68. — Schéma de montage de l'ozoneur fixe à diélectrique à refroidissement (système Olto).

Le transformateur T qui actionne l'ozoneur est en communication avec l'électrode E_3 par le pôle B_1 et avec la terre par le pôle B .

L'électrode centrale est isolée par un tube de verre, un bâti en fer S_1S_2 supporte la batterie, et l'ozone aspiré par la

tubulure A va dans le collecteur F muni d'un indicateur de débit I.

Cet ozoneur est complété dans son montage par un petit appareil dénommé par son auteur « soupape de sureté électrique », représenté en C (fig. 68), et formé par deux tiges métalliques recourbées.

Ces deux tiges peuvent être rapprochées ou éloignées au moyen d'une vis de rappel, afin de faire éclater la décharge et d'assurer le fonctionnement de cette soupape de sûreté électrique dès que le potentiel atteint une limite dans l'appareil.

Il convient de mentionner que l'ozoneur peut être monté avec un déflagrteur à étincelle, avec ou sans condensateur, dans ce cas, ces déflagrteurs fournissant une abondante production de composés azotés, il y a lieu de les éloigner des ozoneurs ou de les enfermer dans des récipients clos.

Si au lieu d'eau, on refroidit avec une machine à produire le froid ou avec de l'air liquide, on peut employer le refroidissement par l'air, ce qui simplifie alors le montage des éléments.

Ozoneur Marmier et Abraham. — Voir procédé Marmier et Abraham de stérilisation des eaux par l'ozone (troisième partie, chapitre III, § II de cet ouvrage).

Ozoneur G. Labille Modèle 1903. — Dans son ozoneur, G. Labille a remplacé le diélectrique verre généralement employé par du mica sous forme d'aggloméré.

Une cuve de refroidissement en métal inoxydable est placée entre les deux diélectriques ; sur les parois de cette cuve jaillissent les effluves, et un liquide conducteur préalablement refroidi circule à l'intérieur.

Au lieu d'employer les décharges alternatives ordinaires, on fait usage avec cet ozoneur des décharges oscillantes en recourant à des condensateurs.

Malheureusement, les condensateurs constitués par du verre comme diélectrique, se chauffent, et sont susceptibles de se briser par suite de l'élévation de température.

G. Labille a cherché à remédier à cet inconvénient en se servant d'une cuve remplie d'un liquide conducteur formant électrode, et plongeant dans le liquide refroidi constamment renouvelé, contenu dans la cuve en métal constituant l'autre électrode.

L'ozoneur en lui-même se compose de deux panneaux ou flasques en bois, marbre, ardoise ou autre matière isolante, sur un socle, et reliés par des boulons d'assemblage.

Une plaque en mica aggloméré formant diélectrique est incrustée sur la face intérieure de chacun de ces panneaux, et sur cette plaque de mica, une feuille d'étain collée est reliée à l'une des bornes d'arrivée du courant.

Entre ces plaques de mica incrustées sur les panneaux, une cuve métallique en aluminium ouverte à sa partie supérieure, et renfermant le liquide réfrigérant, est disposée de telle façon qu'elle laisse un espace libre afin de former des chambres d'effluves communiquant entre elles par un conduit. Pour assurer l'étanchéité de ces chambres, on dispose des cordons d'amiante en chicanes qui obligent ainsi l'air amené par une tubulure à circuler dans les chambres d'effluves et à sortir par une autre tubulure spéciale.

Ces deux tubulures font corps avec la cuve métallique en aluminium, et chacune d'elles porte un presse-étoupe traversé par un tube en verre ; le tube en verre relié à la tubulure d'évacuation est muni d'un robinet de réglage.

Des joints en amiante assurent l'étanchéité de ces tubes.

Dans le liquide réfrigérant de la cuve métallique en aluminium plonge une cuve en verre, ouverte à sa partie supérieure, contenant un liquide conducteur, de façon à constituer une électrode.

Une tige métallique surmontée d'une boule plonge dans ce

liquide; en outre, une tige terminée également par une boule reliée à l'une des bornes permet d'obtenir la décharge oscillante du condensateur.

Lorsque l'ozoneur est en fonction, les effluves jaillissent sur les parois extérieures de la cuve métallique en aluminium, dont les parois intérieures sont refroidies, et l'air conduit dans les chambres passe dans les effluves se transformant ainsi en ozone.

β) Ozoneurs à Électrodes en hélices

Ozoneur Séguéy. — L'ozoneur industriel Séguéy (fig. 69) est formé de 3 tubes en verre T T' T'', placés les uns à côté des autres, réunis entre eux par des tubulures que l'air à ozoniser traverse en entrant par l'ouverture E puis sort par l'orifice S, après avoir circulé dans chacun d'eux.

Dans l'intérieur de chacun de ces tubes sont disposés 7 ozoneurs élémentaires, ou autrement dit 7 tubes de verre contenant chacun intérieurement un fil en aluminium enroulé en hélice, et extérieurement un autre fil en aluminium enroulé semblablement en hélice.

Pour chaque tube principal toutes les hélices intérieures en métal, d'une part communiquent entre elles, et d'autre part, toutes les hélices extérieures sont mises en communication.

De cette façon, les hélices intérieures des trois tubes principaux T T' T'' viennent aboutir en $a' a''$, et les hélices extérieures aux fils $b' b''$.

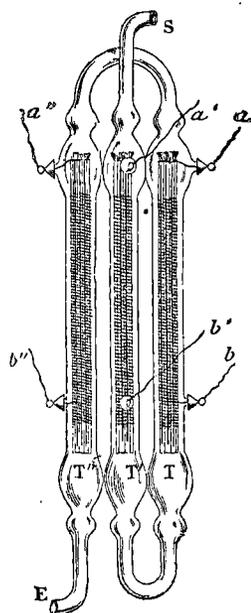


Fig. 69. — Ozoneur Séguéy (type industriel).

Chaque tube principal constitue donc 7 condensateurs réunis en quantité ayant pour armatures les hélices en aluminium.

L'appareil complet comprenant 3 tubes principaux possède 21 ozoneurs élémentaires.

Avec un appareil semblable utilisant 48 watts, on obtiendrait en moyenne selon son auteur une production de 124 milligrammes d'ozone pur avec l'oxygène pur, et de 80 milligrammes d'ozone avec l'air, par minute.

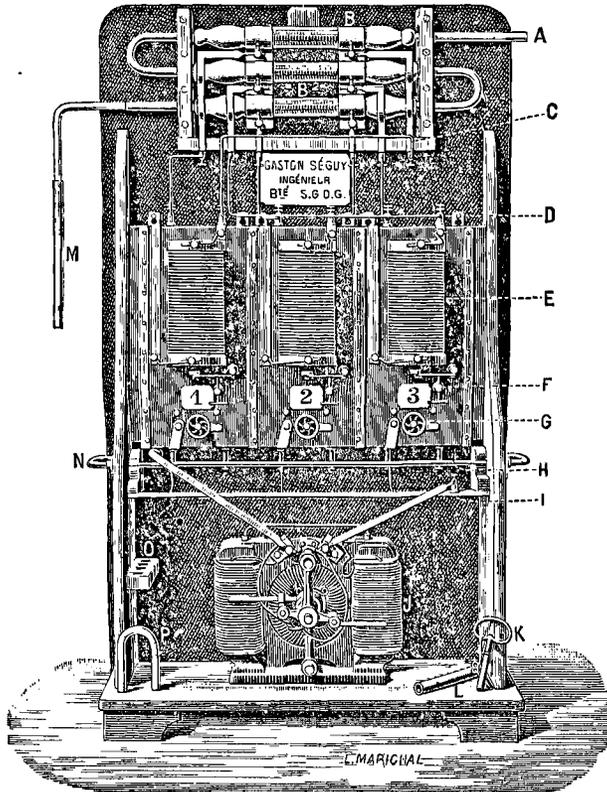


Fig. 70. — Dispositif d'ensemble de l'ozoneur Séguy (type industriel).

Si l'on rapporte ces résultats au cheval-vapeur, en admettant que ce cheval-vapeur fournisse pratiquement 600 watts, chiffre qui est inférieur à la moyenne, on obtiendrait avec un appareil Séguy, par cheval-vapeur heure, un rendement

de 93 grammes d'ozone pur avec l'oxygène et de 60 grammes d'ozone avec l'air atmosphérique.

Cette quantité d'ozone produite, relativement importante, serait due à la disposition de l'appareil qui oblige le gaz à repasser plusieurs fois sous l'effluve électrique.

Dans le dispositif d'ensemble (fig. 70), pour la production de l'ozone, une dynamo J à courant continu donne le courant primaire à des transformateurs 1, 2, 3.

Le trembleur du transformateur proprement dit E, pour le réglage des alternances, est situé en F.

Le courant à haut potentiel produit, est amené par des bagues B et B³ aux tubes ozoneurs dans lesquels l'air ou l'oxygène à ozoniser est envoyé par l'ouverture M et sort une fois ozonisé par l'orifice A.

Ozoneur Elworthy. — Essentiellement, l'ozoneur Elworthy consiste en des tubes de matière diélectrique, montés hermétiquement dans une cloison disposée dans une boîte qu'elle divise en deux compartiments supérieur et inférieur, séparés hermétiquement l'un de l'autre.

Des conducteurs métalliques, d'une part, sont disposés dans les dits tubes sans être en contact avec eux, et d'autre part, des conducteurs métalliques sont enroulés en hélice autour des dits tubes sans être aussi en contact avec ceux-ci.

Les conducteurs métalliques intérieurs sont reliés à une borne d'une source convenable d'électricité, et les autres conducteurs métalliques entourant les tubes sont en communication avec l'autre borne.

Dans le compartiment supérieur de la boîte est ménagée une ouverture pour l'entrée de l'air ou oxygène à ozoniser qui s'échappe après son ozonisation par une ouverture située dans le compartiment latéral.

Nous représentons par une coupe verticale (fig. 71), et par un plan en coupe (fig. 72) l'ozoneur Elworthy.

A l'intérieur de la boîte A se trouve une cloison horizontale B en ébonite ou autre matière diélectrique convenable,

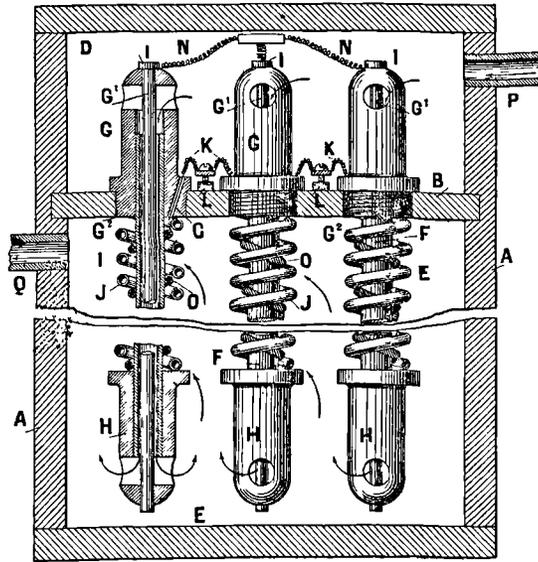


Fig. 71. — Coupe verticale de l'ozoneur Elworthy.

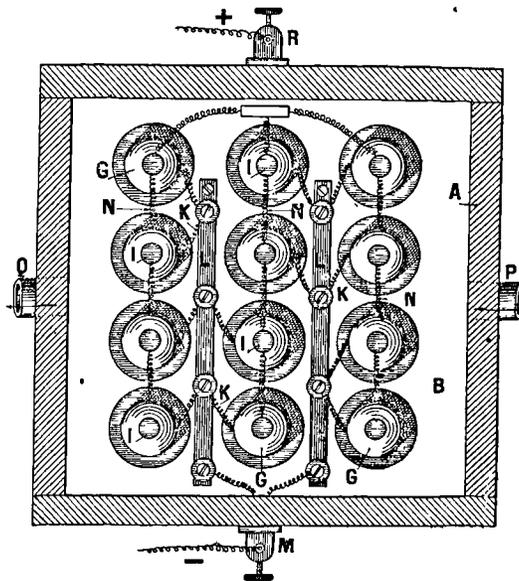


Fig. 72. — Plan en coupe de l'ozoneur Elworthy.

divisant la boîte en deux compartiments distincts, une chambre supérieure B et une chambre inférieure E.

La cloison B porte en C des ouvertures filetées destinées à recevoir les extrémités supérieures des tubes de verre F.

Ces tubes sont fixés dans le chapeau G, en vulcanite ou autre matière diélectrique, présentant dans le haut des ouvertures G¹ et une vis G² qui entre hermétiquement dans l'une des ouvertures de la cloison B, de façon à maintenir suspendus les tubes de verre F dans la chambre inférieure E.

Sur l'extrémité inférieure de chaque tube de verre est fixé un autre chapeau H; une tige de métal I passe dans un trou central du chapeau G, descend dans le tube F et dans un trou central du chapeau H, de telle sorte que la tige I se trouve ainsi maintenue parfaitement au centre du tube et hors de contact avec celui-ci.

Un fil métallique J est enroulé autour du tube de verre, mais se trouve placé à une petite distance de ce tube.

L'extrémité supérieure du fil métallique J est reliée par un fil K à l'une des deux barres conductrices L fixées aux cloisons B, ces barres étant reliées à la borne M du circuit électrique.

Toutes les tiges I sont reliées par leurs extrémités supérieures par des fils N à la seconde borne R du circuit électrique.

Pour maintenir les fils enroulés J hors du contact avec les tubes F, on enroule autour de ce tube F lui même, en sens contraire du fil métallique J, une corde O en matière diélectrique, ou bien, on enroule avec un fil en matière diélectrique le fil métallique J.

L'air ou oxygène à ozoniser entre par l'ouverture P du compartiment supérieur D de la boîte et sort ozonisé par l'ouverture Q du compartiment inférieur E.

Dans le fonctionnement, l'air ou oxygène à ozoniser pénètre dans les extrémités supérieures des tubes F par les

trous formés dans le chapeau G, et en descendant dans ces tubes s'ozonise en partie par la décharge du courant de la tige métallique I.

L'air ou oxygène partiellement ozoné, sort des tubes par les ouvertures des chapeaux inférieurs N, remonte en partie par les espaces étroits entre la surface extérieure des tubes F et les enroulements des fils métalliques J, et aussi par les espaces entre les différents tubes.

En circulant vers le haut, l'air ou l'oxygène partiellement ozoné, subit une seconde ozonisation par les décharges électriques.

Ozoneur Lamprey. — L'ozoneur Lamprey (fig. 73) consiste en une série de tubes horizontalement placés dans une enveloppe cylindrique en matière isolante, et fixés sur deux cloisons *e* isolées par une couche de vulcanite.

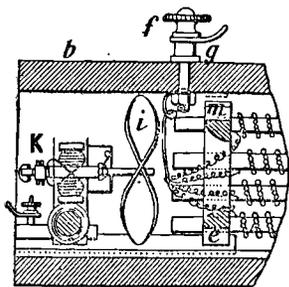


Fig. 73. — Ozoneur Lamprey.

Des conducteurs métalliques sont enroulés sur ces tubes et mis en relation avec une borne *f* reposant sur une rondelle *g* en caoutchouc destinée à l'isolement.

Cette borne communique avec l'un des pôles de la source d'électricité à haut potentiel.

D'autres conducteurs situés à l'intérieur des tubes communiquent avec l'autre pôle, et le gaz à ozoniser est envoyé par un ventilateur *iK*.

γ) Ozoneurs à électrodes à pointes et de formes diverses

Ozoneurs Andréoli. — Aulieu d'employer des électrodes plates dans son ozoneur, Andréoli utilise un dispositif consistant essentiellement en grillages à pointes, en présence

de plaques séparées des grillages par un diaphragme en matière isolante. Nous donnons (fig. 74) une photogravure représentant les pièces constitutives de cet ozoneur.

L'ozoneur Andréoli est formé de bandes étroites en aluminium découpées en pointes des deux côtés; ces pointes sont au nombre de 111 de chaque côté et par rangée; chaque ozoneur possédant 80 rangées, il y a donc en totalité 8 880

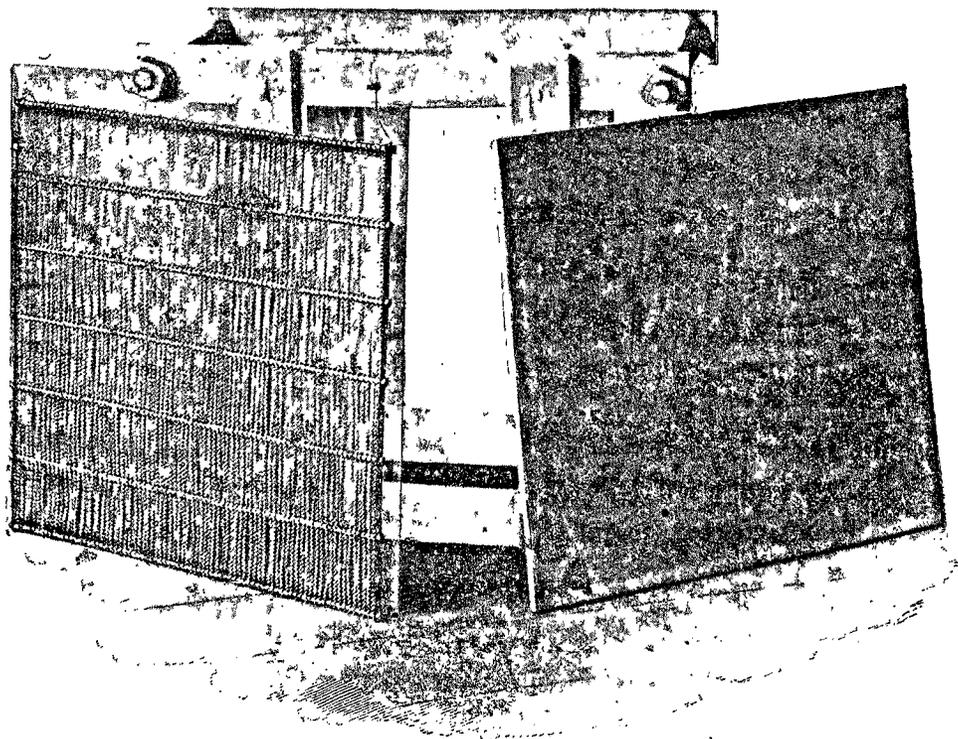


Fig. 74. — Pièces constitutives de l'ozoneur Andréoli.

pointes pour chaque face, c'est-à-dire 17 760 pointes pour tout l'ozoneur.

Derrière ce grillage à pointes est placée une feuille de verre servant de séparation aux électrodes, et appuyée contre un châssis en bois recouvert d'une matière isolante destinée à maintenir ensemble les éléments d'un jeu d'électrodes.

L'électrode plate est formée par une planche à surfaces bien planes recouverte d'une feuille d'aluminium dont les tranches sont revêtues d'une couche de matière isolante.

Les deux électrodes possèdent chacune une surface de 61 centimètres carrés; un châssis en bois muni d'une vis également en bois enserme les jeux d'électrodes et maintient les grillages à pointes ainsi que les plaques dans un parallélisme parfait, condition indispensable pour le bon fonctionnement de l'ozoneur.

Les feuilles de verre ou diélectriques qui séparent les électrodes plates des grillages à pointes sont un peu plus grandes que les électrodès.

Les deux surfaces métalliques de chaque électrode sont en connexion l'une avec l'autre, et aussi avec l'un des pôles du transformateur.

Plus le chiffre d'ampères est bas moins la température s'élève dans les ozoneurs, et par suite l'ozone obtenu est en plus grande quantité.

Andréoli employait un courant de 0,75 à 0,78 watt par $30^{\text{cm}},5 \times 30^{\text{cm}},5$, l'élévation de température était faible et les produits nitreux étaient considérés comme ne se formant pas, ce qui serait le contraire si le courant utilisé était de 2 watts et même de 1 watt par $30^{\text{cm}},5 \times 30^{\text{cm}},5$.

Chaque appareil ou jeu d'électrodes ayant une surface active de 2 440 centimètres carrés prend en moyenne $61^{\text{watts}},25$ ou 25 volts et $2^{\text{amp}},45$, et la tension du circuit secondaire est de 3 300 volts.

Par heure, on obtiendrait $7^{\text{gr}},82$ d'ozone et plus.

Si on admet le chiffre de $7^{\text{gr}},82$ d'ozone, 8 appareils semblables de 2 440 centimètres carrés produiront $62^{\text{gr}},56$ d'ozone à l'heure, avec une dépense de 500 watts environ, ce qui donne $122^{\text{gr}},5$ d'ozone par kilowatt-heure.

Des ozoneurs construits par Andréoli produisaient de 60 à 100 grammes d'ozone par cheval-heure électrique, tandis

que ses premiers appareils ne fournissaient guère qu'une vingtaine de grammes d'ozone par cheval-heure.

Au lieu d'avoir une des électrodes plate, l'ozoneur Andréoli décrit précédemment peut être formé d'électrodes constituées par des grillages à pointes, fonctionnant pointes contre pointes ; chaque couple étant séparé par une feuille de diélectrique.

Les deux surfaces métalliques de chaque électrode sont en connexion l'une avec l'autre et aussi avec l'un des pôles du transformateur.

L'ancien ozoneur Andréoli était constitué par une caisse en bois fermée par un couvercle vitré dans l'intérieur de laquelle se trouvaient deux séries de boîtes étanches en tôle, sur les faces latérales de chacune desquelles étaient disposées des pointes métalliques formant ainsi les éléments de l'ozoneur.

Entre chacun des éléments étaient placées des lames de verre, un peu plus grandes qu'eux, d'environ 2 millimètres d'épaisseur.

L'air ou l'oxygène à ozoner pénétrait par un orifice ménagé sur les parois de la caisse, passait entre les éléments et sortait ozoné par une autre ouverture.

Deux tuyaux, servant en même temps de conducteurs électriques et d'abducteurs d'eau, réunissaient entre eux les éléments pairs et impairs de l'ozoneur.

On remplissait préalablement d'eau glacée les éléments qui étaient alors mis en communication avec les deux pôles d'un transformateur donnant une différence de potentiel d'environ 10 000 volts, aux bornes du circuit secondaire.

Avec un semblable ozoneur la production de l'ozone serait rapide et forte dès le début, mais elle baisserait rapidement à cause de l'échauffement de l'appareil qui finalement donnerait un rendement moyen d'ozone relativement peu élevé.

Ozoneur Tindal. Modèle 1898. — Le modèle 1898 de l'ozoneur Tindal diffère de son autre type par l'entrée dans sa composition de diélectriques et par la suppression complète des chambres de réfrigération.

Le refroidissement de l'ozoneur est supprimé par suite du passage du gaz à ozoner sur un long parcours à travers un champ de décharge aussi dense et aussi uniforme que possible.

Un des pôles de décharge est formé par une gouttière ou auge en métal demi-cylindrique, dont la surface sur laquelle doit se faire la décharge peut être recouverte d'une couche d'émail.

Cette gouttière qui constitue un conduit de circulation pour le gaz à ozoner est fermée par un couvercle isolant en verre.

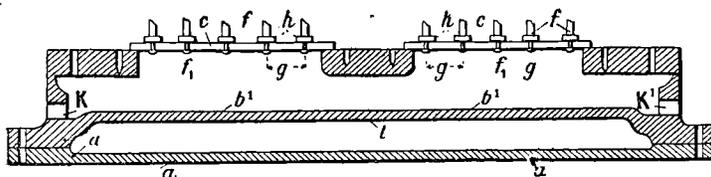


Fig. 75. — Coupe longitudinale de l'ozoneur Tindal (Modèle 1898).

L'autre pôle de décharge est formé d'un certain nombre de disques en métal demi-circulaires, fixés en ligne au couvercle en verre, et placés concentriquement dans l'intérieur de l'auge.

L'écartement des deux pôles est parfaitement égal, et la couche d'émail intercalé dans le circuit de haute tension suffit généralement comme résistance; de plus, cette couche d'émail permet de faire disparaître les petites inégalités que présente le métal fer ou fonte employé dans la fabrication de la gouttière.

Nous représentons (fig. 75) une coupe longitudinale et (fig. 76), une coupe transversale de l'extrémité de cet ozoneur.

Le pôle formé par l'auge demi-cylindrique *b* recouverte de la couche d'émail est disposé dans l'enveloppe *a*.

Le couvercle en verre *c* ferme le haut de l'auge, et est maintenu par des petites bandes de tôle élastique coudées *d* serrées par les écrous *e*.

Des disques métalliques semi-circulaires *g* sont fixés dans les têtes fendues *f*, des vis *f* qui traversent les couvercles en verre, et des écrous *h* maintiennent en position les vis et les disques métalliques.

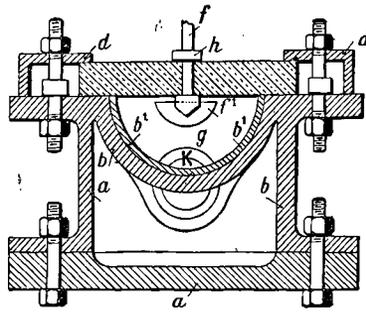


Fig. 76. — Coupe transversale de l'extrémité de l'ozoneur Tindal (Modèle 1898).

On raccorde le courant à haute tension, d'une part, directement sur les vis *f* avec intercalation, s'il y a lieu, de résistances liquides, d'autre part, directement sur la boîte *a*.

Le gaz à ozoniser entre par l'ouverture *K* dans le conduit ou auge *b*, subit l'influence des décharges obscures ou effluves produits entre *g* et *b*, et sort par l'ouverture *K*.

Ozoneur Armstrong. — Cet ozoneur se compose d'une caisse hermétiquement close, comprenant trois compartiments formés par deux cloisons verticales, le compartiment central étant seulement plus grand que les autres.

De nombreux tubes de verre dans chacun desquels se trouve un conducteur, sont placés horizontalement dans le compartiment central.

Les conducteurs sont divisés en deux séries, la première série comprend ceux qui sont soudés à une plaque métallique.

Cette plaque est fixée le long d'une cloison et communique avec un générateur de courant à haut potentiel.

Les tubes à conducteurs de polarités opposées sont alternés.

On ferme les extrémités des différents tubes de verre avec du mastic isolant, et on recouvre aussi de ce mastic les plaques métalliques destinées à relier les électrodes de même polarité pour soustraire ces pièces métalliques à l'action oxydante de l'ozone.

L'air ou l'oxygène pénètre dans un des compartiments latéraux, traverse la cloison par des ouvertures qui y sont ménagées, et après avoir passé par le compartiment central où il subit l'ozonisation, entre dans le troisième compartiment d'où il est aspiré.

Ozoneurs Siemens et Halske. — L'ozoneur industriel construit tout d'abord par Siemens et Halske (fig. 77) se compose d'un tube métallique GG, situé à l'intérieur de l'ozoneur, servant de support et d'armature intérieure.

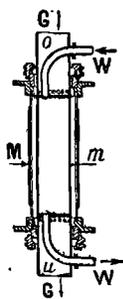


Fig. 77. — Ozoneur Siemens et Halske.

Ce tube est verni spécialement afin qu'il résiste à l'action oxydante de l'ozone.

Un second tube M en verre plus large, concentrique au premier et doublé d'aluminium sert de diélectrique.

Dans l'armature intérieure métallique GG circule de l'eau amenée par le tube W, suivant le dispositif indiqué par la figure 77, pour le refroidissement de l'appareil, et finalement cette eau s'échappe par le tube W'.

L'air à ozoniser entre en O, pénètre par une série de trous dans l'espace annulaire compris entre le cylindre extérieur diélectrique M et l'armature métallique intérieure GG, subit la décharge électrique et sort ozonisé par les trous inférieurs suivant u.

En disposant ces tubes ozoneurs en batterie, on obtient des productions industrielles d'ozone.

Siemens et Halske emploient actuellement dans leurs appli-

cations un ozoneur nouveau type pour la production industrielle de l'ozone.

Ces appareils sont utilisés dans les usines de stérilisation des eaux de Wiesbaden-Schierstein, et de Paderborn.

Ces ozoneurs appartiennent au type des appareils tubulaires métalliques ; ils sont formés de caisses de fonte, au centre desquelles se trouvent les tubes ozoneurs refroidis par un courant d'eau pendant le fonctionnement.

Par la figure 78 schématisé, on peut se rendre compte de la construction de cet ozoneur.

La caisse en fonte est divisée en trois compartiments :

1° Un caisson supérieur A distributeur d'air, dans lequel pénètre l'air à ozoniser par le conduit S.

2° Un caisson ozoneur P placé dans la partie close médiane, et où se trouvent her-

métiquement les tubes de décharge, au nombre de 8, composés d'armatures centrales métalliques *a* disposées concentriquement dans des tubes en verre.

3° Un caisson inférieur O collecteur d'air ozoné qui sort par le conduit S' de distribution.

Dans cet ozoneur, l'air à ozoner entre par le conduit S dans le caisson supérieur A, pénètre dans l'espace annulaire D, compris entre les armatures centrales *a* métalliques et les cylindres de verre où il subit l'action de la décharge électrique.

Pendant cette action, de l'eau froide entre dans le caisson médiane P par le conduit *p* sort par le tuyau *p'* après avoir refroidi l'ozoneur.

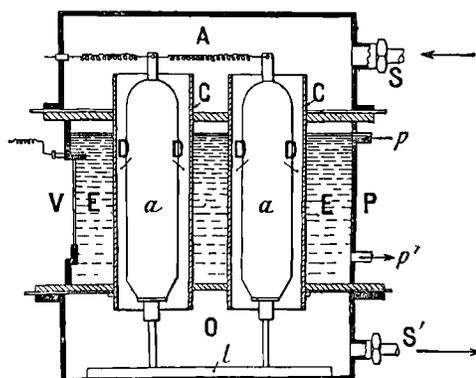


Fig. 78. — Schéma de l'ozoneur Siemens et Halske (Nouveau modèle).

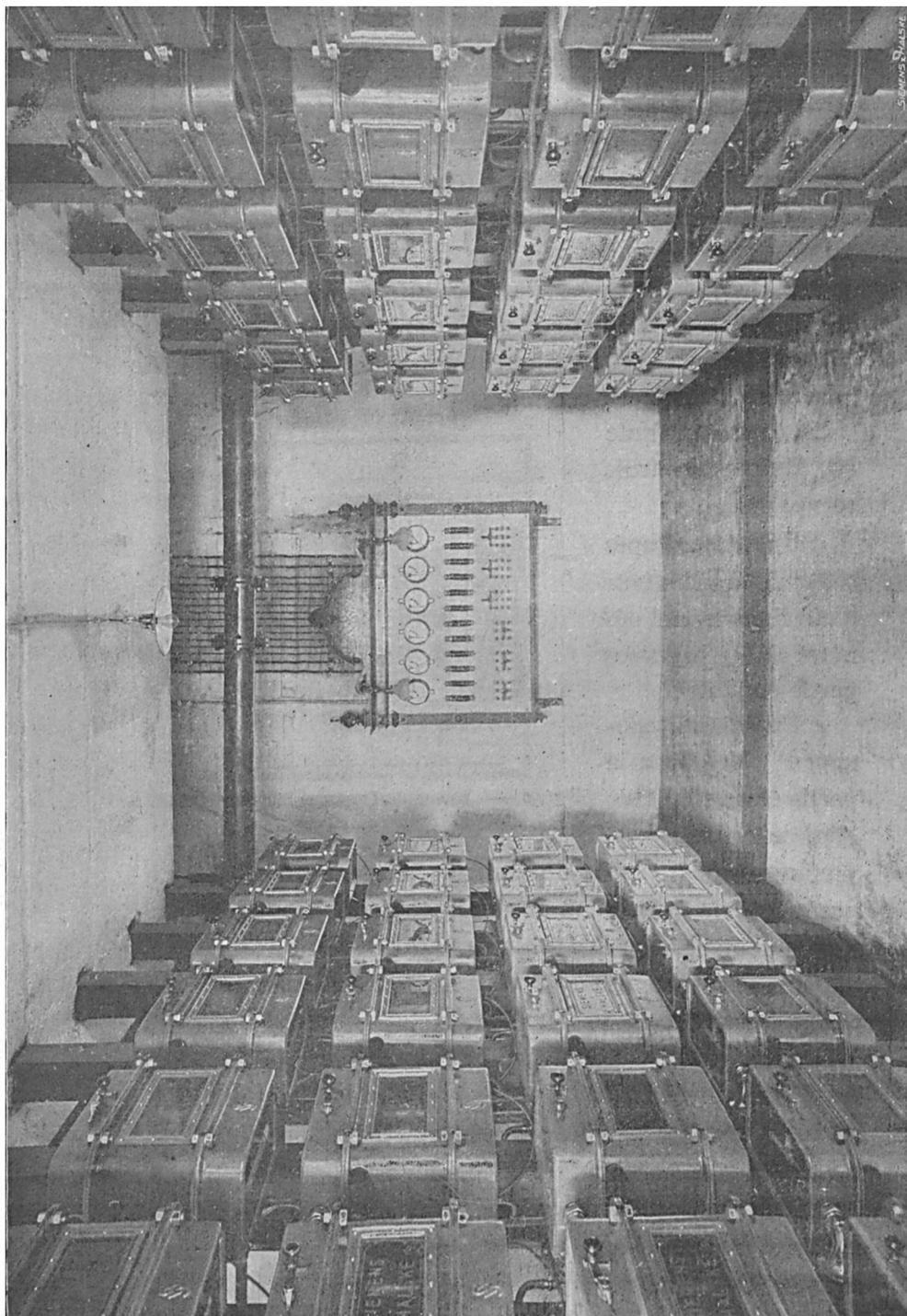


Fig. 79. — Groupe d'ozoneurs, nouveau modèle Siemens et Halske de l'usine de stérilisation des eaux de Wiesbaden Schierstein.

Quant à l'air ozoné, il pénètre dans le caisson inférieur *O* collecteur d'ozone, puis il sort par le tube *S'* qui le conduit aux appareils ayant à l'utiliser.

Les armatures centrales *a* reposent sur une lame isolante *I* sur le fond du caisson inférieur *o*, elles communiquent avec un des pôles du transformateur par un fil conducteur en isolement avec le caisson *A* supérieur qu'il traverse et qui aboutit à la partie supérieure de ces armatures.

L'autre pôle du transformateur, d'une part, est relié à la terre, et les cylindres de verre *C* sont reliés, d'autre part, à la terre par le caisson médian *P* dans lequel circule l'eau de réfrigération.

Par cette disposition, un des pôles du transformateur étant relié à la terre, et l'autre pôle amenant le courant par un conducteur isolé aux armatures centrales, on peut toucher aux ozoneurs sans danger, ce qui assure la sécurité du personnel.

Des regards en verre *V* situés sur l'une des faces du caisson en fonte *A* des ozoneurs, et la partie supérieure de ce caisson étant également en verre, permettent en rentrant dans la salle des ozoneurs qu'on a soin de tenir constamment obscure, de se rendre compte immédiatement de la bonne marche des appareils producteurs d'ozone par la lumière bleue et intense que l'on doit trouver pour chacun d'eux.

Ces ozoneurs peuvent être groupés ensemble suivant la quantité d'ozone à produire, la figure 79 représente une batterie de ce type d'ozoneur décrit précédemment et donnant la disposition utilisée à l'usine de stérilisation de Viesbaden-Schierstein, où les ozoneurs en batterie sont divisés en trois groupes indépendants.

Ozoneur Dam Martini. — L'ozoneur Dam Martini est constitué par des conduits *a* (fig. 80) en verre placés l'un à côté de l'autre, de forme prismatique, qui renferment d'autres conduits *b* semblables.

Des tapis métalliques confectionnés avec des toiles métalliques dans les mailles desquelles on insère des petits fils perpendiculairement au plan des toiles, sont utilisés pour séparer les conduits extérieurs les uns des autres.

Dans l'espace *c*, compris entre les deux conduits, on dispose aussi des toiles métalliques avec fils, comme les précédents, pour les séparer et les maintenir.

En disposant perpendiculairement dans 4 âmes métalliques des fils de largeur variable, on obtient des pièces appelées hérissons qu'on enfonce dans l'intérieur *d* des conduits *b*.

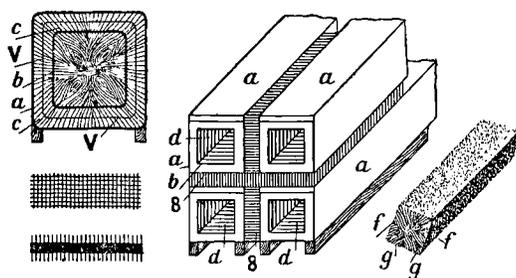


Fig. 80. — Ozonur Dam Martini et ses pièces constitutives.

Les tapis métalliques internes *V* sont reliés au pôle d'une machine électrique à haute tension, et à l'autre pôle on fait communiquer les tapis métalliques externes ainsi que les pièces métalliques dites hérissons.

Deux caisses fermées sont placées aux extrémités des conduits, l'une renferme un aspirateur destiné à faire passer l'air par aspiration à travers les fils métalliques des électrodes, qui après ozonisation est chassé par une ouverture ménagée dans cette caisse.

L'air à ozoner passe par une ouverture située sur une deuxième caisse placée à l'autre extrémité du conduit et traverse une couche d'ouate destinée à retenir les poussières avant qu'il subisse l'ozonisation.

Par l'emploi des tapis et des pièces, hérissons métalliques, on obtient une grande surface de contact entre le diélectrique et les électrodes.

Ozoneurs Yarnold Modèles 1899 et 1901. — Yarnold a construit, en 1899, un ozoneur (fig. 81), composé d'une série de cylindres diélectriques *a*, séparés les uns des autres par des canaux destinés à la circulation de l'oxygène ou de l'air à ozoner, et maintenus dans leur écartement par une substance isolante *g*.

Les électrodes *c* et *d* sont reliées respectivement aux bornes *e* et *f* d'une source électrique de courant à haut potentiel.

Dans son modèle plus récent (fig. 82), Yarnold a combiné une série d'électrodes et de diélectriques intercalés; les électrodes sont creuses afin de recevoir un courant d'eau pour constituer un réfrigérant.

Dans le dessin représentatif (fig. 82) de cet ozoneur, les électrodes sont figurées en *a* et en *b*, et des cylindres diélectriques intercalés, tels qu'un mélange de mica et de gomme-laque, forment des canaux *c* séparés par des pièces *d* d'écartement entre chacune des deux électrodes adjacentes et creuses.

Le gaz circule dans les canaux *e*; les connexions des conducteurs électriques sont indiquées en *f*.

Les électrodes négatives *a* sont reliées respectivement à un réservoir d'eau *a*² par les tuyaux *a*¹, cette eau après circulation dans les électrodes sort par le tuyau *a*³ et se déverse dans un récipient *a*⁴.

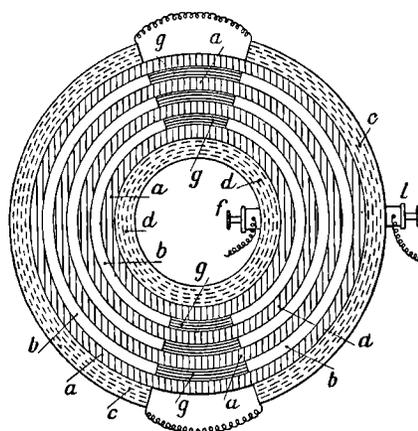


Fig. 81. — Ozoneur Yarnold (Modèle 1899).

De même, les électrodes positives b reçoivent l'eau du réservoir b^2 qui, après circulation, se déverse dans le réservoir b^1 .

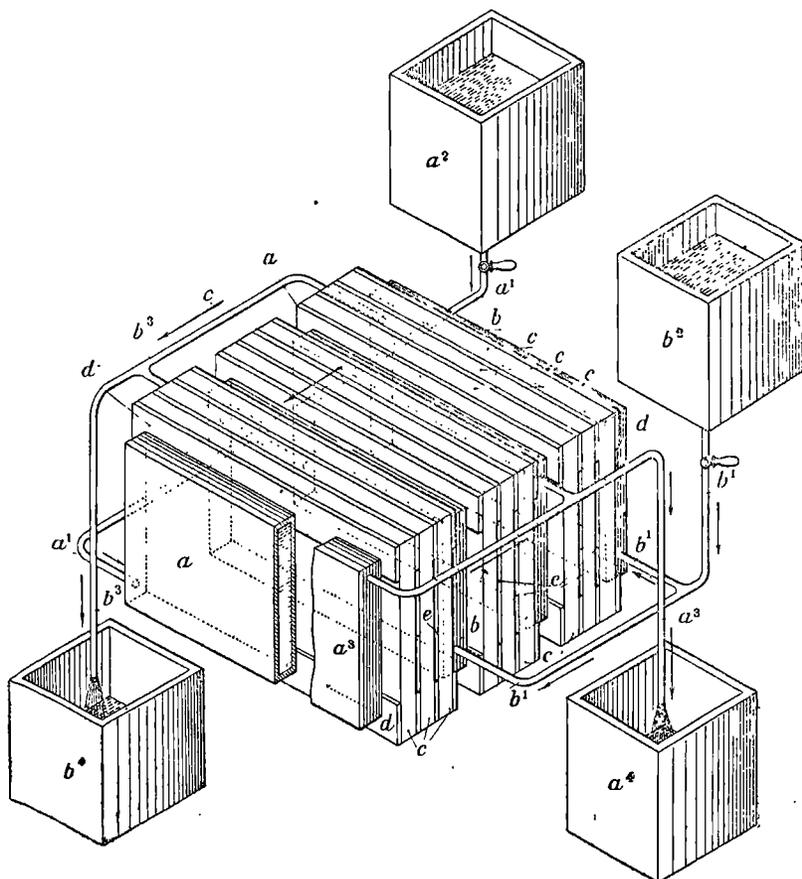


Fig. 82. — Ozonateur Yarnold (Modèle 1901).

dⁿ) Ozonateur à lames liquides

Ozonateur Siemens et Halske. — Dans cet ozonateur, Siemens et Halske ont modifié le premier tube Siemens, modèle 1857, en faisant usage de lames liquides, d'une façon ana-

logue au dispositif employé dans l'appareil à effluves de Berthélot, où les armatures métalliques sont remplacées par un liquide conducteur.

Dans l'ozoneur Siemens et Halske (fig. 83) à lames liquides, l'air entre par un tube A dans l'espace annulaire compris entre deux tubes concentriques tT où il s'ozonise sous l'influence de la décharge obscure produite.

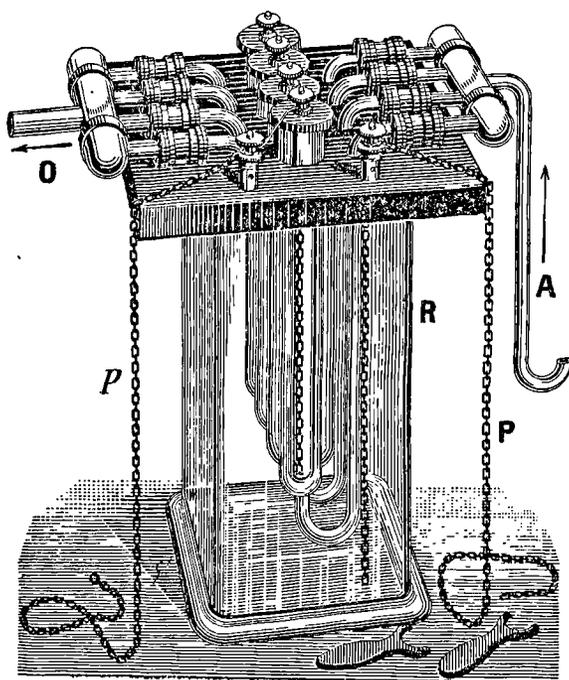


Fig. 83. — Ozoneur Siemens et Halske à lames liquides à 4 tubes.

Le tube intérieur *t* est rempli d'eau acidulée, le courant est amené par une chaîne de platine *p* qui sert d'électrode et plonge dans l'eau acidulée.

Un récipient *R*, contenant également de l'eau acidulée, renferme tous les tubes ozoneurs et sert à leur refroidissement.

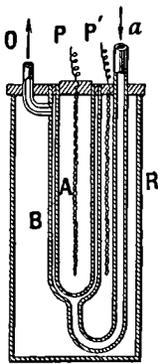


Fig. 84. — Ozoneur
à un seul tube
Siemens et Halske
(Modèle (1891).

Dans cette eau acidulée plonge une autre électrode en chaîne de platine P qui conduit le courant.

Nous donnons (fig. 84) une coupe d'un ozoneur Siemens et Halske à un seul tube.

L'air ou oxygène à ozoniser entre par a et sort après avoir subi l'action de l'effluve par o sous forme d'ozone.

Le courant est amené par les deux électrodes P et P', l'électrode P plonge dans l'eau acidulée contenue dans le tube en verre A et l'électrode P' communique avec l'eau acidulée du récipient R.

é') Ozoneurs industriels à tubes à vide

Les principes qui régissent la formation de l'ozone en utilisant les tubes à vide ont été examinés précédemment au sujet des petits générateurs d'ozone relatifs à cette catégorie particulière.

Ces types ont fait l'objet de descriptions spéciales, mais il convient de remarquer qu'en combinant convenablement ces différents types de tubes à vide, on peut obtenir des productions industrielles d'ozone.

Dans son ozoneur industriel de cette catégorie, Andréoli plaçait symétriquement ses tubes à vides à électrodes centrales les uns sur les autres dans une cuve en matière isolante.

Tous les tubes à vide étant en contact par leur armature métallique extérieure, on constate que l'effluve se produit, et l'air qui est envoyé dans l'ozoneur au moyen d'une pompe se transforme en ozone refoulé ensuite pour servir aux emplois divers.

Dans un ozoneur semblable, les ozoneurs élémentaires ne chauffant pas, l'ozoneur total ou industriel ne chauffe pas non plus.

La production d'ozone est augmentée suivant les besoins par l'augmentation du nombre de tubes à vide, et il ne s'agit pour le bon fonctionnement que de donner à la dynamo et au transformateur de très haute tension la puissance réclamée.

Le D^r Oudin a fait varier le nombre de ses tubes à vide suivant les dispositifs indiqués à propos de l'étude de ses ozoneurs pour petites applications et usages médicaux, afin d'augmenter le rendement total de l'ozoneur ; l'emploi de ces dispositifs a fourni de bons résultats.

Dans le même ordre d'idée, Gaiffe, pour produire de grandes quantités d'ozone a disposé également son système suivant une batterie

d'éléments d'ozoneurs, ainsi que le représente la figure 85.

Chaque élément est constitué par une capacité en verre *h*, de forme plate, à l'intérieur de laquelle le vide a été fait.

Tous les éléments impairs sont reliés à l'un des pôles de la source d'électricité, et les éléments pairs communiquent avec l'autre pôle.

Les effluves qui ozonisent l'air circulant dans l'appareil industriel se produisent entre les parois des divers éléments.

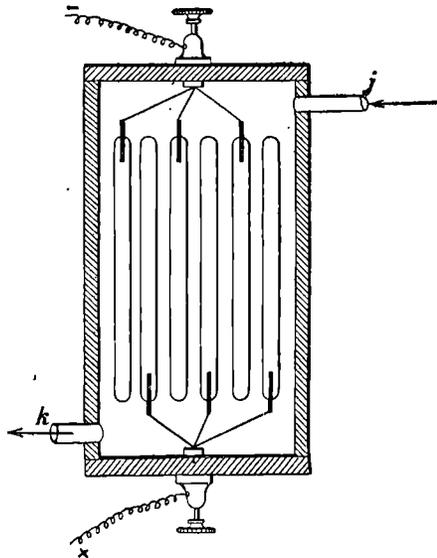


Fig. 85 — Ozoneur Gaiffe à tubes à vide.

Une boîte *i*, munie d'une tubulure *j*, pour l'entrée de l'air à ozoniser, et d'une autre tubulure *k* pour l'air transformé en ozone ou plutôt ayant subi l'action de l'effluve, renferme la batterie d'éléments ozoneurs.

2° Ozoneurs rotatifs à diélectriques

Afin d'utiliser directement les courants de basse fréquence

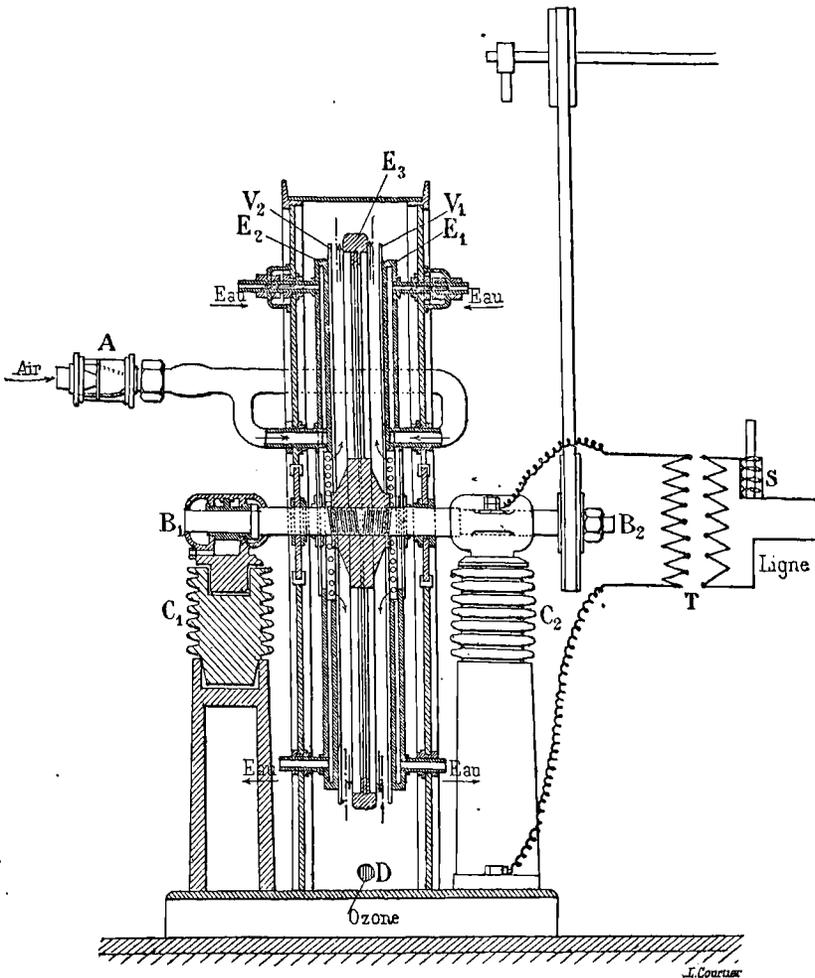


Fig. 86. — Ozoneur rotatif à diélectriques à plateaux circulaires pour courants de basse fréquence.

fournis par les secteurs, Otto a construit en dehors des ozoneurs rotatifs sans diélectriques qui seront étudiés plus loin, certains types d'ozoneurs rotatifs à diélectriques.

Les causes de rupture du verre dans les générateurs d'ozone en général ont fait l'objet d'une attention particulière de la part de son auteur qui a cherché à les diminuer le plus possible.

Ces ozoneurs rotatifs à diélectriques se construisent soit à plateaux circulaires parallèles, soit à cylindres concentriques. Nous allons étudier chacun de ces types.

L'ozoneur rotatif à diélectriques à plateaux circulaires (fig. 86), appareil utilisant directement les basses fréquences, est refroidi par un courant d'eau.

Une électrode centrale E_3 , formée par un disque métallique est montée sur un axe B_1B_2 supporté par deux blocs isolants C_1C_2 .

Cette électrode est animée d'un mouvement de rotation entre deux lames diélectriques V_1V_2 recouvrant les deux caissons E_1E_2 dans lesquels circule l'eau de refroidissement.

L'ozoneur est actionné par un transformateur T ; une bobine de self-induction sert au réglage des effluves.

Un conduit A amène l'air à ozoner dans l'ozoneur qui sort par l'ouverture D , après s'être transformé en ozone.

L'autre type d'ozoneur ou ozoneur rotatif à diélectrique à tube de verre pour courants de basse fréquence utilise le

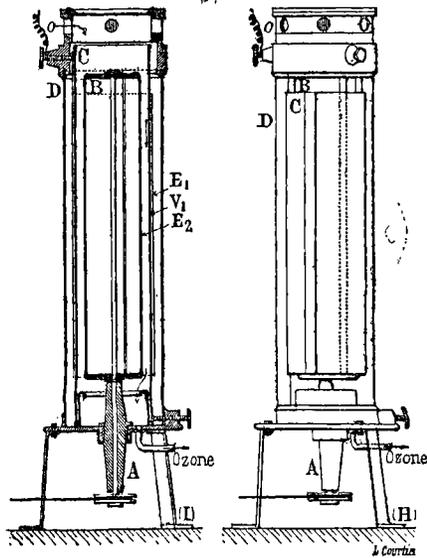


Fig. 87. — Ozoneur rotatif à diélectriques à tube de verre pour courants de basse fréquence.

dispositif B, figure 24, page 117, dispositif de construction des générateurs d'ozone.

Cet ozoneur (fig. 87) est composé d'un axe vertical A sur lequel est fixé un tube métallique B formant l'une des électrodes E_2 , et un tube de verre C, maintenu par un cylindre D, supportant une feuille d'aluminium E_1 , représente le diélectrique V_1 .

Par les orifices O, l'air à ozoner entre dans l'ozoneur pour en sortir, transformé en ozone, par une tubulure inférieure.

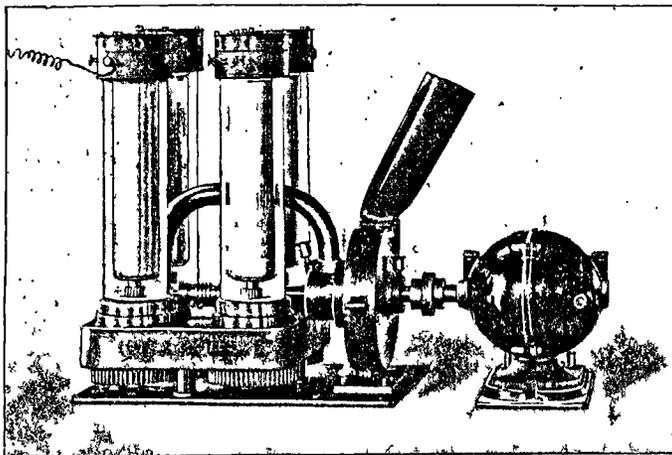


Fig. 88. — Groupe de quatre ozoneurs rotatifs à diélectriques à tubes de verre pour courants de basse fréquence.

Nous représentons, figure 88, un groupe de quatre ozoneurs rotatifs à diélectriques à tubes de verre pour courants de basse fréquence actionné par une dynamo commandant en même temps un ventilateur.

Ce groupe d'ozoneurs peut être branché directement sur le secteur, et dans ce cas, tout l'appareil ainsi que son transformateur et son rhéostat sont placés dans une caisse.

b) Ozoneurs sans diélectriques.

1° Ozoneurs fixes sans diélectriques

Ozoneurs Schneller et Wisse Modèle 1894.— L'ozoneur Schneller et Wisse a pour but :

1° de faire passer l'air ou l'oxygène à ozoniser, directement entre des surfaces de décharge, consistant : en cribles, en plaques métalliques perforées, ou en fils métalliques tendus parallèlement, ou en croix, recevant d'un courant à haute tension (de plusieurs milliers de volts), sans intercaler entre les surfaces de décharge une autre substance diélectrique susceptible de se détériorer.

2° De faire passer le courant électrique à haute tension venant d'une source de courant, par exemple d'un transformateur fermé, dans des résistances intercalées entre la source de courant et l'une des surfaces de décharge ou les deux, afin d'empêcher la formation de l'arc voltaïque et d'assurer des décharges directes obscures avec les charges de courant les plus fortes.

Dans l'ozoneur Schneller et Wisse, (fig. 89), un conducteur l part de la source, par exemple d'un transformateur fermé t , arrive à une résistance w de 1,5 mégohms et 0,01 ampères pour une tension de 15 000 volts.

De plus, par suite de la résistance due à l'écartement des surfaces de décharge, le courant qui passe est si faible que l'arc voltaïque continu ne peut plus se former entre les surfaces de décharge.

Le conducteur l^1 va de la résistance w aux surfaces de décharge $e^1 e^2$ en tôle perforée, disposées à une distance de 1 centimètre et demi environ de plaques de tôles perforées $i^1 i^2$, et placées parallèlement.

Ces plaques de tôles perforées $i^1 i^2$, sont reliées de leur côté au transformateur par le conducteur l^2 .

Dans cette disposition, il y a une seule résistance w pour la conduite l^2 .

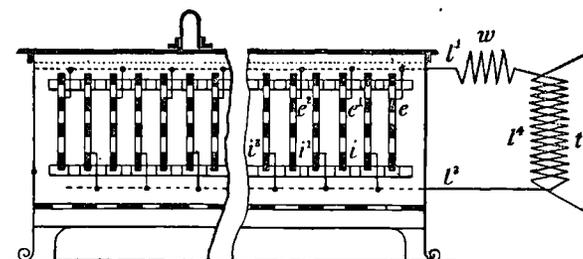


Fig. 89. — Ozonateur Schneller et Wisse (type 1894).

On peut aussi employer avec avantage des résistances séparées pour chaque surface de décharge.

Dans ce cas, (fig. 90), le conducteur l^3 part du transformateur, se divise suivant les fils $l^4 l^4 l^4 l^4$ qui vont chacun à leurs résistances respectives $w_1 w_1 w_1 w_1$.

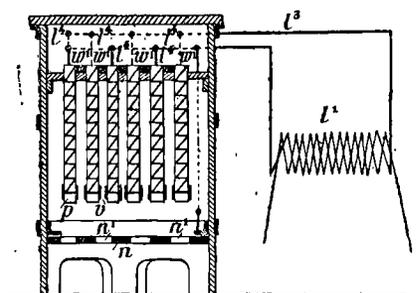


Fig. 90. — Ozonateur Schneller et Wisse (type 1894).

L'une des surfaces de décharge est formée par des chevilles conductrices $p p p p$, en contact intime avec les résistances $w_1 w_1 w_1 w_1$ aux extrémités desquelles elles se trouvent fixées.

L'autre surface de décharge est constituée par

une plaque de tôle perforée n .

L'air à ozoniser traverse la plaque perforée par ses trous n^1 , circule dans les espaces intermédiaires v qui séparent les tubes de verre placés les uns à côté des autres.

Dans l'ozonateur Schneller et Wisse, les tubes de verre servant aux résistances peuvent être remplacés par des lames de verre séparées.

Ozoneur Patin. — L'ozoneur Patin (fig. 91) se compose d'une série de prismes métalliques triangulaires $b' b''$ formant l'un des pôles ; la face des prismes correspondant à la base du triangle n'est pas fermée, et une plaque a en matière non conductrice est placée à une certaine distance des prismes.

En arrière des prismes sont situées des fentes f , percées dans la plaque a destinées à l'entrée de l'air ou oxygène ozoné qui ressort par les trous $t' t''$, en formant pour ainsi dire autant de tuyères dont les orifices s'ouvrent dans la chambre d'ozonisation.

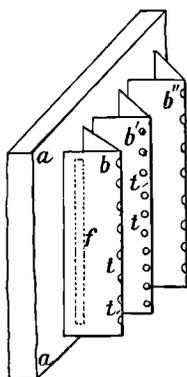


Fig. 91. — Pôle de l'ozoneur Patin.

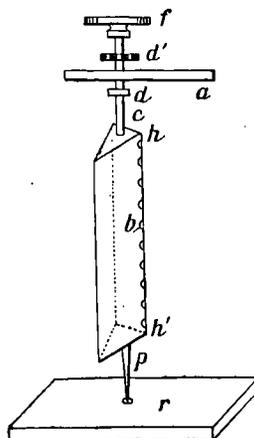


Fig. 92. — Prisme métallique de l'ozoneur Patin.

Par ce dispositif, l'air ou oxygène à ozoniser peut rentrer dans la chambre à effluves par jets très distincts, afin de créer des zones de gaz ou d'air raréfié notamment aux endroits où les effluves doivent se produire pour faciliter la formation de ces effluves, et autant qu'il est possible, de les guider dans leur direction.

Chacun des prismes métalliques b , (fig. 92), est muni d'une tige c en matière isolante telle que du verre et d'une tra-

verse isolante servant de point de suspension aux prismes qui reposent sur une barre de métal r par un point p en métal.

Des bagues $d d'$ empêchent tout déplacement des prismes en hauteur, le courant électrique est conduit par la barre de métal r .

A l'aide d'un bouton f , en verre ou autre matière isolante, on oriente l'arête $h h'$ des prismes pour augmenter ou diminuer la résistance (ou l'épaisseur) de la couche d'air entre les pôles de l'ozoneur.

Chaque prisme étant indépendant, la formation des étincelles nuisibles est supprimée, mais on peut cependant commander à la fois tous les prismes par une crémaillère agissant sur la bague dentée d de chaque prisme, afin de modifier

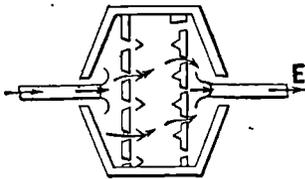


Fig. 93. — Boîte renfermant les deux pôles de l'ozoneur Patin.

d'un seul coup l'orientation de tous les prismes.

L'autre pôle est constitué d'une façon analogue à celui qui vient d'être décrit. Les deux pôles de l'ozoneur sont renfermés dans une boîte ou compartiment (fig. 93), pouvant être placé horizontalement ou verticalement, et sont respectivement reliés à une source d'électricité.

L'écartement des pôles dépend de la tension du courant employé.

Par l'une des extrémités de la boîte entre l'air qui sort ozoné par l'autre extrémité.

Si l'on veut obtenir de l'air ozoné, de concentration élevée en ozone, on peut disposer plusieurs ozoneurs à la suite l'un de l'autre et faire circuler le gaz à ozoniser dans chacun d'eux.

Pour éviter l'échauffement préjudiciable à la formation de l'ozone, on fait passer le gaz partiellement ozoné dans un

tube ou serpentin refroidi par un réfrigérant, avant de le soumettre à l'action de l'ozoneur suivant.

Ozoneur Tindal Modèle 1894. — L'ozoneur Tindal est caractérisé par l'emploi :

1° De plusieurs chambres successives de décharge, dans lesquelles les substances gazeuses passent successivement.

2° De réfrigérants disposés entre les diverses chambres de décharge destinées à refroidir les substances gazeuses qui les traversent, et qui ont été échauffées pendant leur passage dans les chambres de décharge.

3° De résistances liquides réglables à volonté, dans le but d'empêcher la formation d'arcs voltaïques et d'étincelles.

Nous représentons (fig. 89) une vue de côté en perspective de l'appareil Tindal.

Le courant à haute tension (10 000 volts et plus) part du transformateur F, se rend par le fil conducteur F¹ aux résistances s s s, constituées par des tubes en verre remplis de liquide, et reliés métalliquement par un bout au transformateur et par l'autre à l'un des pôles, en pratique à des bandes ou lames en toile métallique.

Les résistances doivent être en quantité telle qu'on puisse intercaler pour chaque lame polaire en action, au moins une colonne de liquide entre le transformateur et la lame.

Le courant traverse la colonne liquide et se rend au pôle constitué par plusieurs bandes de lame g en toile métallique dorée.

Ces bandes sont disposées les unes à côté des autres, isolées entre elles, et fixées à une traverse q qui les relie.

En dehors des pôles g de même nom des chambres de décharge successives, les pôles de nom contraire sont formés par des plaques métalliques m perforées placées en face des bandes en toile métallique g aux deux extrémités de celles-

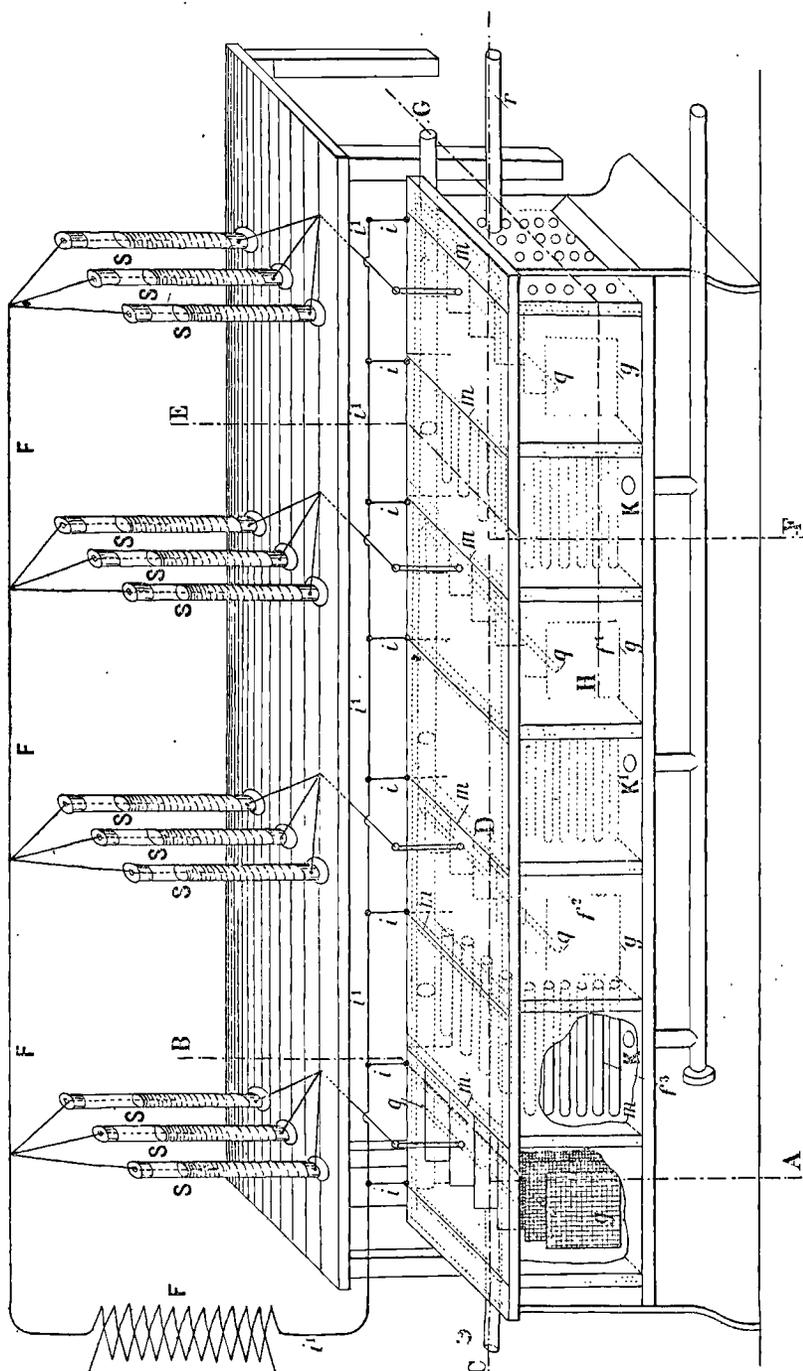


Fig. 94. — Vue en perspective de l'ozonateur Tindal (Modèle 1894).

ci, et reliées en dérivation au transformateur par les fils i et i' .

Ces plaques métalliques ferment, d'une part, la chambre de décharge, et d'autre part, les chambres de réfrigération K.

Le gaz à ozoniser conduit par le tuyau r , et divisé par les trous de la plaque polaire m , est amené dans la première chambre f de décharge ou à effluves.

Après avoir subi cette action, les gaz arrivent à l'autre plaque polaire perforée m , la traversent, puis, passent dans la chambre de réfrigération k placée entre la première et la seconde chambre à effluves.

La chambre de réfrigération est refroidie par une circulation d'eau, les produits gazeux qui ont été échauffés et la traversent sont soumis ainsi à son refroidissement.

A sa sortie, le mélange gazeux ozone et oxygène traverse la plaque polaire m , arrive au second appareil de décharge f' , où il est de nouveau soumis à l'action des effluves, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ait atteint dans la chambre à effluves. f^s le degré de concentration voulu.

Ozoneurs de Frise Modèles 1903 et 1904. — Deux ozoneurs sans diélectriques ont été construits en 1903 et en 1904.

Le type 1903 (fig. 95 et 96) qui fonctionne actuellement dans l'usine de démonstration de stérilisation des eaux par l'ozone, à Saint-Maur, se compose d'une auge métallique demi-cylindrique, munie d'une enveloppe dans laquelle circule la matière réfrigérante.

Un couvercle en verre porte suspendu à des distances régulières des demi-disques métalliques garnis de pointes à leur circonférence tournée vers le fond de l'auge.

L'une des électrodes de l'ozoneur est formée par le fond de l'auge, et l'autre électrode est constituée par les deux disques métalliques qu'on relie aux bornes d'un transformateur.

Des couvercles portant les conduits d'arrivée et de sortie d'air ozoné ferment les deux extrémités de l'auge.

Pendant son fonctionnement, les effluves jaillissent entre l'espace annulaire compris entre l'auge et chaque demi-disque métallique; l'air traversant ces effluves s'ozonise et se refroidit au contact d'auge spéciale intermédiaire.

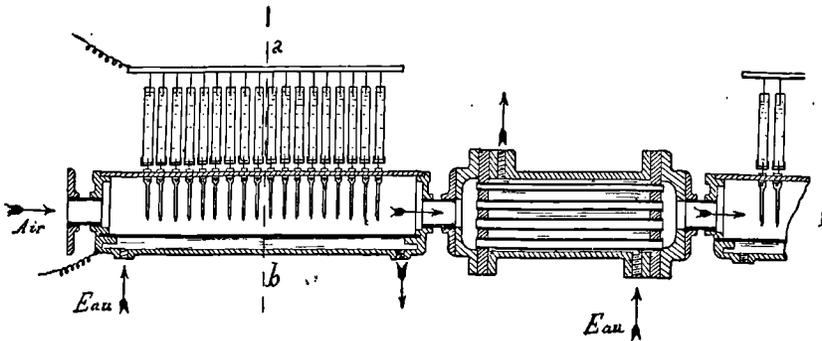


Fig. 95. — Coupe longitudinale de l'ozoneur de Frise.

Ce refroidissement se produit périodiquement au moyen de condenseurs par surface intercalés dans les groupes d'auges spéciales, et dans lesquels circule l'eau de réfrigération.

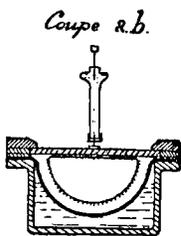


Fig. 96. Coupe transversale de l'ozoneur de Frise.

Cet ozoneur produit son maximum d'ozone par heure avec un courant à haute fréquence et à des tensions supérieures à 40 000 volts allant jusqu'à 100 000 volts.

Le courant est amené à chaque électrode métallique en demi-lune à travers une résistance formée d'un tube vertical en verre fermé au fond, et rempli d'un liquide convenable.

Dans le liquide formant résistance plonge à sa partie supérieure un fil de platine qui transmet le courant; un autre fil de platine recevant le courant est baigné par le liquide et est soudé dans le fond du tube.

Par cette colonne liquide, on a un régulateur destiné à empêcher la formation d'arcs à des tensions auxquelles ils tendent à s'établir entre des pôles métalliques non munis de résistance ou de diélectriques.

La circulation de l'air ozoné est établie par un compresseur d'air.

Dans son ozoneur sans diélectriques, modèle 1904, M. de Frise a cherché à remédier à deux causes préjudiciables au rendement en ozone.

Ces deux causes consistent d'abord dans la dissociation de l'ozone formé sous l'influence des effluves mêmes, et ensuite dans l'efficacité et la nature différente de l'émission des effluves par des pointes et lames tranchantes, soit qu'elle s'effectue pour ainsi dire librement, voisinant avec un champ électrique au potentiel 0, ou bien qu'elle soit influencée par un champ électrique à haut potentiel.

Dans l'ozoneur actuel, le gaz soumis à l'action de la décharge lente est recueilli par fraction, soit après son passage à travers les effluves émis par la surface la plus petite, c'est-à-dire par le tranchant d'une lame métallique ou pointe, soit après son passage à travers quelques faisceaux seulement, afin d'augmenter la concentration d'ozone si on le désire.

Les éléments formant la même électrode sont disposés de telle façon que la condensation électrique soit réduite le plus possible.

L'ozoneur sans diélectriques, en forme de colonne verticale, est constitué par un bâti en marbre ou autre matière isolante dans lequel sont fixés deux montants portant respectivement deux séries d'éléments formant les électrodes.

L'une des électrodes consiste en un large tube circulaire fortement aplati, légèrement bombé afin de resserrer le faisceau d'effluves et d'augmenter son efficacité ; la première série d'éléments est ainsi composée.

Un cercle en lame métallique forme la deuxième série d'éléments.

Sur les montants respectifs de l'ozoneur sont fixés les éléments de la première série et de la seconde série, de telle sorte que chaque élément d'une série se trouve entre deux éléments de l'autre série et à une distance rigoureusement égale.

On introduit un large tube d'aspiration qu'on visse dans le bâti et qui porte sur son pourtour des séries de faibles ouvertures appropriées.

L'appareil ainsi monté est ensuite recouvert d'un couvercle en verre portant trois ouvertures circulaires, une au centre pour le passage du tube d'aspiration, et deux autres de chaque côté pour les deux montants de l'appareil.

En reliant l'un des montants de l'ozoneur à un pôle d'un transformateur à haute tension et l'autre montant communiquant à la terre, on provoque l'émission d'effluves entre les électrodes en forme de lames de couteaux et les électrodes contraires légèrement bombées.

Le tube central d'aspiration étant fixé dans le bâti, de manière que les séries de trous qu'il porte soient placées en regard des effluves, l'air aspiré est alors partagé d'une manière uniforme entre tous les effluves.

Il convient de noter qu'à l'endroit où les éléments de la première série sont fixés sur leur montant, ils sont divisés en deux par une cloison intérieure, et deux raccords placés des deux côtés sont destinés à l'arrivée et à la sortie du liquide réfrigérant.

En reliant convenablement ces raccords entre eux, on peut faire circuler le fluide réfrigérant d'un élément à l'autre pour obtenir le refroidissement de l'ozoneur en fonction.

2° Ozoneurs rotatifs sans diélectriques

Dans l'élaboration des ozoneurs rotatifs sans diélectriques, Otto a eu pour but de supprimer les diélectriques qui présentent une certaine fragilité et aussi des causes de ruptures.

La caractéristique de ces appareils réside dans les électrodes, dont la moitié au moins sont mobiles, et dans la décharge électrique qui jaillit directement dans le gaz à ozoniser entre les parties métalliques portées à des potentiels différents sans qu'un diélectrique quelconque soit en interposition entre ces dernières.

Si l'on fait communiquer avec les deux pôles d'une source électrique à haut potentiel deux éléments à une distance telle que l'effluve ne jaillisse pas, en les rapprochant suffisamment la décharge aura lieu, puis, en les éloignant graduellement il arrivera un moment où la décharge s'éteindra, et l'arc qui aurait pu se former par accident pendant la production de l'effluve sera coupé.

Pour réaliser ces phénomènes, on peut prendre deux cercles conducteurs dans lesquels on découpe une série de secteurs parallèles ou inclinés légèrement comme les ailettes d'une hélice ; on a dans ce cas un véritable ventilateur.

Les deux cercles communiquent avec les pôles d'un transformateur à haute tension, leurs centres sont sur le même axe, et leurs surfaces vis à vis l'une de l'autre sont hérissées de pointes ou de biseaux tranchants.

Un de ces cercles est fixe, et si l'on donne à l'autre un mouvement de rotation, chaque fois que les secteurs pleins se trouveront en regard une décharge jaillira, et dès qu'ils s'éloigneront la décharge s'éteindra.

Une semblable disposition constituera l'ozoneur rotatif sans diélectriques à électrodes mobiles.

Deux types ont été créés, l'un horizontal et l'autre vertical qui feront l'objet d'une description postérieure.

En dehors de ces ozoneurs, présentés à la Société des Ingénieurs Civils de France, dont nous faisons partie comme Membre, des ozoneurs rotatifs à amorçeurs ou interrupteurs d'effluves qui reposent sur le même principe que les précédents, mais en différent cependant, ont été construits.

Pour produire les amorçages et les interruptions graduels et successifs de l'effluve entre les divers points en regard des électrodes de l'ozoneur, des disques séparateurs mobiles sont placés entre des électrodes fixes. Afin de permettre successivement à l'effluve de jaillir ou d'empêcher son jaillissement, les disques mobiles sont fractionnés en sections.

Si par exemple les électrodes de noms contraires sont éloignées de telle façon que l'effluve ne puisse jaillir entre elles, il suffira d'interposer un disque conducteur d'épaisseur convenable pour que l'effluve jaillisse.

Le disque conducteur étant travaillé de façon qu'il présente alternativement des secteurs pleins et évidés, on obtiendra les amorçages et interruptions graduels et successifs en rendant simplement mobile le disque conducteur par un mouvement de rotation.

Les dispositions d'appareils semblables constituent les ozoneurs rotatifs à amorçeurs ou interrupteurs d'effluves.

Les ozoneurs rotatifs sont construits entièrement en métal, et variables quant à leurs dimensions suivant la puissance à obtenir.

α) Ozoneurs Rotatifs à Électrodes Mobiles sans diélectriques.

Ozoneur rotatif horizontal. — L'ozoneur rotatif horizontal (fig. 57), à électrodes mobiles sans diélectriques se compose tout d'abord d'une cuve *a* en fonte fixée sur un

bâti *o* alaisée intérieurement et évidée suivant deux génératrices à sa partie inférieure.

Un arbre rigide *cc* porte à l'une des extrémités une poulie isolante que commande une courroie *d*, et à l'intérieur de la cuve un grand nombre de disques en tôle d'acier à bords tranchants.

Ces disques portent un évidement et sont légèrement décalés l'un par rapport à l'autre pour former une large rainure hélicoïdale, afin d'éviter les à-coups dans la marche de l'ozoneur.

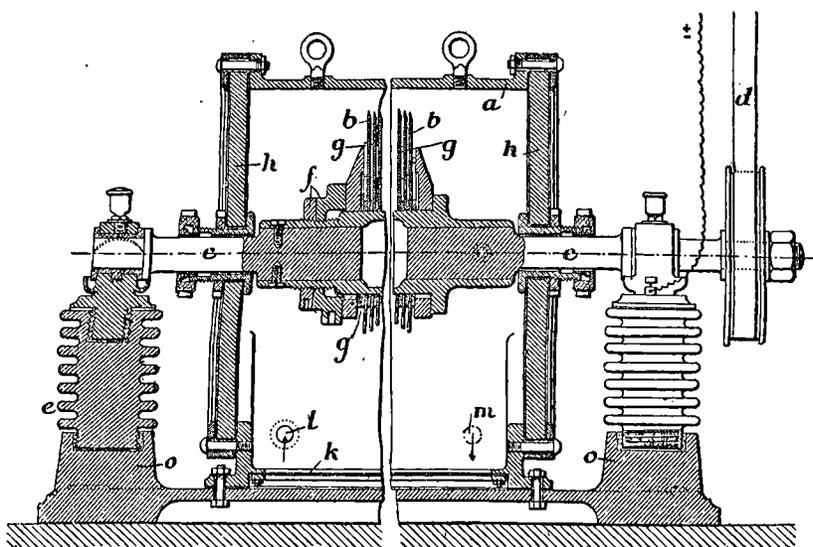


Fig. 97. — Coupe de l'ozoneur rotatif horizontal sans diélectriques.

Des rondelles *g*, en fonte maintiennent légèrement écartés les disques, et le tout est serré par des écrous *f*.

Deux paliers placés sur deux blocs isolants *e* supportent l'arbre *c*, un des fils du transformateur à haute tension aboutit à l'un des paliers par une borne ; l'autre fil est relié à la terre ainsi que le support de l'ozoneur.

Afin de suivre la marche de l'appareil, la cuve *a* est munie de deux glaces *h*, et sa partie inférieure est fermée par un joint isolant *k*.

Entre la périphérie des disques et la surface interne du cylindre en fonte, l'équidistance est absolue, généralement elle est de 30 millimètres avec des disques en tôle de 1^{mm},5 d'épaisseur à biseau bilatéral.

Dans ces conditions, un courant de 25 000 volts est employé pour le fonctionnement normal.

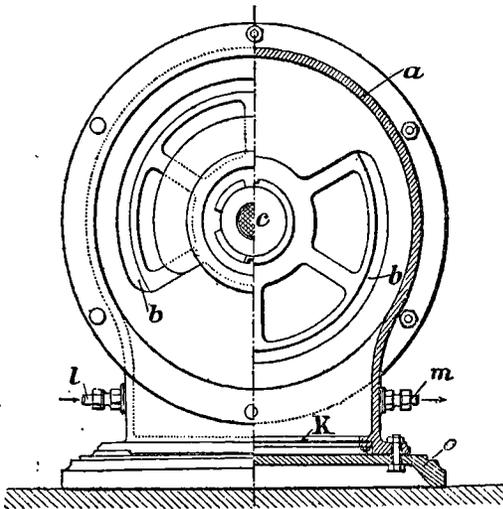


Fig. 98. — Vue en bout et coupe de l'ozonateur rotatif horizontal sans diélectriques.

Le gaz à ozoniser pénètre dans la cuve *a* (fig. 97 et fig. 98) par la tubulure *l* et sort ozonisé par la tubulure *m*.

Lorsque l'ozonateur est mis en activité par le courant électrique il jaillit des effluves puissants entre la surface interne du cylindre en fonte

et les bords des biseaux du disque.

Une inactivité est absolue pour la partie évidée du disque, et lorsqu'une étincelle éclate ou si un arc tend à se former, il se produit une rupture au moment où l'évidement du disque se trouve en regard de la partie ajourée du cylindre.

Pour tous les disques il se produit ces phénomènes, et finalement l'électrode mobile semblable à un cylindre de feu tourne; on remarque alors des lueurs violacées intenses, sillonnées par intervalles de rapides éclairs interrompus aussitôt.

Par sa rotation, l'électrode mobile effectue un brassage des gaz, l'oxygène se polymérise et se transforme en ozone sous l'influence des décharges électriques.

L'ozoneur que nous venons de décrire peut être couplé avec d'autres appareils semblables et former une batterie telle que le montre la figure 99.

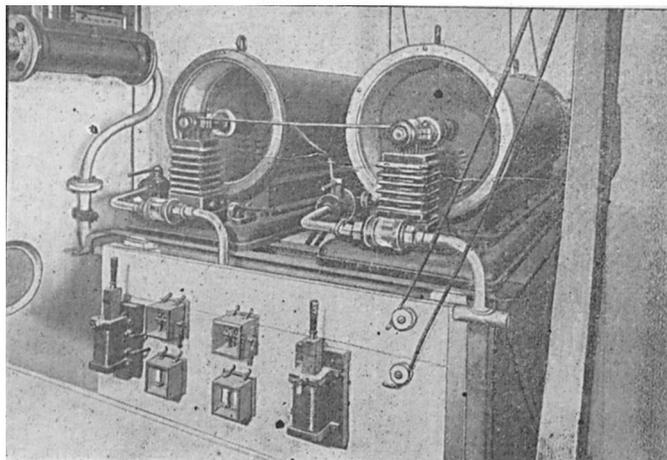


Fig. 99. — Groupe d'ozoneurs rotatifs horizontaux sans diélectriques.

L'ozoneur rotatif à électrodes mobiles peut être construit, soit sous forme horizontale, soit sous forme verticale, suivant l'emplacement dont on dispose et les opérations spéciales à exécuter.

Ozoneur rotatif vertical. — Dans sa disposition verticale (fig. 100), l'ozoneur rotatif à électrodes mobiles sans diélectriques n'est en rien modifié quant au système.

On peut employer un seul cylindre fermé latéralement par une glace formant regard, ou deux cylindres couplés dont l'un sert de fermeture à l'autre.

Une boîte en fonte supporte les cuves *ac* également en fonte, et deux crapaudines *i* isolantes servent de support aux deux électrodes mobiles qui sont animées des mouvements de rotation par des poulies isolantes *pp* respectives commandées par une courroie.

L'air ou l'oxygène à ozoniser arrivé dans l'ozoneur par l'ouverture *m* sort par une autre ouverture *n* opposée à la première et pénètre dans l'ozoneur voisin pour sortir finalement par l'ouverture *o*.

Comme pour les ozoneurs horizontaux, on peut mettre les ozoneurs rotatifs verticaux en batterie, la figure 100 montre cette disposition.

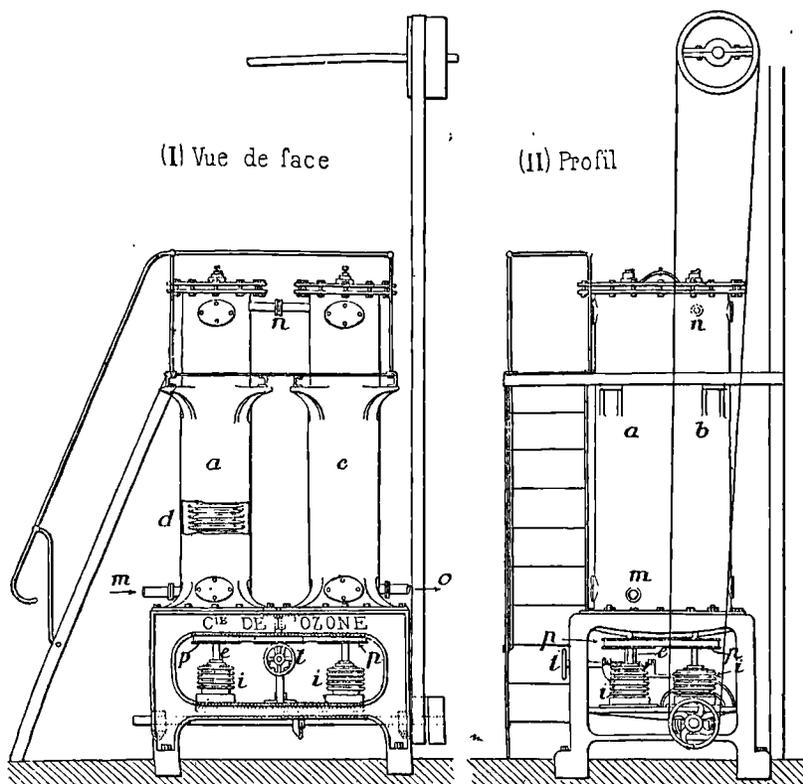


Fig. 100. — Ozoneurs rotatifs verticaux, sans diélectriques, à cylindres accouplés.

Avec un ozoneur rotatif vertical, on pourrait obtenir, suivant son auteur, 619 à 755 grammes d'ozone par jour, et on obtiendrait plus d'un kilogramme d'ozone en augmentant le débit d'air.

Or, le rendement d'un ozoneur étant variable et augmen-

tant avec le volume de l'effluve, c'est-à-dire avec le nombre d'éléments générateurs, on obtiendra par conséquent, une quantité d'ozone d'autant plus grande que la batterie sera composée d'éléments identiques d'autant plus nombreux.

β) *Ozoneurs rotatifs à amorces ou interrupteurs d'effluves sans diélectriques.*

Précédemment, dans la présentation des ozoneurs rotatifs, les principes sur lesquels reposait le fonctionnement des ozoneurs rotatifs à amorces ou interrupteurs d'effluves ont été exposés, il reste maintenant à examiner la construction de chacun de ces types.

Ozoneur rotatif à amorces d'effluves. — Cet ozoneur représenté (fig. 101, en I), se compose d'un bâti en fonte *b*

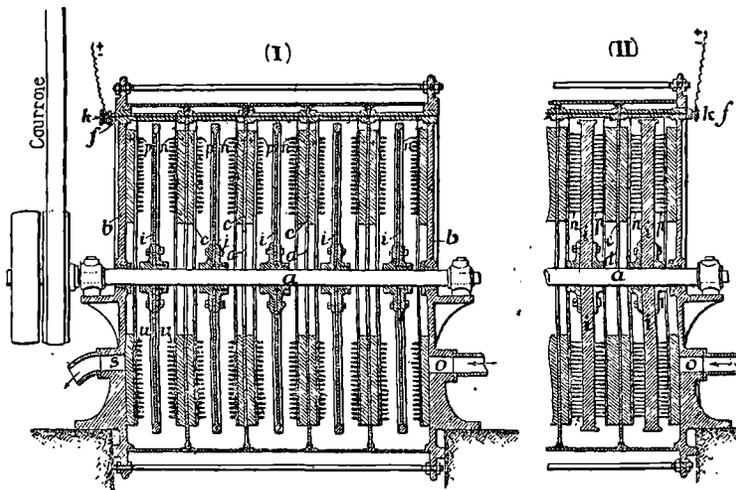


Fig. 101. — I. Ozoneur rotatif à amorces d'effluves.
II. Ozoneur rotatif à interrupteurs d'effluves.

dans l'intérieur duquel sont fixées et isolées deux séries d'électrodes *p* et *n* sur des cloisons *c* qui portent un orifice central *d* pour la circulation des gaz.

La distance est telle entre ces électrodes que l'effluve ne peut jaillir directement, des plateaux conducteurs i d'épaisseur convenable, présentant des secteurs évidés, sont montés sur un arbre a entre les électrodes.

Ces plateaux conducteurs i sont représentés (fig. 102 en III) et les secteurs évidés sont marqués en y .

Le courant est amené à l'appareil par deux conducteurs métalliques f et k entourés de manchons isolants.

Un orifice o sert à l'entrée de l'air à ozoniser qui circule dans l'appareil autour des disques séparateurs mobiles et sort ozonisé par l'ouverture s .

L'effluve jaillit entre les pointes des électrodes quand les parties pleines des plateaux conducteurs mobiles sont situées entre ces pointes, et l'effluve est interrompu par les secteurs évidés.

Ozoneur rotatif à interrupteurs d'effluves. — Si l'on considère ce qui vient d'être dit au sujet des ozoneurs rotatifs à amorçeurs d'effluves, on remarque que la réciproque s'applique à ce nouveau type d'ozoneur ou ozoneur rotatif à interrupteurs d'effluves.

En effet, si les électrodes de noms contraires sont éloignées de façon que l'effluve puisse jaillir, il suffit pour obtenir les amorçages et les interruptions graduels et successifs, de faire mouvoir un disque isolant d'épaisseur convenable, à secteurs alternativement pleins et évidés entre les électrodes fixes.

La figure 101 en II, représente ce dispositif, les électrodes fixes de noms contraires p et n sont suffisamment rapprochées pour que l'effluve jaillisse entre leurs pointes.

Dans la figure 102 en II, représentant les électrodes suivant leur mode de montage, on distingue les secteurs à pointes indiquées en p et des lames à biseau ou à dents de scie indiquées en v et en x .

Quant aux plateaux séparant les électrodes mobiles, ils sont en matière isolante et munis de secteurs ajourés.

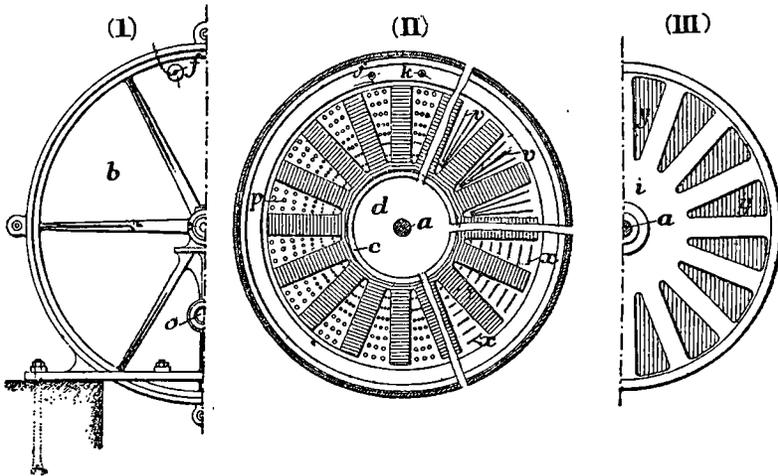


Fig. 102. — I. Vue en bout de l'ozoneur rotatif à amorces d'effluves.
 II. Mode de montage des électrodes de l'ozoneur rotatif à interrupteurs d'effluves.
 III. Plateaux mobiles de l'ozoneur rotatif à amorces d'effluves.

Dans l'ozoneur, l'air à ozoner arrive par la tubulure *o*, circule autour des disques mobiles, et sort ozoné par une autre tubulure située à l'autre extrémité de l'appareil.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'OZONE ACTIONS CHIMIQUE & MICROBIOLOGIQUE

Par son pouvoir oxydant particulièrement énergique, l'ozone devait faire l'objet de nombreuses études, recherches et applications.

Les savants ont été unanimes à estimer que l'ozone se trouvait être un agent puissant susceptible d'apporter un précieux concours à l'industrie et de contribuer au développement de ses améliorations.

Il n'est donc pas surprenant de constater que l'ozone ait été proposé dans un grand nombre de cas.

Si certaines applications ont fourni des résultats probants, efficaces et réellement industriels, d'autres n'ont donné que des résultats discutables, mais qui n'en sont pas moins un enseignement devant apporter par l'examen des faits observés, des remarques utiles et profitables aux études futures.

Il importe de les connaître, de les étudier, avant de chercher la réalisation de ces problèmes industriels.

Certainement, l'ozone est utilisé et peut être encore utilisé pratiquement dans l'industrie, mais il faut certaines conditions nécessaires pour obtenir la réussite.

Comme toutes réactions purement chimiques, celles rela-

tives à l'ozone ne se réalisent dans un sens déterminé que si l'on maintient rigoureusement certaines conditions.

La non-observance des conditions nécessaires est la cause des résultats négatifs, car il ne s'agit pas seulement de mettre en présence des corps qui doivent réagir pour obtenir le résultat cherché, il faut encore se rendre compte des phénomènes qui, dans leur intervention, contribuent à favoriser ou à être nuisibles à la réussite.

Par l'observation des faits, par un contrôle méthodique des réactions on exécutera un travail utile ; les questions de pureté, de concentration de l'ozone, de contact, de température, de volume et de la nature de la matière à traiter, de temps à employer et de recours à des véhicules appropriés ou à des substances auxiliaires, ont le plus souvent à intervenir dans la bonne conduite des opérations.

Une condition importante intervient dans tout problème industriel, c'est le côté économique, mais cependant il ne doit pas faire rejeter *a priori* l'examen et l'étude de toute question.

Le point de vue économique est extrêmement variable et sensible, puisque tout est perfectible il importe donc à l'industriel de rechercher les améliorations et les perfectionnements nécessaires pour passer dans le domaine de la pratique, conformément aux exigences particulières et multiples de son exploitation spéciale qu'il connaît.

Ce qui a arrêté pendant longtemps la diffusion de l'ozone dans l'industrie peut être attribué à plusieurs causes, mais la principale résidait dans la difficulté d'obtenir pratiquement de l'ozone ; aussi la production et l'application de ce gaz restèrent longtemps dans le domaine du Laboratoire.

Actuellement l'ozone en est sorti, et par des appareils producteurs assez puissants, comme il peut être obtenu en grande quantité d'une façon suffisamment économique, cette question de préparation du gaz oxydant, qui n'a cependant pas

dit son dernier mot, ne pourra entraver dans l'avenir le développement auquel il a droit dans ses applications.

Précédemment, les appareils et procédés producteurs d'ozone ont été passés en revue en donnant à chacun d'eux le développement qu'ils paraissaient comporter.

Il y aura maintenant à connaître les résultats obtenus par l'emploi de l'ozone dans les diverses branches industrielles et à donner certaines indications sur l'étude possible de son utilisation à d'autres ; c'est ce à quoi tendra la troisième partie de cet ouvrage.

Si certains usages de l'ozone sont connus comme des applications efficaces de l'ozone, d'autres applications souvent méconnues ont donné cependant des résultats également favorables utilisés et recherchés par certains industriels

Ces résultats obtenus dans la pratique, l'industriel, il est aisé de le comprendre, s'empresse dans son intérêt à les faire connaître le moins possible, souvent même c'est le discrédit jeté volontairement sur telle ou telle application, alors qu'il en connaît les avantages, et le découragement s'empare dans ce cas des plus fervents.

D'autres, au contraire, entreprennent l'application de l'ozone dans leur industrie sans connaître les effets de ce gaz et les conditions de son emploi ; au lieu de patientes recherches qui un jour deviennent fructueuses, ils abandonnent rapidement leur étude et contribuent à retarder l'ozone dans son développement.

Cependant, dans des usines concurrentes où l'ozone a été employé les unes ont obtenu des résultats efficaces, tandis que dans les autres l'ozone a fourni des résultats défectueux ; il y a bien eu en l'espèce des manières différentes d'opérer, et celles qui ont réussi cherchent à conserver leur méthode particulière comme le fruit de leur travail et sont alors réfractaires à toute divulgation.

Dans la troisième partie de cet ouvrage, nous allons étudier tout d'abord, dans un chapitre spécial, l'action chimique de l'ozone sur un grand nombre de corps métalloïdes, organiques et métaux, et son utilisation dans l'industrie des produits chimiques, en s'arrêtant aux différentes préparations de corps et aux emplois spéciaux auxquels l'ozone a donné lieu.

L'action de l'ozone sur l'air, sa désinfection et sa stérilisation, de même que le pouvoir microbicide et l'action de l'ozone sur l'eau, ainsi que sur les produits organiques d'origine animale et son utilisation à leur conservation, fournissent des questions importantes qui seront aussi examinées dans trois chapitres spéciaux.

Relativement à la purification, au vieillissement des alcools, des eaux-de-vie et des spiritueux, à l'amélioration, au vieillissement et à la conservation des vins, l'emploi de l'ozone sera étudié.

Dans la fabrication et la conservation du vinaigre, en brasserie, en cidrerie, en distillerie, en sucrerie, en amidonnerie, féculerie et fabrique de dextrines, des chapitres spéciaux seront réservés pour chacune de ces applications de l'ozone.

Dans le blanchiment des fibres textiles, des pâtes à papier, des tissus, de la cire, de la gomme laque, de l'ivoire, des os, des plumes et de matières diverses, l'ozone peut également être employé, aussi un chapitre spécial sera consacré à ce sujet.

Après avoir examiné l'usage de l'ozone dans le traitement des huiles et graisses, et l'obtention des savons et son application à l'oxydation des huiles siccatives, à la fabrication des vernis, des laques et des dégras, les questions de l'emploi de l'ozone dans l'industrie des matières colorantes et la préparation des parfums artificiels seront également traitées.

L'utilisation de l'ozone dans le vieillissement et le durcissement des bois, en sériculture, en photographie et les applications diverses de l'ozone termineront la troisième partie de cet ouvrage.

CHAPITRE PREMIER

ACTION CHIMIQUE DE L'OZONE ET SON UTILISATION DANS L'INDUSTRIE DES PRODUITS CHIMIQUES

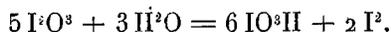
§ I. — MÉTALLOIDES ET LEURS COMPOSÉS

Action de l'ozone sur l'iode et ses composés. — Si l'on soumet de la vapeur d'iode à l'action de l'oxygène ozoné, ou de l'iode à l'influence de l'effluve électrique, on obtient des résultats analogues ; il se forme une poudre blanche ou jaunâtre, inaltérable à l'air et soluble dans l'eau, sans décomposition apparente, que l'analyse a définie, d'après M. Ogier, pour être de l'acide iodique I^2O^5 .

Dans certains cas, on obtient aussi une poudre jaune difficilement soluble dans l'eau qui serait de l'acide hypo-iodique ou peroxyde d'iode IO^3 , décrit par Millon.

Par le passage d'un courant assez rapide d'ozone par un tube dans un ballon renfermant de l'iode porté à la température de 40 à 50°, l'ozone se détruit immédiatement, et lorsque l'iode, l'ozone, et toutes les parties de l'appareil sont bien desséchés, on recueille une matière jaune claire, pulvérulente, très légère, déliquescente, qui est de l'anhydride iodeux I^2O^3 .

Cet anhydride iodeux au contact de l'eau se décompose en acide iodique et en iode libre.



On peut obtenir les divers produits d'oxydation de l'iode

en soumettant à l'effluve électrique un mélange d'oxygène et d'iode dans un tube chauffé par le liquide acidulé qui sert d'électrode.

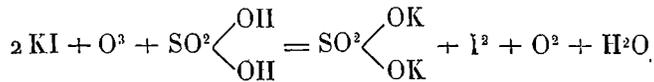
L'iode est ainsi maintenu à l'état de vapeur dans le tube, on obtient de l'acide iodeux à la partie inférieure où l'iode est en excès.

L'acide hypo-iodique se forme au-dessus en couche mince jaune citron, l'acide iodique s'accumule à la partie supérieure vers l'extrémité de l'espace annulaire où se produit l'effluve électrique, enfin l'acide periodique apparaît dans l'espace annulaire qu'il tapisse d'une couche blanche.

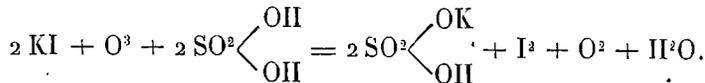
Si l'on fait réagir l'ozone sur l'iodure de potassium, l'iode est mis en liberté, et il se forme en même temps de la potasse avec dégagement d'oxygène



Lorsque l'acide sulfurique se trouve en présence, on peut obtenir suivant la proportion de cet acide, soit du sulfate neutre de potassium



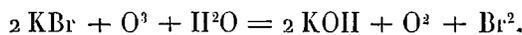
soit du sulfate acide de potassium



Comme l'iode, l'acide iodhydrique s'oxyde rapidement sous l'influence de l'ozone.

Action de l'ozone sur le brome et ses composés. —

Lorsqu'on soumet du brome à l'action de l'ozone, on obtient de l'acide bromique. Avec le bromure de potassium et l'ozone, nous avons pu obtenir des réactions analogues à celles qui se produisent avec l'iodure de potassium



Dans la réaction précédente, le brome est mis en liberté avec formation de potasse.

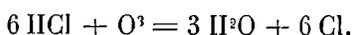
Comme l'iode, de l'iodure de potassium, qui, mis en liberté sous l'influence de l'ozone, se transforme ensuite à l'état d'acide iodique qu'on retrouve dans la liqueur combiné à la potasse sous forme d'iodate de potasse, le brome du bromure de potassium mis en liberté sous l'action de l'ozone, s'unit à la potasse pour donner du bromate de potassium.

Action de l'ozone sur le chlore et ses composés. — De même que l'iode et le brôme, le chlore s'oxyde par l'ozone et donne de l'acide chlorique.

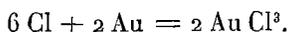
Avec certains chlorures, l'ozone produit leurs décompositions en chlore et en métal correspondant à celui du sel considéré, mais l'ozone en excès fait sentir aussi son action sur ces produits de décomposition en oxydant le métal et en donnant des composés oxygénés du chlore.

Avec les chlorures de potassium et de sodium, on obtient des chlorates correspondants.

Si l'on considère l'acide chlorhydrique, en faisant passer un courant d'ozone dans cet acide, le chlore est mis en liberté et l'hydrogène de l'acide chlorhydrique s'unit à l'ozone pour donner de l'eau



On constate du reste que l'acide chlorhydrique, qui auparavant n'avait pas d'action sur des feuilles d'or, provoque sous l'influence de l'ozone une attaque et la dissolution rapide du métal précieux, en formant du chlorure d'or



Nous avons pu, en traitant des minerais aurifères par une solution d'acide chlorhydrique soumis à l'action de l'ozone, obtenir la dissolution rapide de l'or, et il peut y avoir là un

procédé susceptible d'application dans le traitement des minerais aurifères.

Dans certains procédés chimiques et électro-chimiques de traitement des minerais aurifères, il est permis de concevoir dans l'ozone un rôle actif dans la dissolution de l'or ; les solutions chlorhydriques en présence du permanganate de potasse (1) paraissent aussi donner lieu à de l'ozone qui ferait sentir son action favorable dans les phénomènes de dissolution du métal précieux.

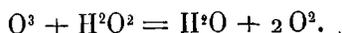
Lorsqu'on soumet des hypochlorites au contact de l'ozone, ces sels se transforment facilement en chlorates.

Action de l'ozone sur l'eau et l'eau oxygénée. — L'ozone qui est peu soluble dans l'eau donne des solutions peu stables, et leur ozone est rapidement décomposé en oxygène lorsqu'on les chauffe.

Nous avons examiné dans la première partie de cet ouvrage, dans le chapitre réservé aux propriétés physiques de l'ozone, à propos de la dissolution de ce gaz les conditions qui se rapportent aux phénomènes de la dissolution de l'ozone dans l'eau.

De plus, dans cette troisième partie, nous examinerons dans le chapitre suivant spécialement à l'action de l'ozone sur l'eau et à son pouvoir stérilisant, ce qui se rapporte à cette question ; c'est pourquoi nous n'insisterons pas ici sur l'influence de l'ozone sur l'eau.

Au point de vue du peroxyde d'hydrogène ou de l'eau oxygénée, l'ozone agit sur ce corps comme le font certains oxydes métalliques avec une molécule d'eau oxygénée ; il se forme deux molécules d'oxygène ordinaire et une molécule d'eau ordinaire.



(1) Nouveaux procédés d'extraction d'or II. DE LA COUX « Génie Civil » p. 245, tome XLII. N° 16. Samedi 14 février 1903. « L'Or » II. DE LA COUX, p. 205. (1897. Bernard Tignol, Éditeur, Paris).

Préparation de l'eau oxygénée par l'ozone. — L'ozone donne avec un grand nombre de corps de l'eau oxygénée ; avec l'éther et l'alcool par exemple, l'ozone peut produire de l'eau oxygénée.

Si l'on fait passer de l'ozone dans de l'éther absolument anhydre, on obtient non-seulement de l'eau oxygénée, mais encore un composé spécial, l'éther ozoné, ainsi que l'a montré Berthelot, il suffit de l'agiter avec de l'eau pour le transformer en eau oxygénée.

Ces deux réactions sont directes, et leur résultat total est un dégagement de chaleur correspondant à $+ 3^{\text{cal}},7$ pour l'eau oxygénée formée.

On sait qu'en agitant fortement à l'air et à la lumière de l'essence de térébenthine, on obtient un produit doué de propriétés oxydantes énergiques, appelé térébenthine ozonisée, et Schœbein réussit à préparer de l'eau oxygénée en faisant réagir simultanément l'eau et l'air sur l'essence de térébenthine.

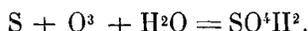
On conçoit donc facilement qu'on peut obtenir de l'eau oxygénée en employant de l'essence de térébenthine ozonée par le gaz ozone même.

Lorsqu'on fait passer un courant d'ozone dans de l'essence de térébenthine, soit seule soit additionnée d'eau, on obtient indiscutablement de l'essence de térébenthine réellement ozonée, et l'eau à travers laquelle l'ozone ou l'air ozoné a passé s'est transformée en une solution d'eau oxygénée plus ou moins concentrée suivant la durée du passage du courant d'ozone.

On peut obtenir en opérant de cette façon, une proportion importante d'eau oxygénée et se servir de cette réaction comme mode de préparation.

Action de l'ozone sur le soufre et ses composés. — Un courant d'ozone bien sec qui passe sur du soufre égale-

ment sec ne produit pas d'attaque, mais si l'opération a lieu en présence de l'eau il se forme de l'acide sulfurique sans acide sulfureux

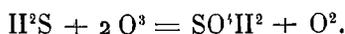


Si un oxyde alcalin, soude ou potasse, est mis en présence, le terme final de la réaction est la formation d'un sulfate du métal de l'oxyde alcalin en expérience.

Ainsi, avec la potasse, on obtiendrait du sulfate de potassium



L'hydrogène sulfuré est oxydé complètement par l'ozone, il se forme dans ces conditions de l'acide sulfurique, ce qui montre les propriétés désinfectantes de l'ozone



Les sulfures donnent avec l'ozone des sulfates ou de l'acide sulfurique et un précipité d'oxyde.

Avec les sulfures alcalins et alcalino-terreux : sulfures de potassium, de sodium, de baryum, de calcium et certains sulfures métalliques, tels que : les sulfures de cuivre, de zinc, de cadmium et d'antimoine, on obtient des sulfates correspondants.

Si l'on désigne par Σ un métal monoatomique, on aura la réaction suivante :



Dans l'action prolongée de l'ozone sur les sulfures de plomb, de manganèse et de palladium, le métal est transformé en peroxyde, et le soufre en acide sulfurique ; avec le sulfure de manganèse, on obtient de plus de l'acide permanganique.

Par l'action de l'ozone sur le sulfure de plomb noir et sa

transformation en sulfate de plomb blanc, on voit le parti qu'il est possible de tirer de l'ozone où de solutions ozonées, convenablement appropriées, pour le blanchiment des peintures au plomb ou céruses noircies par les émanations d'hydrogène sulfuré.

Cette remarque s'applique aussi aux peintures à base d'argent et aux objets, passementeries ou autres, en argent qu'on désire rendre à leurs couleurs primitives.

Le sulfure d'argent est transformé en sulfate d'argent blanc comme le sulfure de plomb, et l'argent se peroxyde suivant les conditions et les proportions d'ozone mis en œuvre.

Au contact de l'ozone, le sulfure de mercure subit une attaque très lente; au bout d'un jour environ, on obtient un peu d'acide sulfurique ou un sel acide.

Le sulfure d'or donne de l'acide sulfurique, et de l'or est précipité



Il en est de même avec le sulfure de platine.

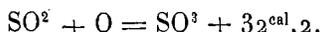
Si l'on fait passer un courant d'ozone sur des sulfures de nickel ou de cobalt, on obtient d'abord des sulfates, puis par action prolongée l'acide sulfurique est mis en liberté et il y a formation de peroxydes métalliques.

Les sulfites et les hyposulfites alcalins sont transformés rapidement en sulfates par l'ozone.

Préparation de l'acide sulfurique par l'ozone. —

L'oxygène qui reste inactif en présence de l'anhydride sulfureux entre en réaction et produit de l'acide sulfurique si l'on fait intervenir une substance de contact, telle que la mousse de platine.

La combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène est une réaction endothermique, et la chaleur dégagée est :



Cette combinaison ne se produit qu'à une température élevée, il est nécessaire de chauffer au préalable, mais il est à remarquer qu'on doit tenir compte que pendant la réaction, la chaleur dégagée s'ajoute à la chaleur primitive, de telle sorte que la température finale est trop élevée et nuit à la préparation de l'acide.

Nous n'avons pas à entreprendre ici l'étude des nombreux procédés de contact qui ont amené ces dernières années, par les récentes méthodes de Meister Lucius et Bruning et de la « Badische Anilin und Soda Fabrik », une révolution dans la fabrication de l'acide sulfurique, mais il convenait de rappeler des faits pour examiner l'emploi de l'ozone dans la préparation de l'acide sulfurique.

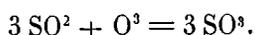
En ce qui concerne les réactions générales qui donnent lieu à de l'acide sulfurique, nous les avons exposées précédemment à propos de l'action de l'ozone sur le soufre et ses composés.

Dans son procédé de fabrication de l'acide sulfurique par l'ozone, P. Surcouf fait usage d'une substance de contact telle que : la mousse de platine, de la ponce ou de l'amiante platinée.

L'ozone est envoyé dans un tube sur la mousse de platine, puis après son passage sur cette substance le gaz rencontre l'anhydride sulfureux qui pénètre dans le tube par l'extrémité opposée.

Afin de faciliter la réaction, le tube est chauffé par un courant de vapeur.

L'acide sulfurique est ensuite recueilli dans un récipient spécial. Selon P. Surcouf la réaction produite serait :



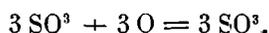
Pour admettre une pareille réaction, il faudrait supposer que l'ozone ne passe pas sur la mousse de platine, ou qu'il y passe rapidement sans avoir eu le temps matériel d'être

modifié par elle, ou encore qu'elle se trouve en présence d'un grand excès d'ozone.

Dans le cas contraire, l'ozone sous l'influence de la substance de contact, mousse de platine, se dissocie en donnant de l'oxygène



C'est alors l'oxygène libre, ainsi formé par la décomposition de la mousse de platine qui agirait au contact même de cette mousse de platine pour fournir de l'acide sulfurique, selon le principe du procédé de contact habituel



Action de l'ozone sur l'azotate et l'ammoniaque, préparation de l'acide azotique. — Lorsqu'on fait passer l'étincelle électrique dans de l'air atmosphérique humide, il y a production d'acide nitrique ainsi que l'ont montré Cavendish et Faraday.

Après agitation d'air ozoné avec un lait de chaux, puis traitement de la solution par du carbonate de potasse, Schœnbein a pu obtenir de l'azotate de potasse, mais dans cette expérience l'ozone était préparé par le phosphore et l'air humide, ozone qui reste accompagné de composés nitreux.

Dans leurs expériences faites pour servir à l'histoire de la nitrification, P. Hautefeuille et Chappuis constatèrent que des effluves correspondant à des tensions assez faibles peuvent, dans un mélange d'oxygène et d'azote, fournir de l'acide nitrique, produit résultant de la décomposition de l'acide pernitrique, acide instable susceptible de se former par l'action des effluves.

Un très fort effluve ou une étincelle dans un mélange d'oxygène et d'azote forme de l'acide pernitrique, mais par suite de la température qui s'élève en même temps, la dé-

composition de cet acide hypo-azotique s'effectue rapidement.

A Niagara, l'on combine l'azote et l'oxygène de l'air sous l'action de l'électricité pour fabriquer l'acide azotique et les azotates d'une façon industrielle.

Après avoir dépouillé l'air de la vapeur d'eau par refroidissement, on le fait passer dans une chambre où il se trouve en présence d'arcs électriques de haute tension et de faible intensité.

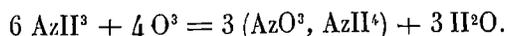
Dans le procédé exposé par la *Atmospheric Products Company*, où l'on fait passer un courant électrique dans un mélange d'oxygène et d'azote pour obtenir la combinaison de ces deux gaz et former de l'acide azotique, il résulterait que le rendement en acide azotique dépend surtout du rapport entre la quantité d'énergie électrique employée et la quantité du mélange gazeux soumise à son action, et du courant en usage.

Avec la décharge silencieuse et la décharge disruptive, les rendements seraient faibles.

Dans ce procédé l'arc est employé, et le maximum de rendement s'obtiendrait avec l'arc électrique qui laisse passer le minimum de courant.

Fröhlich a préparé des azotates dont l'acide nitrique avait été obtenu en faisant traverser un tube à ozone par de l'air soumis à l'effluve électrique.

Si l'on fait agir de l'ozone sur de l'ammoniaque, on obtient un mélange d'acide azotique et d'acide azoteux qui s'unissent à l'excès d'ammoniaque.



On constate facilement la formation de fumées blanches d'azotite d'ammoniaque en versant quelques gouttes d'une solution d'ammoniaque dans une atmosphère d'oxygène ozoné.

Si l'on fait passer l'effluve dans un ozoneur renfermant un mélange d'oxygène et d'azote, indépendamment de l'ozone, il se forme en proportions variables des composés oxygénés acides de l'azote : acide azoteux, acide azotique, et acide hypo-azotique, mais le rendement est faible en acide azotique.

Siemens et Halske ont constaté qu'au contraire l'acide azotique se formait abondamment et d'une façon industrielle si l'on a soin d'ajouter de l'ammoniaque au mélange d'oxygène et d'azote.

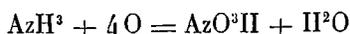
Dans ces conditions, le nitrate d'ammonium se forme à l'état solide sur les parois de l'appareil, et il n'y a plus qu'à le recueillir.

P. Surcouf opère directement sur l'ammoniaque, mais l'ozone passe au préalable sur de la mousse de platine, de l'amiante ou de la ponce platinée contenue dans un tube, puis les gaz sont dirigés dans un récipient spécial où ils sont recueillis.

L'ammoniaque est envoyé du côté opposé à l'entrée de l'ozone, et subit l'action oxydante après le passage de cet ozone sur la mousse de platine.

On obtient ainsi de l'acide azotique, et pour faciliter la réaction, le tube où s'effectue l'oxydation est chauffé par un courant de vapeur ou de gaz chaud.

Ainsi que nous l'avons dit à propos de cette méthode appliquée à la préparation de l'acide sulfurique, par son passage sur la mousse de platine l'ozone se transforme en oxygène et la réaction qui paraît se produire, si l'on tient compte de la dissociation de l'ozone en oxygène, serait :



La mousse de platine interviendrait ensuite comme substance de contact sur l'oxygène lui-même qu'elle avait dissocié dans la formation de l'acide azotique.

Action de l'Ozone sur le Phosphore et ses composés. — Par l'ozone, le phosphore est transformé en acide phosphorique.

Les phosphores subissent une oxydation énergique de la part de l'ozone.

Directement et à froid le trichlorure de phosphore PCl_3 s'oxyde en donnant POCl_3 , et l'absorption de l'ozone se fait rapidement avec élévation de température.

Avec le tribromure PBr_3 , on obtient des cristaux jaune de pentabromure de phosphore PBr_5 , et au sein du liquide on recueille un corps blanc qui serait de l'anhydride phosphoreux ; selon M. Besson il n'y aurait pas d'oxybromure POBr_3 .

Sur les dissolutions chlorocarboniques de PCl_5 , l'ozone n'a pas d'action à froid.

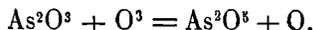
Sur les iodures de phosphore il y a réaction énergique par l'ozone, de l'iode est mis en liberté ; il se forme des produits complexes, des composés d'iode, de phosphore et d'oxygène.

Les phosphites et hypophosphites subissent une transformation rapide en phosphates.

Action de l'Ozone sur l'Arsenic et ses Composés. — L'arsenic s'oxyde rapidement par l'ozone ; comparé à l'antimoine, l'arsenic s'oxyde bien plus vite que l'antimoine, c'est même un caractère analytique qui peut permettre de distinguer l'arsenic de l'antimoine.

L'hydrogène arsénié ainsi que les arséniures brûlent au contact de l'ozone ; si l'ozone n'est pas en excès dans une atmosphère d'oxygène ozoné humide, il n'y a pas combustion mais simplement réduction partielle en arsenic de l'hydrogène arsénié en contact.

Les arsénites sont transformés rapidement en acide arsénique et en arséniates



Par le passage d'un courant d'oxygène ozoné sur le trichlorure d'arsenic AsCl_3 il y a dégagement de chlore à 0° , le liquide reste limpide, même plusieurs jours ; si l'on enlève le liquide et qu'on le porte à 50° , il se prend en masse.

Par distillation dans le vide, M. Besson a pu recueillir en dehors du trichlorure d'arsenic AsCl_3 qui distille, un résidu blanc solide composé d'anhydride arsénique As_2O_5 et d'anhydride arsénieux As_2O_3 .

§ II. — MÉTAUX ET LEURS COMPOSÉS

Action de l'ozone sur le potassium, le sodium et leurs composés. — L'ozone agit sur le potassium et le sodium en produisant une oxydation énergique.

En faisant réagir de l'ozone sur de la potasse ou de la soude on obtient du peroxyde de potassium et du peroxyde de sodium.

Par l'action de la potasse sur l'eau oxygénée il se dégage de l'oxygène naissant, et le savant professeur A. Riche a montré qu'il ne renfermait pas d'ozone.

Action de l'ozone sur le chrome, le nickel, le cobalt et leurs composés. — Le chrome, le nickel et le cobalt sont oxydés par l'ozone.

En ce qui concerne les sels de nickel et de cobalt pour les chlorures, les sulfates et les azotates de ces métaux, l'attaque par l'ozone se produit lentement, mais par contre, leurs protoxydes métalliques sont transformés facilement en peroxydes.

L'ozone exerce sur les sels de chrome certaines réactions avantageuses en les transformant en acide chromique, le sulfure, le chlorure et le sulfate de chrome fournissent de l'acide

chromique qui, par addition d'un peu d'éther, donne de l'acide perchromique.

Avec le sesquioxyde de chrome, on obtient sa transformation complète en acide chromique qui avec la potasse procure le chromate de potasse.

On voit par les réactions indiquées précédemment le parti que l'on peut tirer de l'ozone dans la préparation des chromates.

Action de l'Ozone sur le Manganèse et ses Composés. — Les sels manganoux sont transformés, d'après les recherches de M. Maquenne, sous l'influence de l'ozone en hydrate de peroxyde de manganèse, répondant à la formule Mn^2O^4HO , et si l'on fait varier la composition des liquides on peut obtenir de l'acide permanganique Mn^2O^7 , HO.

Tous les sels de manganèse fournissent avec l'ozone : 1° un précipité brun ou noir ; 2° une dissolution violette ; 3° une dissolution brune, rougeâtre ou verdâtre.

S'il n'y a pas trop d'eau le précipité se forme rapidement ; lorsqu'il y a assez d'ozone, on obtient du bioxyde de manganèse hydraté, dans le cas où il y a peu d'ozone, l'oxyde de manganèse formé est de composition variable suivant la proportion d'ozone, de sel en expérience, et aussi suivant des influences telles que le degré de dilution et la température.

Certains sels de manganèse donnent des composés oxygénés variables.

L'azotate de manganèse fournit un oxyde de formule voisine du composé Mn^2O^3 , le sulfate de manganèse donne un corps de formule comprise entre Mn^4O^8 et Mn^4O^9 , pour le formiate le composé obtenu varie entre l'oxyde Mn^4O^7 et Mn^4O^8 , enfin avec l'acétate de manganèse, l'oxyde est compris entre Mn^4O^6 et Mn^4O^7 .

En liqueur étendue et peu acide, l'azotate de manganèse donne de suite un précipité, et M. Maquenne a obtenu de

l'acide permanganique sans précipité avec des solutions d'azotate de manganèse renfermant de 5 à 48 % d'acide azotique anhydre, mais si les liquides sont plus riches en acide ou en manganèse ils donnent immédiatement un précipité.

Par l'action prolongée de l'ozone, certains sels de manganèse perdent une partie de leur oxygène, mais il se produit par contre de l'acide permanganique.

Sur les sels de manganèse, avec peu d'eau, l'ozone forme du bioxyde de manganèse et de l'acide permanganique, acide qui n'est jamais obtenu dans la réaction qu'en faible quantité même sous l'influence prolongée de l'ozone.

Selon M. Mailléfert, si la proportion d'ozone est insuffisante les précipités obtenus paraissent être des manganates et permanganates de manganèse; en effet, plusieurs de ces précipités dissous dans de l'acide sulfurique concentré ont donné des manganates de potasse.

Tous les sels de manganèse donnent bien naissance sous l'influence de l'ozone à de l'acide permanganique; il est intéressant de remarquer que l'acétate et particulièrement le phosphate de manganèse donnent lieu plus difficilement à cette formation, formation qui semble favoriser par dissolution du sel soluble dans 300 à 3 000 fois son poids d'eau, et en faisant usage de dissolution concentrée d'ozone.

Par l'ozone, on obtient aussi du bioxyde de manganèse et de l'acide permanganique avec le protoxyde et le sesquioxyde de manganèse.

En présence d'une grande quantité d'eau (30 000 à 60 000 fois le poids du sel en dissolution) et d'un excès d'ozone, il se produit avec les sels de manganèse les dissolutions brunes dont il a été question plus haut, la coloration et l'intensité de teinte de la liqueur sont variables suivant le degré de dilution et la nature du sel.

Les liqueurs ainsi obtenues sont dichroïques, elles sont

limpides par transparence et troubles par réflexion ; elles se conservent plusieurs mois, mais finissent par se détruire au bout d'un certain temps variable suivant la quantité d'ozone en excès, il se forme un précipité brun rouille et de l'acide permanganique.

Avec le sulfate et l'azotate de manganèse, le composé du manganèse en solution a pour formule Mn^3O^8 ou Mn^4O^{11} .

Le sulfate neutre de manganèse étendu ou concentré donne un précipité, mais en liqueur étendue contenant 1st,313 de sulfate manganoux, légèrement acidifiée par de l'acide sulfurique, M. Maquenne a obtenu un précipité ainsi que de l'acide permanganique en solution.

Avec 10 % d'acide sulfurique, il n'y a plus de précipité mais seulement de l'acide permanganique, on n'obtient que du sulfate manganique lorsque la liqueur ne dépasse pas 30 % d'acide sulfurique.

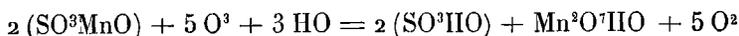
Si les liqueurs renferment plus de manganèse, au-dessous de 50 % d'acide sulfurique libre, on a toujours un précipité de peroxyde de manganèse, mais au-dessus de 50 % d'acide sulfurique on n'obtient seulement que du sulfate rouge de sesquioxyde.

Le chlorure neutre de manganèse précipite par l'ozone, mais si sa solution est étendue et acide (1 gramme $CO^3Mn + 35 HCl$) il se forme de l'acide permanganique, et si on augmente la quantité d'acide le liquide se colore en brun, dégage du chlore et donne un chlorhydrate perchloruré de manganèse.

Avec l'acétate neutre de manganèse l'ozone produit un précipité, si la liqueur est acide il y a coloration brune, formation d'acétate de peroxyde de manganèse, mais pas d'acide permanganique.

D'après les expériences de M. Maquenne, on remarque que l'ozone transforme facilement le protoxyde de manganèse en acide permanganique, conformément à la thermochimie, en

considérant les données de MM. Berthelot et Thomsen la réaction exprimée en équivalent :



dégage 41^{cal} ,₂ en dissolution étendue.

Les autres réactions de l'ozone sur les sels de protoxyde de manganèse sont exothermiques à partir des sels manganoux et de l'acide permanganique.

Il est admissible que la précipitation des sels manganoux par l'ozone résulte de l'action secondaire exercée entre l'acide permanganique produit et le sel manganèse non encore transformé.

Action de l'ozone sur le fer, le zinc et leurs composés. — Le zinc et le fer s'oxydent par l'ozone.

Par agitation de l'ozone avec de la poudre fine de fer ou de zinc, il y a destruction de l'odeur de l'ozone, et ce phénomène se produit avec les solutions de sels ferreux qui passent au maximum.

Avec une solution de sel ferrique, aucune altération ne se produit.

Selon Maillefert, l'ozone qui n'agit pas sur l'hydrate ferrique seul le transforme en ferrate de potasse en présence de la potasse.

Le ferrocyanure est converti par l'ozone en ferricyanure de potassium.

Action de l'ozone sur l'aluminium. — L'aluminium ne serait pas attaqué par l'ozone, c'est pour cela que ce métal est employé dans un grand nombre de générateurs d'ozone et d'appareils pour les applications de ce gaz.

Action de l'ozone sur l'étain, l'antimoine, le bismuth et leurs composés. Extraction de l'étain du fer blanc

par l'ozone. — L'étain qui n'est pas attaqué par l'ozone sec est transformé en oxyde dans l'ozone humide.

En agitant de la poudre fine d'étain avec de l'ozone, on enlève complètement l'odeur de l'ozone qui est détruit.

Il en est de même avec les solutions de sels stanneux qui passent au maximum.

Avec une solution de chlorure stannique l'altération de l'ozone ne se produirait pas.

L'antimoine se comporte d'une façon analogue à l'arsenic, il s'oxyde en présence de l'ozone, mais son oxydation se poursuit beaucoup plus lentement que celle de l'arsenic.

Pour extraire l'étain des déchets de fer blanc, M. Minet a proposé un procédé de traitement par l'ozone.

On place les rognures de fer blanc dans une chaudière tournante avec une solution de soude à 25 %, un peu de plombite de soude et de nitrite de soude.

On fait arriver un courant d'air ozoné jusqu'à ce que la dissolution de l'étain soit presque entière.

Dans la solution sodique on introduit une plaque de fer étamé, il se produit de l'oxygène à l'état naissant qui termine la dissolution de l'étain.

L'électrode positive est formée par la chaudière et la plaque de fer constitue l'électrode négative.

On fait passer un courant de 3 volts, il se produit du stannate de soude, puis par un courant d'acide carbonique on précipite l'acide stannique et l'opération est terminée.

L'acide antimonieux fournit avec l'ozone de l'acide antimonique.

Au contact de l'ozone le bismuth s'oxyde à froid, il se forme de l'oxyde bismuthique, et en présence de la potasse on obtient du bismuthate de potasse.

Si l'on fait passer un courant d'ozone dans une solution de nitrate de bismuth, l'ozone est détruit et se transforme en oxygène ordinaire.

Action de l'ozone sur le plomb, le cuivre et leurs composés. — Le plomb est attaqué par l'ozone et transformé en peroxyde de plomb de même que l'oxyde de plomb.

Agité avec de la poudre fine de plomb, l'odeur de l'ozone disparaît rapidement.

Si l'on considère les sels de plomb, on constate que les sels basiques donnent de l'oxyde puce ainsi que certains sels neutres : le sulfate, le carbonate, l'acétate et le formiate.

Le chlorure, l'azotate, le phosphate et l'oxalate de plomb donnent aussi cette formation, la réaction est lente, mais elle est favorisée par la chaleur.

L'acétate et le formiate soumis à l'action de l'ozone en petites proportions, fournissent suivant certaines circonstances, des liqueurs qui deviennent d'un brun jaunâtre, limpides après filtration et susceptibles de conservation dans des flacons bouchés à l'émeri.

Si dans la liqueur obtenue avec l'acétate de plomb on ajoute de l'acide sulfurique, il se produit un précipité couleur clair, et si l'on avait ajouté de l'acide chlorhydrique le précipité obtenu aurait été blanc légèrement jaunâtre.

Avec la potasse ou la soude, le précipité obtenu est jaune orangé soluble dans un excès de réactif à froid, mais moins soluble à chaud.

Si l'on prolonge l'action de l'ozone sur l'acétate et sur le formiate de plomb, il y a formation d'oxyde puce avec dégagement d'acide carbonique.

En présence de la litharge, l'ozone donne de l'oxyde puce, et avec la potasse il se produit du plombate de potasse qui subit l'action de décomposition par l'acide en oxyde puce.

Sous l'influence de l'ozone, le sulfure de plomb, ainsi que nous l'avons vu au sujet du soufre et de ses composés, est converti en sulfate de plomb blanc.

Sous l'action de l'ozone le cuivre s'oxyde.

Le sulfure de cuivre donne du sulfate de cuivre, et l'oxyde de cuivre transforme l'ozone en oxygène ordinaire, mais une solution de sulfate de cuivre ne ferait subir aucune altération à l'ozone.

Action de l'ozone sur le mercure, l'argent et leurs composés. — Le mercure est converti par l'ozone en oxyde de mercure et l'odeur de ce gaz disparaît.

Les sels de sous-oxyde de mercure sont oxydés par l'ozone.

Avec le sous-chlorure de mercure, il se produit par l'ozone une décomposition assez lente, mais complète cependant, en bichlorure de mercure, d'une part, et en un précipité couleur rouge brique, d'autre part, qui est probablement un oxy-chlorure de mercure.

Avec les autres composés halogénés du mercure : sous-bromure et sous-iodure, on aurait des réactions analogues ; c'est ainsi qu'on obtient un bibromure et un oxybromure de mercure, mais pour le sous-iodure la réaction est lente, et après 15 heures environ on obtient quelques traces d'un précipité rougeâtre, un oxyiodure probablement.

Les sulfures mercureux et mercurique sont faiblement attaqués par l'ozone.

Le sulfate de mercure donne du sulfate mercurique acide et un précipité de turbith minéral.

Quant au nitrate mercureux, il subit de la part de l'ozone une complète décomposition, il se produit du nitrate mercurique qui reste en solution et un précipité de couleur jaune, d'azotate trimercurique ou turbith nitreux.

L'argent humide est attaqué à froid par l'ozone et converti d'abord en peroxyde qu'un excès d'ozone décompose.

Dans le cas où l'argent serait en poudre complètement sec, et l'ozone tout-à-fait anhydre, il y aurait décomposition de l'ozone sans altération du métal.

En présence du chlorure et du cyanure d'argent, l'action de l'ozone est surtout énergique ; lorsqu'on prolonge le temps de contact, il se forme du peroxyde d'argent.

Le sulfure d'argent est converti en sulfate d'argent blanc, ainsi que nous l'avons vu à propos de l'action de l'ozone sur le soufre et ses composés.

Avec le sulfate d'argent on obtient du peroxyde d'argent plus stable qu'avec les nitrates.

Le nitrate d'argent donne un précipité floconneux de peroxyde noir d'argent ayant une légère teinte bleuâtre, mais ce précipité a une tendance à se décomposer pour redonner de l'azotate d'argent.

Action de l'ozone sur l'or, le platine, le palladium, le ruthénium, l'iridium, le rhodium et leurs composés. —

Le platine ne paraît pas être attaqué par l'ozone même, il ne ferait seulement que s'électriser, mais en considérant les expériences de Soret il pourrait y avoir aussi oxydation.

L'or et le platine fortement chauffés détruiraient l'odeur de l'ozone.

La polarité de l'ozone est négative et extrêmement puissante, et ce gaz communique à des fils d'or, de platine et de cuivre, cette même polarité aussitôt qu'il les traverse.

Pour déterminer la présence de l'ozone dans l'air, les lames de platine permettent de le découvrir, selon Schœbein, si des lames de platine en communication avec le sol se chargent d'électricité négative, cela serait le signe de la présence de l'ozone.

Si on laisse séjourner quelque temps une plaque d'or ou de platine dans une atmosphère d'ozone, elle devient négative, et si l'on met l'une d'elles en contact avec une plaque ordinaire du métal correspondant de polarité normale, il se produit un courant électrique lorsqu'on les plonge dans de l'eau ordinaire, courant électrique qui dure peu de temps, mais

appréciable au galvanomètre, et l'ozone se transforme en oxygène ordinaire.

Si on plonge la plaque de platine dans de l'hydrogène, le même phénomène se produit, l'hydrogène continue son action, et finalement la tension devient inverse, c'est-à-dire positive par rapport à une plaque de platine ordinaire.

A propos du chlore et de ses composés (p. 227 et 228) nous avons examiné certaines réactions dissolvantes de l'or avec le concours de l'ozone.

Le noir et l'éponge de platine réduisent l'ozone à l'état d'oxygène ordinaire, comme le ruthénium, l'iridium et le rhodium.

On peut constater facilement la transformation de l'ozone en oxygène ordinaire, en faisant passer l'ozone sur de la mousse de platine contenue dans un tube en U ; dans cette décomposition le platine n'augmente pas de poids.

L'oxyde et les sels de palladium, azotate et chlorure, soumis à l'action de l'ozone se transforment en bioxyde de palladium, et en présence de la potasse on obtient du palladate de potasse.

Le sulfure de palladium donne avec l'ozone du peroxyde de palladium et de l'acide sulfurique.

Dans une atmosphère oxydante, le ruthénium brûle en produisant des étincelles et en dégageant une odeur forte d'ozone.

Chauffé à 108°, l'acide peruthénique, suivant Deville et Debray, détone violemment et produit d'abondantes vapeurs, il se répand une odeur suffocante d'ozone qui accompagne l'explosion.

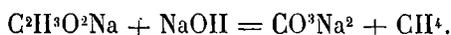
§ III. — CORPS ORGANIQUES

Action de l'ozone sur le carbone, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique. — Le charbon ou carbone impur provoque, après réduction en poudre fine, la décomposition

de l'ozone et l'odeur de ce gaz disparaît. Sous l'influence de l'ozone l'oxyde de carbone serait converti en acide carbonique, quant à l'acide carbonique il resterait indifférent.

Action de l'ozone sur le méthane ou gaz des marais (CH⁴). — Le méthane, que l'on désigne encore sous les noms de formène, de gaz des marais, d'hydrogène protocarboné ou hydrure de méthyle, se dégage souvent dans les houillères où il se mélange à l'air pour donner le feu grisou.

Par la décomposition des acétates par la chaleur, l'acétate de soude par exemple en présence d'un alcali, on obtient du méthane pur



MM. Renard et Houzeau n'ont reconnu dans leurs conditions opératoires aucune action de l'ozone sur le méthane à la température ordinaire, cette opinion a été partagée par M. Maquenne en 1882.

Sylvestre Zinno, dans son mémoire à l'Institut Lombard, a admis que le gaz des marais CH⁴ donnait naissance à de l'eau et de l'acide carbonique, en opérant avec de l'oxygène fortement ozoné, selon la façon de pratiquer et le degré de concentration d'ozone on obtenait également de l'acide formique.

Maillefert a constaté également que le méthane pouvait donner aussi de l'acide carbonique et de l'acide formique sous l'action de l'ozone.

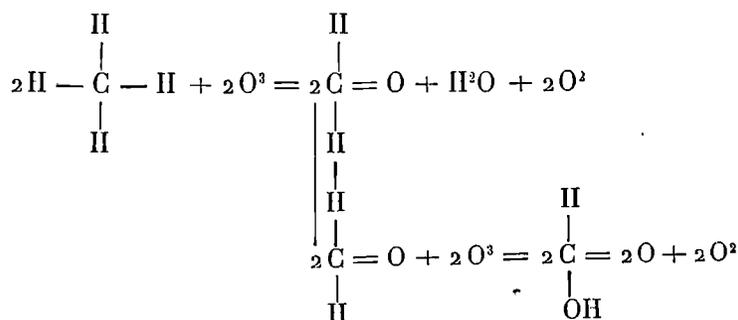
Il est certain que l'ozone peut agir sur le méthane à froid comme à chaud, mais son action est subordonnée aux conditions opératoires, on doit pour constater cette action, employer de l'oxygène ozoné concentré et du gaz méthane purifié qui renferme toujours de l'éthylène par sa préparation au moyen des acétates.

Au moyen d'un ozoneur actionné par un courant de 6 000

volts, en faisant arriver bulle par bulle dans un cylindre de verre du méthane, Otto a pu constater qu'après passage de 25 litres de méthane et de 20 litres environ d'ozone titrant 1^{er},250 d'ozone pur, il se formait à froid des fumées blanches; dans les flacons laveurs faisant suite au cylindre de verre, on pouvait percevoir l'odeur de l'aldéhyde formique et de l'alcool méthylique.

A chaud, les mélanges gazeux d'ozone et de méthane, portés à 100°, donnent de l'aldéhyde et de l'acide formique.

La formation de l'aldéhyde formique et de l'acide formique par l'ozone à chaud peut s'écrire

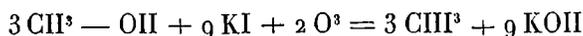


Préparation de l'iodoforme CHI_3 . — L'iodoforme CHI_3 , corps qui doit être considéré dans sa formation chimique comme obtenu par substitution de trois atomes d'hydrogène dans le formène CH_4 , est un antiseptique puissant et un anesthésique local qui prend naissance par réaction de l'iode libre sur l'alcool, l'éther, la dextrine, en présence des alcalis.

On prépare habituellement l'iodoforme en faisant réagir l'iode sur l'esprit de bois ou alcool méthylique en présence d'un alcali.

En traitant un mélange d'iodure de potassium et d'alcool à 30 % d'eau environ, à la température de 50°, Otto a constaté qu'on obtenait l'iodoforme si l'on fait passer un courant d'ozone dans le mélange; cette opération se produit aussi en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin.

Dans cette réaction, l'iode de l'iodure de potassium est mis en liberté selon la propriété que possède l'ozone, et cet iode libre se fixe sur le radical méthyle CH^3



Pour préparer l'iodoforme industriellement par l'ozone, on introduit dans un récipient quelconque le mélange d'iodure de potassium et d'alcool à 30 %, on chauffe le tout à 50° centigrades, et on fait passer un courant d'ozone.

Il se forme sur les parois du récipient, et au sein même du liquide, de l'iodoforme qui se présente en belles tables hexagonales bizeautées de couleur jaune.

Avec ce procédé, on voit qu'il paraît possible de traiter directement les eaux-mères provenant des varechs.

Action de l'ozone sur les pétroles. Préparation du pétrole ozoné. Décoloration du pétrole. — Les pétroles, appelés aussi huiles minérales, mélanges de carbures forméniques, sont susceptibles d'absorber de grandes quantités d'ozone.

Si on dirige dans du pétrole bien blanc et raffiné un courant d'ozone, on remarque que le pétrole acquiert une teinte jaune prononcée.

En faisant passer un courant d'ozone dans du pétrole à + 15°, Otto a préparé un produit renfermant une grande proportion d'ozone, appelé pétrole ozoné.

Ce produit pourrait être employé comme antiseptique et parasiticide dans la désinfection et l'assainissement des appartements, dans le traitement de certaines maladies de peau et pour combattre certains parasites de la vigne.

Doué d'une grande puissance oxydante, le pétrole ozoné serait susceptible d'application dans le blanchiment.

On peut appliquer l'ozone à la décoloration des pétroles.

Si les pétroles à traiter sont des huiles légères ou cœur

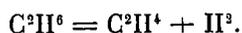
d'huiles, un simple courant d'ozone suffit pour les décolorer complètement.

Si l'on a affaire à des huiles de pétrole plus lourdes ou aux pétroles colorés par oxydation à la lumière, on doit les traiter par un agent réducteur tel que la poudre de zinc, l'hyposulfite de soude ou par une substance filtrante comme le noir animal, car si on faisait agir l'ozone la coloration augmenterait.

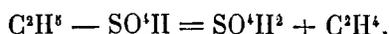
Action de l'ozone sur l'éthylène et ses composés. —

Le gaz éthylène, C^2H^4 ou $\begin{array}{c} CII^2 \\ || \\ CH^2 \end{array}$, désigné encore sous le nom

de gaz oléfiant, d'hydrogène bicarboné et de gaz des Hollandais, se forme dans un grand nombre de réactions, dans la distillation de la plupart des matières organiques, et particulièrement dans la décomposition par la chaleur des hydrocarbures saturés tels que l'éthane



On prépare généralement l'éthylène en distillant l'acide éthylsulfurique



Si l'on fait agir de l'ozone sur l'éthylène, on peut obtenir divers produits suivant son degré de concentration.

Schœnbein a pu constater qu'on obtenait de l'acide formique avec de l'ozone faiblement concentré.

MM. Houzeau et Renard ont confirmé ce fait et ont trouvé en outre de l'acide carbonique.

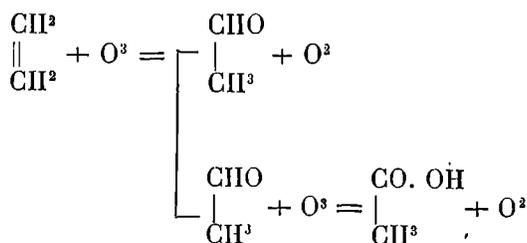
Avec de l'ozone concentré, tenant par exemple 60 milligrammes d'ozone par litre, on obtient une détonation violente avec l'éthylène sans le secours de lumière, d'électricité ou de chaleur.

Pour constater ce fait, il suffit de faire arriver lentement de l'hydrogène bicarboné dans un tube de 8 à 10 millimètres de diamètre, et par un tube plus étroit, dans l'intérieur du premier, un courant d'ozone concentré ; chaque bulle d'ozone provoque une détonation.

Sylvestre Zinno a obtenu par l'ozone préparé au moyen du phosphore humide, de l'eau, de l'acide formique et de l'acide carbonique par réaction sur l'éthylène, mais en préparant de l'oxygène ozoné par le permanganate de potasse et l'acide oxalique, l'éthylène fournissait, au contact de l'ozone, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'alcool éthylique ainsi que de l'aldéhyde éthylique.

En se servant avec l'éthylène du même appareil que pour le méthane, Otto a produit de l'aldéhyde éthylique et de l'acide acétique en même temps qu'il percevait l'odeur d'alcool éthylique ; le courant d'ozone était réglé dans les proportions de 25 litres d'oxygène ozoné titrant 1^{gr},250 d'ozone pur pour 25 litres d'éthylène ou 31 grammes.

La formation de l'aldéhyde éthylique et de l'acide acétique est indiquée par les équations suivantes



Sur l'éthylène perchloré C^2Cl^4 , il y a par l'ozone production de trichloracétyle CCl^3CoCl en particulier, ainsi que du chlorure de carbonyle CoCl^2 .

Sur le chlorobromure $\text{C}^2\text{Cl}^2\text{Br}^2$, l'oxygène ozoné réagit en dégageant CoCl^2 , il y a mise en liberté de brome qui d'après M. Besson s'unit ensuite à $\text{C}^2\text{Cl}^2\text{Br}^2$ pour donner le corps

solide $C^2Cl^2Br^4$ que l'on peut séparer par cristallisation par le froid.

Le liquide restant a une odeur désagréable rappelant le chlorure de trichloracétyle.

Par l'eau, il y a décomposition et formation d'un corps solide, blanc, acide et sublimable dans le vide, dont la formule

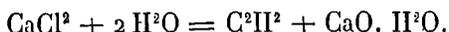
correspond à $\begin{array}{c} CClBr \\ | \\ CO.OH \end{array}$, ce qui porte à admettre que le corps

dont il dérive est : $\begin{array}{c} CClBr^2 \\ | \\ CoCl \end{array}$.

Action de l'ozone sur l'acétylène. — L'acétylène $\begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array}$, qui prend naissance dans un grand nombre de réac-

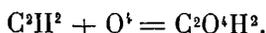
tions, s'obtient dans certaines décompositions électriques ou pyrogénées, dans la combustion incomplète du gaz d'éclairage dans un bec Bunzen par exemple.

Pour préparer industriellement l'acétylène, on décompose l'eau par un carbure alcalino-terreux tel que le carbure de calcium

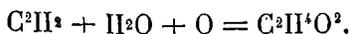


L'acétylène est décomposé par les divers oxydants tels que le permanganate de potasse et l'acide chromique ; l'ozone, doué d'une activité oxydante énergique doit exercer une influence plus grande sur le résultat de l'obtention des produits de transformation.

Avec le permanganate de potassium, on obtient en présence de l'acétylène un dépôt brun de bioxyde de manganèse hydraté et de l'acide oxalique

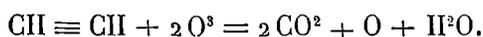


L'acide chromique fournit de l'acide acétique



M. Maillefert a obtenu, en faisant arriver un courant d'ozone dans de l'acétylène, de l'acide carbonique et de l'acide formique sans avoir pu déceler la présence de l'acide acétique.

Si l'ozone est concentré, il provoque avec l'acétylène des explosions violentes avec dégagement de chaleur, de lumière; et il se forme de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxygène



L'explosion est d'autant moins forte que la proportion d'ozone est moins grande.

Action de l'ozone sur l'essence de térébenthine. — En pratiquant des incisions au tronc des conifères, et principalement des pins, il s'écoule de la térébenthine ou gemme, mélange d'essence de térébenthine et d'une résine, la colophane, qu'on sépare par distillation.

Nous avons examiné dans la deuxième partie de cet ouvrage, à propos des oxydations lentes, l'influence de l'air sur l'essence de térébenthine, nous n'avons pas à y revenir.

Si l'on fait agir sur l'essence de térébenthine, qui peut être considérée comme un dihydrocymène, un oxydant faible tel que de l'iode, on obtient du cymène.

Dans le cas où l'oxydant est énergique, le térébenthène est converti en acide téréphtalique, $C^8H^6O^4$, et en acide térébique



Si l'on traite l'essence de térébenthine par de l'oxygène ozoné, il se forme d'épaisses fumées abondantes qui disparaissent après un certain temps, et le volume diminue considérablement.

En comparant les différences d'absorption de l'ozone par l'iodure de potassium et l'essence de térébenthine, Soret a

constaté que la faculté absorbante de l'essence de térébenthine était plus du double plus grande que celle de l'iodure de potassium.

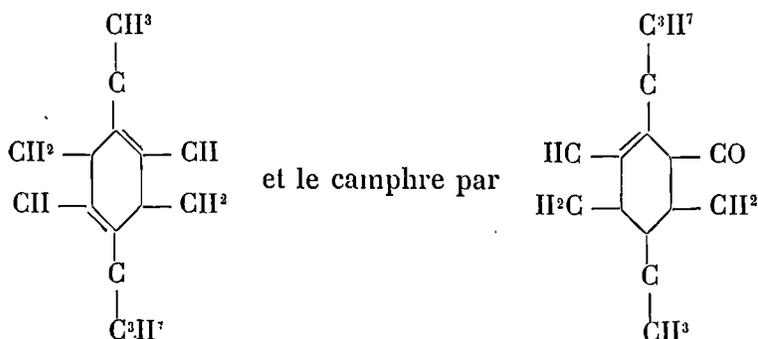
L'essence de cannelle possède aussi la propriété comme l'essence de citron d'absorber l'ozone, mais les fumées produites sont beaucoup moins abondantes qu'avec l'essence de térébenthine.

En présence de la térébenthine, l'ozone est d'abord absorbé sans lui faire subir d'altération, mais dans la suite il se produit des résinifications.

Avec l'essence de cannelle il y a absorption de l'ozone et une résinification de l'essence.

Nous allons examiner maintenant la préparation du camphre par l'essence de térébenthine et l'ozone ainsi que par le camphène.

Action de l'ozone sur le camphène $C^{10}H^{16}$. Préparation du camphre $C^{10}H^{16}O$. — Comme les essences de citron, de lavande, d'orange, de genièvre et de poivre, le camphène est un isomère du térébenthène ordinaire $C^{10}H^{16}$ dont la formule de structure peut être représentée par



Suivant de Mare, Ney, Saunier et Dambmann, on obtiendrait du camphre en oxydant le térébenthène par l'ozone, cette réaction aurait lieu en chauffant la gemme, matière ré-

sineuse qui s'écoule des incisions faites au pin maritime, puis en faisant passer un courant d'ozone.

L'oxydation du térébenthène en vapeur par l'ozone se produit, il se forme du camphre qui distille et se condense dans les parties froides de l'appareil.

Il est bon de faire remarquer que M. Ramage, en opérant ainsi que nous le verrons, obtient du peroxyde de terpène.

Au lieu d'agir sur la gemme, l'opération pourrait se faire en traitant directement les vapeurs de térébenthène par l'ozone et en condensant les vapeurs de camphre.

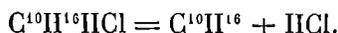
Le camphène traité par l'ozone produit du camphre.

Par oxydation du camphène $C^{10}H^{16}$ avec un autre oxydant, l'acide chromique, Berthelot a préparé du camphre ordinaire qui s'extrait de certains arbres de la famille des Laurinées, notamment du *Laurus Camphora* répandu au Japon dans les îles de la Sonde et en Chine.

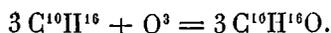
Pour préparer le camphre par oxydation du camphène par l'ozone, on part du monochlorhydrate de térébenthène $C^{10}H^{16}HCl$ bien sec, qu'on peut obtenir cristallisé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le térébenthène bien refroidi.

En chauffant le monochlorhydrate de térébenthène $C^{10}H^{16}HCl$, qui bout à 208° , il y a dissociation partielle.

Le monochlorhydrate de térébenthène chauffé vers 180° de préférence, avec un alcali tel que la potasse, se décompose en acide chlorhydrique, d'une part, et en camphène, d'autre part, qu'on recueille par distillation.



Si l'on chauffe le camphène ainsi obtenu dans un récipient à $80^{\circ}C$, il se forme des vapeurs, et en envoyant un courant d'ozone, l'oxydation du camphène se produit en donnant naissance à du camphre qui se sublime sur les parois du récipient.



Le camphre peut encore se préparer en oxydant par l'ozone le bornéol $C^{10}H^{18}O$, matière particulière renfermée dans le camphre de Bornéo extrait du *Dryobalanops camphora*.

L'acide azotique étendu donne avec le bornéol, du camphre puis de l'acide camphorique.

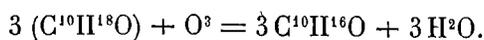
Le bornéol se forme par l'action d'un agent hydratant tel que l'acide formique sur le camphène.



Dans la préparation du camphre au moyen du bornéol, de Mare prépare la matière première bornéol en faisant agir sur le térébenthène, soit à froid, soit à chaud, une solution d'un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide picrique.

On neutralise ensuite par une lessive alcaline de soude par exemple ; le bornéol insoluble dans l'eau se précipite sous forme de petits cristaux rhomboédriques transparents, fragiles, rappelant l'odeur du camphre, mais plus forte.

Ces cristaux de bornéol sont séparés du liquide, fondus, puis traités par un courant d'oxygène ozoné, l'oxydation se produit et on obtient le camphre qui se condense



Le camphre obtenu par les différentes méthodes de préparation artificielle par l'ozone est ensuite aggloméré par compression dans des moules convenables.

Préparation du peroxyde de terpène $C^{10}H^{18}O^2$ par l'ozone. — Ramage, en traitant un hydrocarbure térébénique par l'ozone, aurait obtenu du peroxyde de terpène $C^{10}H^{18}O^2$ à l'état libre.

Pour préparer ce peroxyde de terpène, on introduit dans un récipient *a* (fig. 103) un hydrocarbure térébénique, de

l'huile de térébenthine ou d'eucalyptus, puis au moyen d'un tube abducteur *b'* plongeant presque au fond de ce récipient *a*, qui est chauffé par un bain d'huile, on dirige un courant d'ozone préparé par l'ozoneur *b* au moyen d'air comprimé provenant des bouteilles en acier *cc* munies d'un détendeur de pression *d'*.

Aussitôt que l'ozone arrive au contact du carbure d'hydrogène soumis à l'expérience, il se forme d'épaisses fumées blanches de peroxyde de terpène qui sortent par l'ajutage *a'*.

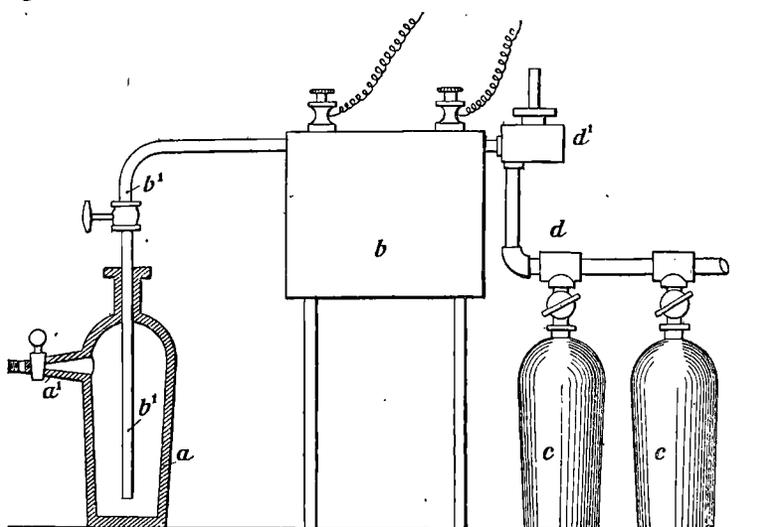


Fig. 103. — Préparation du peroxyde de terpène par l'ozone.

Ce peroxyde de terpène est condensé à une température voisine de 0° .

Lorsque tout l'hydrocarbure térébénique a été oxydé, il ne se forme plus de fumées blanches et le peroxyde de terpène ne se produit plus.

Il reste une masse oxydée sous forme de matière résineuse pouvant être utilisée dans la fabrication des vernis.

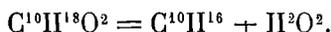
Suivant l'hydrocarbure térébénique employé, on pratique l'ozonisation à une température différente ; avec l'huile de

térébenthine on chauffe à 120°, et le résidu obtenu est de 5%, avec l'huile d'eucalyptus on opère à 60°, et le résidu dans ces conditions est de 50%.

Le peroxyde de terpène répond à la formule $C^{10}H^{18}O^2$, il se compose de 70,2 de carbone, de 10,4 d'hydrogène et de 19,4 d'oxygène.

Son poids spécifique est 0,9204 et son indice de réfraction + 14°,15.

Ce corps est insoluble dans l'alcool pur et les hydrocarbures, mais en présence de l'eau il se dissocie et donne du terpène et du peroxyde d'hydrogène.

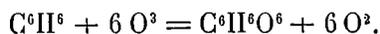


Le peroxyde de terpène est très volatil, possède une odeur de camphre, et est doué de propriétés oxydantes et antiseptiques énergiques.

Action de l'ozone sur le benzène. C^6H^6 . Préparation de l'ozobenzène. — Le benzène se retire industriellement des essences légères par distillation du goudron de houille.

La benzine pure bouillant à 81°, traitée par un courant d'ozone concentré, donne des produits acides, en particulier l'acide acétique et l'acide formique.

Il se forme en même temps un dépôt d'un corps solide, gélatineux, blanc amorphe, éminemment explosif, détonant simplement par le choc ou la chaleur, appelé par MM. Houzeau et Renard ozobenzène, sa formule serait $C^6H^6O^6$.



L'ozobenzène est peu stable, quelques milligrammes suffisent pour donner une forte détonation par la chaleur ou par le choc.

Abandonné à l'air, dans le vide ou dans l'acide carbonique,

son altération se produit rapidement, il se transforme en un corps gluant, puis en un liquide jaunâtre, sirupeux, riche en acide acétique, renfermant en outre de l'acide formique et un acide soluble qui se colore en brun par les alcalis, soude et potasse, et réduit à froid le nitrate d'argent.

On trouve aussi un corps non acide possédant une odeur agréable.

La dissolution d'ozobenzène brunit par les alcalis : soude potasse et ammoniaque.

L'obtention de l'ozobenzène par action de l'ozone sur le benzène n'est pas niabile, cependant Leeds a discuté son existence.

Ses opérations portèrent sur de l'oxygène ozoné titrant 70 milligrammes d'ozone par litre, il opéra sur une trentaine de grammes de benzène à la fois, soit à froid soit à chaud à 50° et à la température ordinaire; chaque fois, il obtint de l'acide carbonique et une masse huileuse jaune foncé renfermant de l'acide oxalique cristallisé.

En faisant l'expérience dans de petits ballons de verre, Leeds recueillit sur les bords des ballons une masse blanche amorphe qui n'était pas explosible, et par conséquent ce n'était pas l'ozobenzène.

Dans une première opération, 100 litres d'air ozoné titrant 15 milligrammes d'ozone par litre furent envoyés dans 100 grammes de benzine contenue dans des flacons barboteurs à 14° C, et dans une autre opération 50 litres d'oxygène titrant 50 milligrammes d'ozone par litre sur 100 grammes de benzène; en opérant de cette façon M. Otto a obtenu l'ozobenzène $C^6H^6O^6$ corps blanc, gélatineux, amorphe, explosif possédant une forte odeur irritante comme celle de l'ozone.

La solution benzénique est fluorescente, bleue par transparence, et jaune clair par réflexion, sa réaction est acide; traitée par de l'acide sulfurique, elle devient noire et produit un dégagement d'acide carbonique.

L'acide que renfermait la solution benzénique était donc de l'acide oxalique.

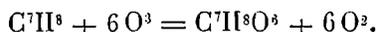
Action de l'ozone sur le toluène et le xylène. Préparation de l'ozotoluène. — Le toluène C^7H^8 , ou $C^6H^5(CH^3)$ ou méthylbenzine qu'on extrait industriellement par distillation fractionnée des essences légères de goudron de houille (qui renferment du benzène, du toluène et du xylène), soumis à l'action de l'ozone donne un produit doué d'un pouvoir explosif, l'ozotoluène auquel Renard attribua la formule $C^7H^8O^3$, analogue à celle de l'ozobenzène $C^6H^6O^3$.

Sur le toluène du commerce l'ozone donne d'abord une masse noire, goudronneuse, acide, non explosible.

Pour obtenir du toluène pur, après avoir soumis le toluène impur une dizaine d'heures à l'action de l'ozone on le sépare de la masse noire goudronneuse, puis après lavage à la soude, on le rectifie.

Le toluène ainsi préparé est encore soumis à l'action de l'ozone qui donne une masse blanche, amorphe, gélatineuse.

Après évaporation du toluène en excès dans un courant d'air sec la masse devient opaque et blanche



Pour préparer l'ozotoluène, on opère comme pour l'ozobenzène mais à une température plus basse vers 0° , car il se décompose vers $+8^\circ$ à $+10^\circ$.

Une fois préparé, la moindre trace d'humidité décompose l'ozotoluène, l'air sec le rend poisseux et acide à la température ordinaire.

Il se décompose par l'eau avec élévation de température, dégagement d'acide carbonique et formation d'acide benzoïque et d'acide formique.

La détonation par la chaleur ou le choc de l'ozotoluène est moins forte que pour l'ozobenzène.

Avec la potasse concentrée l'ozotoluène décrépite vivement, mais avec de l'ammoniaque ou de l'acide sulfurique concentré il ne se produit pas d'explosion comme avec l'ozobenzène.

Si l'on faisait réagir l'ozone sur le xylène ortho, on obtiendrait une masse blanche explosible l'ozoxylène analogue à l'ozobenzène et à l'ozotoluène.

Action de l'ozone sur l'alcool méthylique et sur l'alcool éthylique. — Selon la caractéristique des alcools primaires, les alcools méthylique et éthylique donnent d'abord par oxydation un aldéhyde, puis un acide dérivant de l'alcool soumis à l'oxydation.

L'ozone en réagissant sur l'alcool méthylique, alcool qu'on extrait dans l'industrie par la distillation des bois en vase clos, donne en premier lieu de l'aldéhyde formique

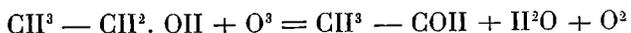


puis cet aldéhyde formique oxydé par l'ozone fournit à son tour l'acide formique

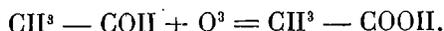


A chaud la réaction est plus énergique, la quantité d'acide formique produite est plus grande.

Si l'on fait réagir l'ozone sur l'alcool éthylique $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$, alcool extrait des liquides ayant subi dans l'industrie la fermentation alcoolique, on obtient d'abord de l'aldéhyde ordinaire $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ ou $\text{CH}^3 - \text{COH}$



et l'ozone oxydant à son tour l'aldéhyde formé produit l'acide acétique



A chaud la réaction est plus énergique, et l'acide acétique se forme en plus grande proportion.

Il est à remarquer que suivant les conditions opératoires, l'éther acétique peut être produit par réaction de l'acide acétique formé sur l'alcool éthylique lui-même, et il y a élimination d'eau.



En versant de l'alcool absolu ou hydraté dans un flacon contenant de l'ozone concentré et humide, Houzeau a constaté qu'après agitation on obtenait immédiatement de l'acide acétique et une proportion relativement importante d'eau oxygénée, tandis qu'avec l'oxygène l'alcool reste neutre et ne donne ni acide acétique, ni eau oxygénée.

Action de l'ozone sur l'éther ordinaire. — Sous l'influence de l'ozone, l'éther ordinaire $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$ ou $\begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \text{O}$, éther sulfurique ou éther éthylique, donne de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'eau oxygénée.

A la suite de certaines expériences, R. Dunstan et T. Dymond ont constaté que l'éther pur exposé à la lumière en présence de l'air ou de l'oxygène ne donne pas d'eau oxygénée même en présence de l'eau.

Si on oxyde de l'éther pur d'une façon imparfaite, par exemple en chauffant localement sa vapeur par de l'air humide, on obtient de l'eau oxygénée.

L'ozone agit sur l'éther pur, et en agitant ensuite le produit de la réaction avec de l'eau, on recueille de l'eau oxygénée.

Berthelot a obtenu un liquide sirupeux et dense, en faisant passer plusieurs heures un courant d'oxygène forte-

ment ozoné dans de l'éther anhydre jusqu'à disparition complète de l'éther par évaporation.

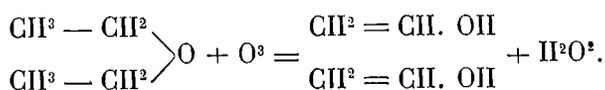
Ce corps est du peroxyde d'éthyle $C^2H^2O^3$ qui détone par la chaleur et se décompose par l'eau en alcool et en eau oxygénée



Par une distillation ménagée, on peut séparer l'alcool de l'eau oxygénée, l'alcool passe avec les premières parties d'eau, et la presque totalité de l'eau oxygénée reste dans la cornue.

Si l'on considère de l'éther éthylique ordinaire, on trouve toujours de l'alcool vinylique quelle que soit sa provenance. Cet alcool vinylique se produit pendant la préparation de l'éther éthylique, et il est dû à une oxydation par l'oxygène de l'air avec formation de peroxyde d'hydrogène.

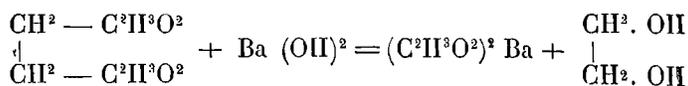
Le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée, selon T. Poleck et K. Thümmel, et l'ozone transforment l'éther en alcool vinylique.



Cet alcool vinylique peut être éliminé de l'éther par des lavages à l'eau ou par distillation avec la phénylhydrazine.

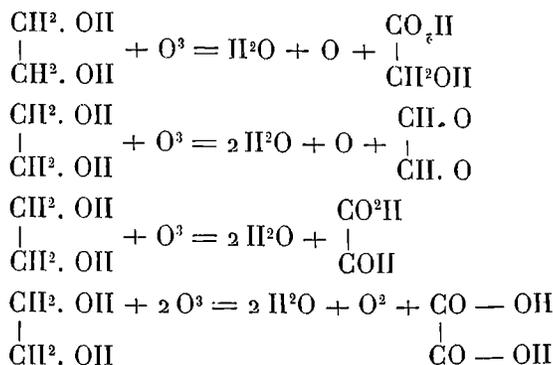
Par la phénylhydrazine sur l'éther, l'alcool vinylique est enlevé et il se forme le composé $C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5$, identique avec l'hydrazone de l'aldéhyde ordinaire.

Action de l'ozone sur le glycol. — L'alcool diatomique glycol ordinaire $C^2H^4(OH)^2$ ou $\begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{array}$ peut s'obtenir en décomposant l'éther diacétique ou diacétate d'éthylène pas l'hydrate de baryte



Si l'on oxyde lentement le glycol au moyen de l'oxygène et de la mousse de platine ou de l'acide nitrique, il se produit une série de réactions qui donnent d'abord de l'acide glycolique, puis du glycoal, de l'acide glycoxylique, et finalement de l'acide oxalique.

Ces réactions peuvent être admises pour l'action de l'ozone sur le glycol

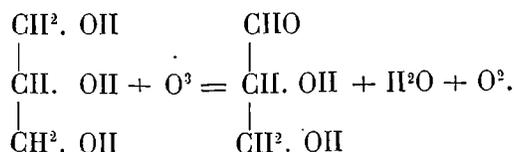


En faisant réagir l'ozone sur le glycol on obtient surtout de l'acide oxalique mais aussi de l'acide glycoxylique.

Action de l'ozone sur la glycérine. — La glycérine $\text{C}^3\text{H}^3(\text{OH})^3$, alcool triatomique, corps que l'on récupère industriellement dans la fabrication des savons et des bougies stéariques, peut subir une série de transformations lorsqu'on la soumet à l'action de l'ozone.

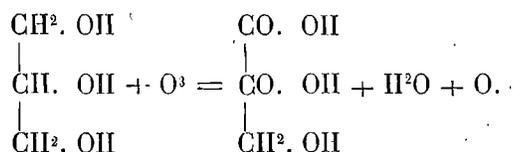
On peut admettre qu'il se produit une série de substances, qui résultent des divers degrés d'oxydation de la glycérine : l'aldéhyde glycérique, l'acide glycérique, l'acide mésoxalique, enfin les acides formique et acétique.

La réaction est la suivante :

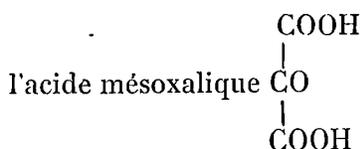


Cet aldéhyde glycérique est obtenu aussi par oxydation de la glycérine mélangée à la mousse de platine et abandonnée au contact de l'air.

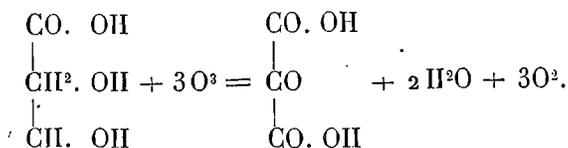
Par oxydation plus énergique de la glycérine au moyen de l'acide nitrique on obtient l'acide glycérique, acide qui se forme aussi dans la décomposition de la nitroglycérine, à 30°



La formation de l'aldéhyde glycérique par oxydation de la glycérine par l'ozone peut être admise comme celle de



et l'on a la réaction



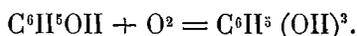
M. A. Renard admet la formation d'acide acétique par l'action de l'ozone sur les solutions de glycérine.

Si l'on soumet à l'action de l'oxygène électrolytique une solution de glycérine additionnée de $\frac{2}{3}$ de son volume d'eau et acidulée par un vingtième d'acide sulfurique, on obtient de l'aldéhyde glycérique, de l'acide glycérique et surtout de l'acide formique et de l'acide acétique, corps produits en grande quantité.

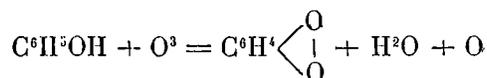
Suivant Jouglet, la nitroglycérine ferait explosion au contact de l'ozone, il en serait de même pour la dynamite.

Action de l'ozone sur l'acide phénique. — L'acide phénique C^6H^5OH ou phénol ordinaire, corps employé dans la fabrication d'un grand nombre de matières colorantes qui se retire des huiles moyennes et lourdes provenant de la distillation des goudrons de houilles, donne lieu par l'action des oxydants à certaines transformations.

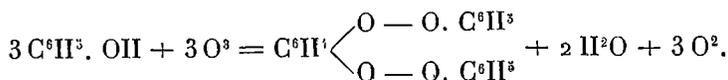
C'est ainsi qu'on obtient avec l'eau oxygénée des phénols polyatomiques, du pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$ et de la pyrocatechine



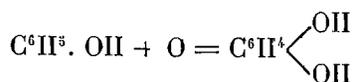
Avec un oxydant tel que l'acide chromique on obtiendrait de la quinone suivant l'équation



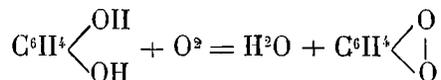
et de la phénoquinone $C^{18}H^{14}O^4$, composé qui se produit en chauffant le phénol avec la quinone $C^6H^4O^2$



Par l'action de l'acide chromique on peut aussi obtenir de l'hydroquinone



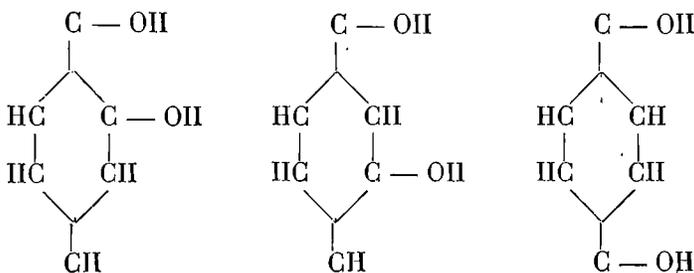
hydroquinone qui à son tour donne par oxydation de la quinone



On serait en droit de supposer que ces diverses transformations du phénol ordinaire se produisent aussi en employant l'ozone comme oxydant, elles ne paraissent pas avoir lieu, et dans la pratique on n'obtient guère que des résines.

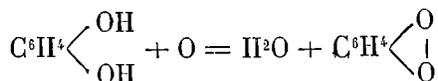
Les poudres au picrate de potasse, sel de l'acide picrique ou trinitrophénol se décomposent lentement au contact de l'ozone.

Action de l'ozone sur la pyrocatechine, la résorcine l'hydroquinone et le pyrogallol. — Si l'on considère les diphénoles tels que : la pyrocatechine, la résorcine et l'hydroquinone dérivés : ortho, méta et para

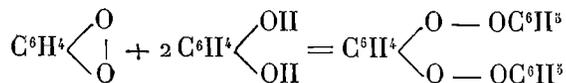


on obtient par oxydation divers corps particuliers.

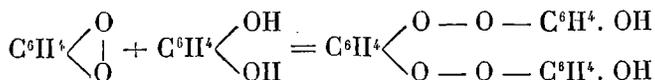
L'hydroquinone oxydée donne de la quinone



quinone susceptible de fournir de la phénoquinone



enfin de la quinhydrone, ainsi que le montre la réaction suivante



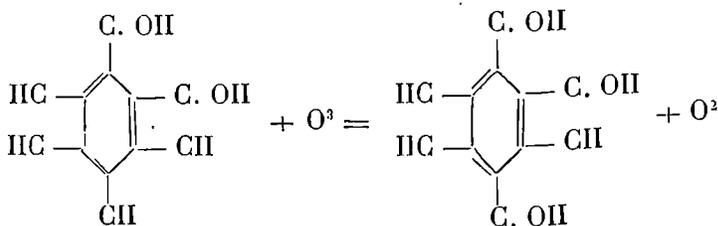
On aurait pu admettre que l'ozone oxydant énergique donne de semblables transformations en agissant sur les diphénoles.

Or, l'ozone ne paraît avoir qu'une légère action d'attaque sur les diphénoles, et on n'obtiendrait avec la pyrocatechine, la résorcine et l'hydroquinone, que des matières résineuses.

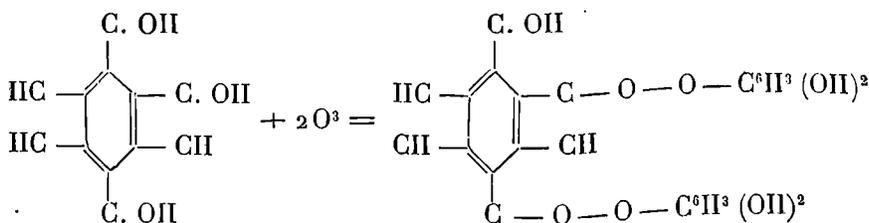
Avec la pyrocatechine Otto aurait obtenu, en l'oxydant par l'ozone, un corps analogue à de la purpurogalline.

Deux phases seraient admissibles pour la production de cette purpurogalline.

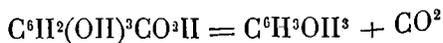
1° Obtention du pyrogallol par l'action de l'ozone sur la pyrocatechine



2° Action de l'ozone sur le pyrogallol formé et production de la purpurogalline



Sur le pyrogallol ou acide pyrogallique, corps qui se prépare en chauffant l'acide gallique avec deux fois son poids d'eau à 200°,

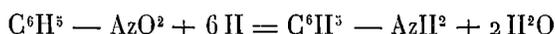


l'ozone réagit en présence d'un alcali en oxydant l'acide pyrogallique et en produisant de l'eau oxygénée. On sait que l'acide pyrogallique est un absorbant de l'oxygène, et qu'il brunit, surtout en présence de la potasse, c'est sur ce prin-

cipe que sont fabriquées certaines teintures pour les cheveux.

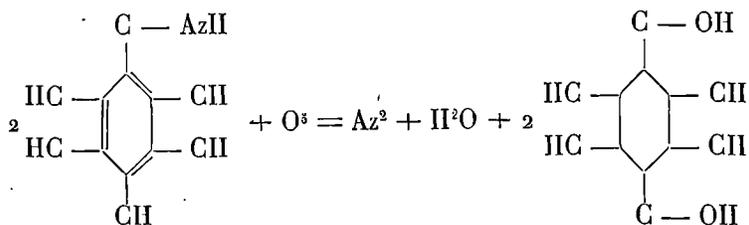
L'acide pyrogallique oxydé par l'acide chromique donne de la purpurogalline, matière colorante rouge, comme avec la réaction qui a été formulée pour l'ozone.

Action de l'ozone sur l'aniline. — L'aniline $C^6H^5 - AzH^2$ ou phénylamine, matière première si importante de l'industrie des matières colorantes qui s'extrait des goudrons de houille et surtout de la réduction de la nitro-benzine



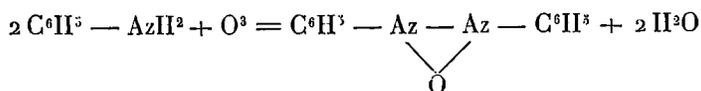
donne par oxydation des attaques vives en produisant de belles matières colorantes : bleu, vert ou noir, et finalement se transforme en quinone.

Avec le bichromate de potasse on obtient de l'hydroquinone :



Sous l'action du peroxyde de plomb et du permanganate de potassium l'aniline $C^6H^5 - AzH^2$ est convertie en ozobenzine $(C^6H^5)^2Az^2$ ou en azoxybenzine $(C^6H^5)^2Az^2O$.

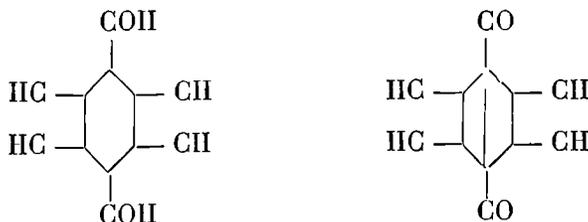
$2 C^6H^5 - AzH^2 + PbO^2 = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + 2 H^2O + Pb$
 la formation d'azoxybenzine peut se traduire par la réaction suivante :



Selon la propriété dont jouissent les quinones, elles peu-

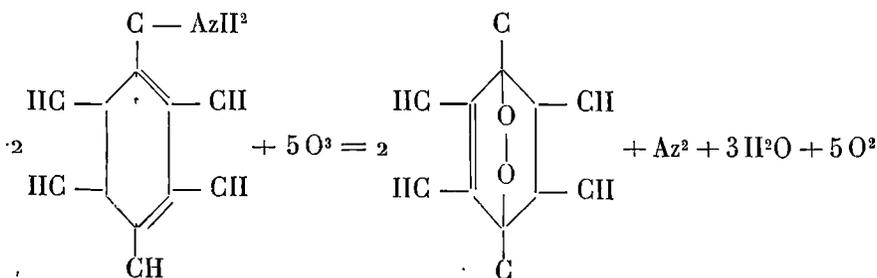
vent fixer au contact des réducteurs, deux atomes d'hydrogène pour donner de l'hydroquinone qu'elle-même peut inversement fournir par oxydation de la quinone.

Les figures de constitution de l'hydroquinone et de la quinone sont représentées par



Or, par l'action de l'ozone sur l'aniline on obtient bien de la quinone, mais selon Otto cette quinone serait le résultat de l'action directe de l'ozone sur l'aniline et non pas celui de la transformation de l'hydroquinone par oxydation ; le terme intermédiaire ne serait pas obtenu.

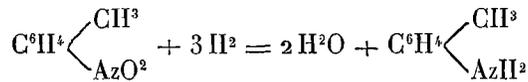
On aurait donc pour l'obtention de la quinone la réaction :



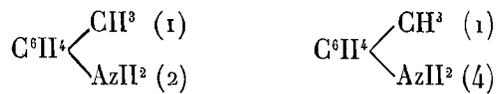
En faisant une solution d'aniline dans de la benzine, et en soumettant à froid ou à chaud cette solution à l'action de l'ozone, il se produit de la quinone et de l'ozobenzine.

Action de l'ozone sur les toluidines. — Les toluidines $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{AzH}^2$ ou $\text{AzH}^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$ qui servent à la préparation de diverses matières colorantes s'obtiennent comme l'aniline par réduction des nitrotoluènes correspondants, et

dans les mêmes appareils que ceux employés à la fabrication de l'aniline



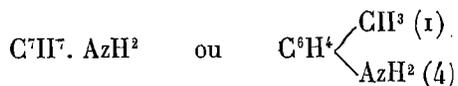
Le nitrotoluène du commerce étant un mélange de para et d'orthotoluène, la toluidine commerciale est aussi un mélange en proportions variables d'ortho et de paratoluidine



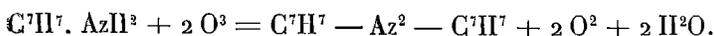
La séparation des deux dérivés de la toluidine peut se faire par saturation de la toluidine commerciale au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique et distillation par la vapeur d'eau, l'orthotoluidine liquide distille et la paratoluidine solide reste dans l'alambic.

Par oxydation de la paratoluidine au moyen de l'acide chromique il se produit une masse rouge virant au violet.

Dans l'oxydation de la paratoluidine



on obtient de la parazotoluène $C^7H^7 - Az^2 - C^7H^7$ sous forme d'aiguilles rouges



L'action de l'ozone sur la paratoluidine donne aussi les aiguilles rouges de parazotoluène, et il est probable qu'on

doit obtenir non-seulement une toluquinone $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow CH^3 \\ \searrow O \\ \quad | \\ \quad O \end{matrix}$ mais encore de l'azoxyparatoluène $C^7H^7 - Az - Az - C^7H^7$.

Action décolorante de l'ozone. — Par suite de son grand pouvoir oxydant, l'ozone possède un intense pouvoir décolorant ; dans un chapitre spécial (chap. XII), l'action blanchissante de l'ozone et son emploi dans l'industrie du blanchiment seront examinés d'une façon particulière.

La décoloration du sulfate d'indigo, des teintures de cochenille, du sirop de violettes, de la teinture de tournesol, de bois de campêche et de chlorophylle se produit très rapidement par l'ozone.

Cette grande puissance de décoloration du sulfate d'indigo par l'ozone, qui se poursuit même l'orsqu'on ne sent plus l'odeur de l'ozone, est attribuée à la formation d'eau oxygénée par l'action de l'ozone sur le sulfate d'indigo.

L'ozone produirait donc un effet rapide de décoloration et correspondrait à la première phase, tandis que l'eau oxygénée exercerait une action continuatrice mais lente d'oxydation et de décoloration correspondant à la deuxième phase.

L'action rapide de décoloration presque instantanée de l'indigo par l'ozone lui-même produirait la disparition des $\frac{2}{3}$ de l'indigo, tandis que l'action continuatrice due à l'eau oxygénée achèverait lentement de décolorer le dernier tiers de l'indigo en plusieurs heures.

Pour être décoloré, l'indigo ne nécessite qu'un tiers de la quantité d'ozone indiquée par la loi des équivalents. De même, selon P. Thénard, l'ozone oxyde trois fois autant d'indigo que d'acide arsénieux ou d'acide antimonieux, seulement l'oxydation ou décoloration se fait en deux temps bien marqués.

Des actions semblables d'oxydation se produisent avec l'ozone sur l'alcool et l'éther qui fournissent de l'eau oxygénée.

D'après l'extrême rapidité de décoloration du sulfate d'indigo, Houzeau a estimé que le pouvoir décolorant de l'ozone était quarante fois plus grand que celui du chlore.

CHAPITRE II

ACTION DE L'OZONE SUR L'AIR, SA DÉSINFECTION ET SA STÉRILISATION

En dehors du pouvoir désodorisant que l'ozone possède vis-à-vis de certaines substances, ce gaz est capable d'agir sur l'air comme désinfectant et stérilisant.

Scoutetten plaça dans une salle de l'Hôpital de Metz de 1 100 mètres cubes deux tas de fumier à 10 mètres d'intervalle pendant deux jours et deux nuits.

Une odeur insupportable se dégageait, marquant une putréfaction avancée; et de l'ammoniacque se répandait.

Au bout de 48 heures la salle étant bien infectée, deux bocaux de 8 litres d'air ozoné furent répandus dans cette salle; on constata que l'odeur ammoniacale avait diminué considérablement sans cependant avoir disparu complètement.

L'expérience fut recommencée, mais cette fois on enleva les deux tas de fumier et on constata que l'odeur de la salle avait disparu rapidement et d'une façon complète.

Il y avait donc eu destruction des gaz odorants, de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène carboné, et des produits ammoniacaux.

L'ozone agit sur l'air comme un désinfectant et un microbicide, et, selon Schoenbein, de l'air renfermant $\frac{1}{6000}$ d'oxygène ozoné contenu dans 60 litres d'air suffit pour désinfecter

540 fois son volume d'air chargé de miasmes et d'émanations putrides.

M. J. Chappuis a constaté le pouvoir microbicide de l'ozone en recueillant les poussières de l'air sur des tampons d'ouate, puis en soumettant dans un tube une partie seulement de ces tampons à l'action de l'ozone.

Après avoir préparé dans des flacons avec les précautions convenables, du bouillon de levure de bière, liquide très apte au développement des microbes, il introduisit dans quelques-uns de ces flacons de l'ouate sur laquelle se trouvait la poussière de l'air qui n'avait pas été soumise à l'action de l'ozone.

Au bout de quelques jours le liquide se troubla.

D'autre part, les tampons d'ouate qui avaient été soumis à l'action de l'ozone furent introduits dans les autres flacons, le liquide ou bouillon de levure ne se troubla pas même après vingt jours, aucun développement d'organisme microscopique ne s'étant produit.

Les germes de l'air capables de se développer dans un bouillon de culture de levure de bière sont donc détruits par l'ozone.

Des tubesensemencés avec la bactériidie charbonneuse, le bacille de la fièvre typhoïde, le staphylocoque, les spores de l'aspergillus niger, le bacille de la diphtérie, ne donnent aucune culture dans de l'air renfermant de 1^{mg},5 à 2 milligrammes d'ozone par litre, c'est-à-dire de 0,060 à 0,1 % en volume.

Au bout de cinq jours les cultures meurent, sauf pour l'aspergillus niger.

Pour les cultures fraîches de charbon une action de 24 heures n'a pas d'effet, leur développement se ralentit après 48 heures de séjour et au bout de 96 heures les cultures sont tuées.

Les cultures développées dans du bouillon ne sont pas in-

fluencées, et Christmas admet que l'ozone ne possède une valeur antiseptique qu'à partir de la dose de $0^{\text{mgr}},5$ par litre d'air.

En expérimentant sur le staphylocoque et le bacille de Loeffler, William Morton et Park firent passer sur des cultures sur plaques ou en tubes de l'air riche en ozone, après trois quarts d'heure d'action ils constatèrent que les colonies ne se développaient plus que de moitié.

Le D^r Oudin a constaté que si l'on ozonise un tube de culture renfermant un substratum nutritif solidifié par la gélatine, la gélose, l'agar-agar, etc. sur lequel se développe une colonie microbienne, il n'y aurait aucune action de l'ozone sur cette colonie.

Même à faible dose il y aurait plutôt augmentation de l'activité lorsque la colonie s'est faite par pénétration dans la masse de l'élément nutritif.

Dans le cas où la colonie se développe en surface, l'air ozoné ralentit son activité et l'arrête même quand il renferme plus de $\frac{5}{1000}$ d'ozone.

Lorsqu'on prend une parcelle de culture ozonée pour ensemer un milieu nutritif, on n'obtient aucun ensemencement quand la semence est prise sur la couche superficielle de la colonie mère.

Si la semence est prise au contraire dans une couche profonde la culture réussit souvent.

Ces résultats différents obtenus sont d'accord avec les principes mêmes de la stérilisation en général.

L'ozone contenu dans l'air à la dose thérapeutique de $0^{\text{mgr}},10$ à $0^{\text{mgr}},15$ par litre n'aurait aucune action sur des cultures en milieu nutritif solidifié.

La prolifération bacillaire dans un bouillon de culture ensemené serait arrêtée en faisant passer pendant un quart d'heure un courant d'air ozoné renfermant 8 à 10 milligrammes d'ozone par litre.

Si l'on considère ces résultats d'expérience on serait obligé d'admettre que l'action de l'ozone sur des cultures en milieu organique deviendrait moins énergique.

D'après le Dr Ohlmüller si l'on procède à la stérilisation du milieu souillé par des matières organiques, ce qui est le cas dans un bouillon de culture, l'ozone agirait d'abord sur les matières organiques, puis après cette action il ferait sentir son pouvoir microbicide.

Dans ces conditions, les matières organiques qui se trouvent dans un milieu à stériliser nuisent donc à la destruction des germes par l'ozone dont l'action stérilisante se trouve être diminuée et par suite retardée.

Il convient de remarquer que dans la pratique industrielle, en opérant avec des quantités d'ozone suffisantes et dans des conditions de contact intense appropriées avec le milieu à stériliser, une action parallèle s'exerce sur la matière organique et sur le milieu que l'ozone stérilise.

Dans une autre série d'essais, le Dr Oudin a montré que l'ozone possédait une action stérilisatrice réellement énergique.

Quatre cents grammes d'eau du canal Saint-Martin contaminée par les espèces de microbes les plus diverses furent prélevés et divisés en deux portions.

Dans la première portion on faisait barboter deux litres d'air ordinaire et brut; d'autre part, on faisait barboter dans la seconde portion du liquide, deux litres d'air qui avaient passé par un ozoneur en marche et tel que l'air ozoné en sortant de l'appareil accusait une teneur de 2 milligrammes d'ozone par litre.

Après cette opération, deux plaques de gélose furentensemencées avec une goutte de chacun des liquides.

La plaqueensemencée avec l'eau brute où avait passé de l'air brut était, au bout de deux jours, criblée de colonies innombrables, tandis que sur la seconde on comptait à peine deux colonies de microbes.

Dans une autre série d'expériences, 50 litres d'air brut furent filtrés sur des bourres d'ouate, dans des conditions identiques, avec un aspirateur débitant un litre en dix minutes.

Une bourre d'ouate était prise comme témoin, et sur l'autre on faisait passer à la même vitesse deux litres d'air ozoné ayant une teneur de 2 milligrammes d'ozone par litre.

Ces deux tampons d'ouate furent secoués sur deux plaques de gélose; au bout de 48 heures, la plaque de gélose où avait été secouée la bourre d'ouate témoin, donna d'innombrables colonies de microbes.

Quant à l'autre tampon d'ouate sur lequel avait passé l'air ozoné, il n'ensemença aucune colonie de microbes sur la plaque de gélose.

L'ozone se détruit par oxydation des matières organiques et il coagule les matières albuminoïdes.

L'ozone doit être rangé dans la catégorie des désinfectants les plus énergiques et comme antiseptique puissant.

Des cultures du bacille de Koch soumises à l'ozonisation se sont développées quatre fois moins vite que les cultures témoins, et ensuite leur développement a été enrayé.

Si l'on se propose de stériliser de l'air, les matières ou poussières organiques destructibles qui s'y trouvent étant altérées au détriment de l'ozone qui lui-même est décomposé et transformé en oxygène sans action, on devra éviter de laisser s'exercer cette action d'altération des matières organiques destructibles par l'ozone en cherchant à diminuer le plus possible la proportion de matières organiques contenues dans l'air, par une filtration par exemple, lorsque l'application le permettra, afin de réaliser les conditions d'économie et de rapidité exigées.

Le dégagement d'ozone sera prolongé jusqu'à ce que le contrôle de l'air traité démontre que la stérilisation est réellement obtenue.

On aura ainsi déterminé les bases qui serviront à la pratique de la stérilisation.

Ce sont ces remarques qui n'ont pas toujours été observées et qui dans certains cas ont conduit par leur non application à des écueils dans les recherches sur la stérilisation de l'air par l'ozone.

L'air sera donc d'autant plus facile à stériliser par l'ozone qu'il renfermera moins de substances oxydables, et en particulier de matières organiques.

Quant aux microbes, leur proportion n'intervient que d'une façon inappréciable sur le ralentissement ou la diminution du pouvoir destructeur de l'ozone, ainsi que l'a montré le regretté professeur Duclaux.

Pour obtenir la stérilisation de l'air, il faut ou envoyer de l'ozone dans le milieu aéré de la pièce qu'on se propose de stériliser, ou faire passer l'air de la pièce ou du milieu qui le renferme dans un espace spécial contenant de l'ozone.

Dans certains cas il peut être nécessaire de fournir à l'ozone un véhicule au moyen de substances appropriées.

Quel que soit le mode opératoire employé, un contact parfait de l'ozone, corps stérilisant, s'impose avec l'air qu'on désire stériliser; c'est-à-dire que l'ozone doit pouvoir agir sur chaque particule d'air soumis à la stérilisation.

On conçoit que de telles conditions ne sont pas toujours faciles à remplir; mais les appareils qui seraient susceptibles de cette réalisation, d'une façon économique, sans provoquer une augmentation disproportionnée et nuisible de la teneur de l'air en ozone après l'action stérilisante doivent être considérés comme le desideratum.

Bien entendu, il faut que les appareils producteurs d'ozone fournissent un gaz pur ou plutôt non accompagné de corps susceptibles de provoquer des actions nuisibles sur l'organisme.

L'ozone peut trouver son emploi comme un puissant agent d'assainissement dans les hôpitaux, les appartements, les ate-

liers, les écoles et tous les locaux où il peut y avoir une agglomération.

Dans les écuries, porcheries, et dans les locaux, usines ou ateliers où se dégagent des odeurs et vapeurs malsaines et nauséabondes, l'ozone pourra être employé avec avantage.

C'est ainsi que les ateliers de triage de chiffons, les fabriques d'engrais, de gélatine, de colle, les usines qui travaillent les peaux, les os, les crins, les graisses, les cornes et tous les produits de la dépouille animale, ainsi que les fabriques qui rejettent des produits résiduaires susceptibles d'être un foyer d'émanation dangereuse pour la santé publique, peuvent rechercher l'ozone non-seulement comme un désinfectant mais aussi comme un antiseptique énergique.

Dans l'industrie des fermentations, distillerie, brasserie, œnologie, vinaigrerie, cidrerie et dans toutes celles où il est avantageux de recourir à de l'air stérile, pendant ou après la fabrication, si l'on ne veut pas s'exposer à des troubles, à des pertes de bénéfices, l'ozone pourra trouver son emploi pour la stérilisation de l'air utilisé.

Schoenbein avait proposé de désinfecter l'air par l'ozone, puis ce fut de Carvalho qui, en 1876, présenta à l'Académie des Sciences un appareil destiné à assainir l'air des appartements au moyen de l'ozone.

Cet appareil était constitué par une espèce de condensateur électrique communiquant avec une bobine de Ruhmkorff actionnée par une pile.

L'ozogène, ainsi appelé par son inventeur, s'adaptait aux cloisons de l'appartement, et le passage de l'air à travers l'effluve était activé par un aspirateur formé par une sorte d'entonnoir allongé.

Malheureusement, cet appareil ne présentait qu'une puissance très faible, et les résultats obtenus ne furent pas satisfaisants.

Depuis, des essais ont été poursuivis par un grand nombre de constructeurs et des résultats à retenir ont été produits avec certains appareils.

En 1899, l'hôpital Boucicault installa un ensemble d'appareils de la Cie F^o de l'Ozone, pour ozoner 1400 mètres cubes d'air à l'heure.

Le courant continu de l'hôpital Boucicault de 110 volts a été transformé en courant alternatif à l'aide d'un alterno-moteur pour augmenter la tension.

Cet alterno-moteur sert de transformateur et le courant alternatif obtenu est employé pour faire tourner les ozoneurs rotatifs au nombre de trois.

Un distributeur (fig. 104), appelé ventilateur mélangeur, envoie l'ozone produit dans les salles de l'hôpital.

Deux tubulures coniques T_1 et T_2 , réglées par un robinet, débitent l'ozone qui se

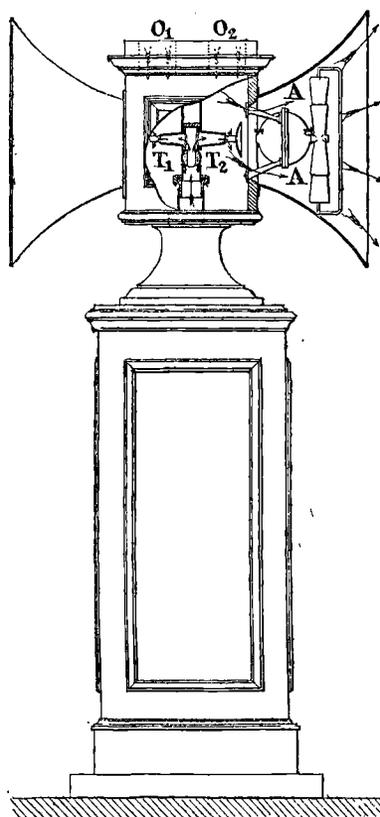


Fig. 104. — Appareil distributeur d'air ozoné à l'hôpital Boucicault.

mélange à l'air; cet air ozoné traverse deux cornets dans lesquels se meuvent deux hélices de ventilateur qui le distribuent dans l'hôpital.

F. Chadefaux a combiné un appareil pour assainir les appartements, en produisant un courant d'ozone par le passage de l'air autour des plateaux d'une machine électrique du genre de Holtz.

Tout le système est contenu dans une boîte, l'air aspiré

par un soufflet est envoyé dans la boîte où il s'ozonise et sort dans l'appartement par un orifice dans lequel on dispose un coton imbibé de matières volatiles telles que l'eucalyptus ou la créosote.

J. Harris a construit un petit appareil (fig. 105), présentant une surface d'environ 50 centimètres cubes et une hauteur de 50 centimètres qui permettrait, selon l'auteur, de stériliser 1700 mètres cubes d'air en dix minutes par l'ozone produit.

Une bobine de Ruhmkorff reçoit le courant d'une source appropriée, après son passage dans la bobine, le courant qui est déjà à un voltage et à une fréquence élevée est envoyé à un transformateur qui le porte à une très haute tension.

Le courant ainsi transformé est mis en communication avec deux écrans métalliques séparés l'un de l'autre et placés parallèlement, d'une façon verticale, dans une boîte.

Ces écrans sont munis d'une grande quantité de pointes métalliques entre lesquelles jaillissent les étincelles.

La boîte peut être fermée à sa partie supérieure ou munie d'un tube à l'une de ses extrémités pour l'entrée de l'air à purifier.

Un petit ventilateur électrique est placé à l'autre extrémité de la boîte, partie opposée à celle où est fixé le tube.

Si la boîte est simplement ouverte, l'air est aspiré par le ventilateur dans la caisse après son passage dans le compartiment renfermant les écrans à pointes métalliques où se

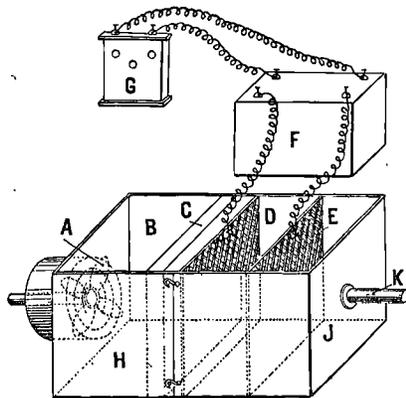


Fig. 105. — Appareil G. Harris pour la stérilisation de l'air par l'ozone.

produit le dégagement d'ozone, et il est renvoyé ozonisé dans l'appartement.

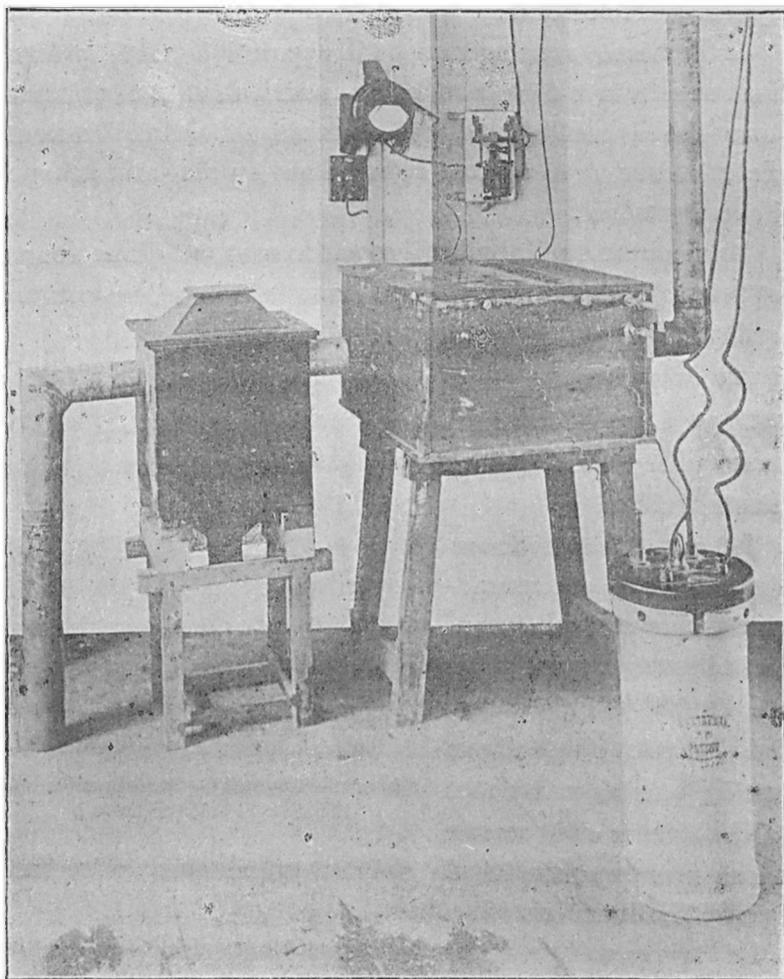


Fig. 106. — Stérilisation de l'air par l'ozone.
Dispositif de la *The Electric Ozone Syndicate Limited*.

Dans le cas où la boîte est fermée, l'aspiration de l'air dans la pièce de l'appartement se fait par le tube placé sur l'un des côtés de la boîte, au moyen du ventilateur.

L'air s'ozonise par son passage dans le compartiment aux écrans métalliques, et sort par le ventilateur.

Nous donnons (fig. 106) une photogravure représentant le dispositif employé par la *The Electric Ozone Syndicate Limited*, pour obtenir la stérilisation de l'air.

L'air à stériliser est aspiré par un ventilateur qui l'oblige à passer à travers un ozoneur d'où il sort après avoir subi l'action de l'effluve et par suite sa stérilisation.

Ainsi qu'il a été dit précédemment, l'ozone par sa présence dans l'air atmosphérique produit un heureux effet d'assainissement ; aussi ce gaz oxydant joue-t-il un rôle important au point de vue de l'hygiène et de la santé publiques.

Sans entrer dans la discussion des pourcentages variables d'acide carbonique dans les divers métropolitains français et étrangers : Métropolitain anglais, métropolitain underground railway et métropolitain de Paris, au point de vue des influences respiratoires sur l'organisme il convient de remarquer toutefois, en ce qui concerne le métropolitain de Paris, qu'il se forme une production d'ozone continuelle faisant sentir son action destructive sur les microbes répandus dans l'air atmosphérique.

En effet, par la traction électrique il se produit entre les roues des voitures en marche et les rails des étincelles d'autant plus fortes que le temps est plus sec.

Sous l'influence des décharges électriques continues, l'air est oxydé et transformé en ozone qui se répand dans l'atmosphère en proportion peu considérable, il est vrai chaque fois, mais qui n'en exerce pas moins cependant une action microbicide efficace par la continuité de sa production.

Divers produits composés de plantes aromatiques et d'huiles essentielles sont vendus dans le commerce comme dégageant de l'ozone pour assainir les appartements et autres locaux.

Ces produits sont placés dans des appareils appropriés pour faciliter leur diffusion dans l'air atmosphérique.

En ce qui concerne la production d'ozone par de tels produits, nous avons traité cette question en général, dans le chapitre spécial de cet ouvrage réservé au dégagement de l'ozone par les oxydations lentes.

CHAPITRE III

ACTION DE L'OZONE SUR L'EAU ET SA STÉRILISATION

§ I. — ACTION DE L'OZONE SUR L'EAU

a) *Action microbicide de l'ozone.* — Les premiers essais sur la stérilisation des eaux furent effectués en France, en 1886, dans le laboratoire de M. de Méritens.

Le dispositif employé avec les moyens dont on disposait à l'époque, consistait à produire de l'ozone avec un œuf électrique au moyen d'une bobine de Ruhmkorff actionnée par une machine à courants alternatifs de Méritens, et à aspirer l'air ozoné par une aspiration d'eau pour le faire passer de bas en haut dans une colonne remplie de petites billes en verre sur lesquelles se déversait l'eau à stériliser par la partie supérieure qui descendait en minces filets par une série de petits tubes placés circulairement.

Après des expériences faites sur la stérilisation de l'eau par l'ozone, au moyen des ozoneurs Séguy, M. Fröhlich, Ingénieur à la Société Siemens et Halske, entreprit en 1891 une série d'essais sur la stérilisation industrielle des eaux.

A la suite de ces essais, une note fut présentée à la Société électrotechnique de Berlin dans laquelle il était admis que la stérilisation des eaux par l'ozone pouvait entrer dans le domaine industriel. Il était aussi admis que l'ozone en pré-

sence d'une eau contaminée par les bacilles du charbon, du choléra, du typhus, etc., renfermant des matières oxydables s'attaque d'abord à ces matières, puis agit une fois qu'elles sont oxydées, sur les bacilles en produisant leur destruction.

Le Dr Ohlmüller fut chargé par le Conseil impérial allemand, en 1891, d'élaborer un rapport « sur l'influence de l'ozone sur les bactéries » ; ce rapport constatait en terminant que l'ozone agissait d'une manière très puissante sur les bactéries qui flottent dans l'eau, à condition toutefois que l'eau ne soit pas trop souillée par les matières organiques inertes.

Il est donc facile de concevoir qu'il n'est pas étonnant que certains expérimentateurs, en agissant sur des bouillons de culture, aient trouvé que l'action microbicide de l'ozone était lente.

Il n'en est pas de même si l'on agit sur l'eau contenant seulement des spores, dans ce cas l'action microbicide se fait sentir rapidement et efficacement même sur les spores très résistantes du bacille du charbon.

Pour obtenir la stérilisation des eaux en grand, il fallait des générateurs industriels d'ozone, des essais furent poursuivis, tout d'abord, avec ceux de Siemens et Halske, de Tindal et de Schneller.

En 1893 MM. Schneller et Van der Sleen avec Tindal construisirent un appareil industriel pour la stérilisation de l'eau en grand et l'installèrent à Oudshoorn, en Hollande, pour le traitement des eaux du vieux Rhin.

Le docteur E. Van Ermengem alla étudier sur place le système de stérilisation industrielle des eaux par l'ozone, et après avoir continué ses recherches dans son laboratoire, transmit un rapport sur cette question à M. le Ministre de l'Agriculture et de l'Industrie en Belgique.

Après passage pendant 10 minutes, de 5 litres d'air ozoné

titrant 15^{milligr},₂ d'ozone par litre dans de l'eau, renfermant 3 717 000 spores du bacille du charbon par centimètre cube, le Dr Van Ermengem constata que l'eau était complètement débarrassée de ces germes.

La stérilisation était obtenue d'une façon aussi parfaite en employant des quantités moindres d'ozone lorsqu'on avait affaire à une eau chargée de germes du choléra ou de la fièvre typhoïde.

Il importait par conséquent de constater si le système usité à Oudshoorn était susceptible de tuer tous les microbes aquatiques qui se retrouvent dans les eaux de rivière, et si la destruction des espèces pathogènes les plus redoutables et les plus résistantes pouvait se produire dans des conditions semblables lorsque ces eaux viendraient à être mélangées à l'eau du Vieux Rhin en traitement à l'usine de stérilisation.

Il fallait encore se rendre compte si la stérilisation pouvait être obtenue régulièrement et constamment pendant un fonctionnement de longue durée des appareils employés. Or, il résulte des expériences entreprises par le Dr Van Ermengem, que l'air ozoné par son contact avec l'eau, détruit la plupart des microbes en voie de végétation.

Lorsqu'on fait agir d'une façon convenable l'air chargé d'ozone, on peut toujours stériliser complètement une eau comme celle du Vieux Rhin, du moment que le temps de contact est suffisamment prolongé.

Nous devons ajouter que l'action de l'ozone sur l'eau doit être telle que ce gaz stérilisant puisse se trouver mélangé intimement à l'eau en traitement, afin que chaque partie infinitésimale de cette eau renfermant des microbes soit en contact avec l'ozone pendant le temps nécessaire.

Certaines bactéries sporulées offrent une résistance vitale considérable quel que soit le moyen de destruction employé, c'est ainsi que les espèces du genre *B. Subtilis*, et *B. Ramosus*.

résistent même au contact de la vapeur ou de l'eau à 100° qui aurait agi plusieurs heures.

L'ozone cependant peut stériliser complètement une eau qui contient de grandes quantités de ces organismes dans la période de sporulation.

Après avoir introduit dans de l'eau filtrée un grand nombre de spores du *B. Ramosus*, de telle sorte que cette eau donnait 28 000 colonies par centimètre cube, et titrait 0^{sr},0379 de permanganate de potasse par litre, cette eau fut soumise à l'ozonisation.

Sur 13 échantillons examinés en tubes roulés, M. Van Ermengem constata que 11 étaient stériles, deux donnèrent une colonie de *B. Ramosus* et une colonie d'une espèce non liquéfiante, et enfin un tube donna une colonie du *B. Subtilis*.

Dans d'autres essais, les spores soumis à la stérilisation provenaient de deux bacilles différents : le *B. Subtilis* et une espèce très résistante : le *B. Rubiginosus*.

Un centimètre cube d'eau filtrée additionnée de cultures de ces microbes en sporulation contenait 32 000 colonies ; sur dix huit échantillons examinés, dix-sept furent trouvés parfaitement stériles après huit jours d'incubation à + 37°.

Des expériences ont aussi été faites sur des eaux sales riches en matières organiques et contenant d'innombrables microbes pathogènes des plus résistants.

Le microbe pathogène choisi était le *Bacterium Coli* qui est considéré comme le microbe pathogène non sporulé offrant le plus de résistance à sa destruction.

L'eau fut additionnée de 7 830 000 bactéries par centimètre cube, et titrait 0^{sr},020 de permanganate. Après ozonisation, douze ballons furentensemencés, et à 18°, aucun développement n'eut lieu dans les douze échantillons. Soumis à l'incubation, quatre tubes donnèrent 24 heures après une culture, et des plaquesensemencées avec ces cultures fournirent pour trois échantillons une colonie du *B. Subtilis*.

Aucun ballon ne donna une seule colonie du B. Coli.

Des divers essais effectués sur l'action stérilisatrice de l'ozone sur l'eau, il résulte que l'ozone produit une stérilisation complète des eaux, en grande quantité, comme celles provenant des rivières, même si elles renferment un grand nombre de microbes pathogènes très résistants, à condition toutefois que les eaux en traitement possèdent un titre en permanganate qui ne dépasse pas certaines limites.

En France, on ne resta pas insensible à de pareils résultats; le Dr Ogier, directeur du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police, fut envoyé en mission à Oudshoorn, et M. H. Tindal installa un de ses appareils à l'exposition d'hygiène du Champ de Mars, à Paris, en 1895.

Les docteurs Roux, Repin et Marmier purent dans ces conditions examiner la méthode, faire des analyses et des essais bactériologiques; ils ont constaté l'action éminemment stérilisatrice de l'ozone et que cette méthode présente des avantages sérieux pour la stérilisation des eaux d'alimentation.

Le Conseil municipal de Paris, encouragé par ces résultats après un rapport de M. Paul Escudier, au nom de la 6^e commission, sur l'installation aux bassins filtrants de Saint-Maur, du procédé de stérilisation des eaux de rivière par l'ozone, vota dans sa séance du 16 avril 1896, l'autorisation de faire des essais en grand dans une usine spécialement affectée à cet effet, et où l'eau de la Marne serait traitée.

Nous examinerons plus loin, dans le paragraphe spécial à la stérilisation de l'eau proprement dite, l'installation que cette usine comportait ainsi que celle d'Oudshoorn en Belgique.

Pendant trois mois, en 1898, l'usine de St-Maur a fonctionné en traitant de cinq mille à douze mille mètres cubes d'eau par jour.

Par lettre du 4 février 1899, M. le docteur Cornil, sénateur,

directeur du Laboratoire d'Anatomie pathologique, fut désigné par la ville de Paris, comme arbitre.

Nous donnons ci-après les résultats obtenus par la stérilisation des eaux au moyen de l'ozone pour servir à l'histoire de la stérilisation des eaux, mais nous ferons remarquer que les quantités d'ozone employées pour obtenir ces résultats n'ont pas été spécifiées par Tindal.

LABORATOIRE

D'ANATOMIE PATHOLOGIQUE

Paris, le 12 Janvier 1899



Section de Bactériologie



CHEF DU LABORATOIRE

DOCTEUR BEZANÇON



*Analyse d'eau prélevée à St-Maur-les-Fossés
dans l'Établissement du Baron Tindal*

L'eau à analyser a été recueillie par nous le 26 décembre 1898, à l'émergence des tuyaux qui la déversent dans un grand récipient situé en dehors de l'usine.

Cette eau a été recueillie dans des flacons stérilisés et emportée au Laboratoire où elle a étéensemencée une heure après la prise.

L'ensemencement a été pratiqué de la façon suivante :

Dix fioles de Gayon dans lesquelles avait été coulée de la gélatine stérilisée sontensemencées chacune avec une goutte d'eau non diluée.

Cinq fioles sontensemencées chacune avec deux gouttes d'eau non diluée.

Au bout de quinze jours de séjour à l'étuve à 20°, il ne s'est développé aucune colonie microbienne sur ces quinze fioles.

Nous avons complété l'expérience enensemencant aussi dix gouttes d'eau non diluée dans dix tubes de bouillon. Ces tubes ont été mis à l'étuve à + 37°.

Au bout de 15 jours deux tubes seulement contenaient des germes, ces germes étaient du *bacillus subtilis*.

L'eau que nous avons examinée est donc absolument pure puisqu'elle ne contient aucun germe autre que le *bacillus subtilis*.

Une analyse faite un mois auparavant, par nous, avait déjà donné des résultats identiques.

Signé : D^r FERNAND BEZANÇON

Chef du Laboratoire de Bactériologie.

Les appareils employés à l'usine d'Oudshoorn ne furent pas seuls à donner de bons résultats, au point de vue microbicide; des appareils élaborés par d'autres constructeurs tels que Abraham et Marmier, Otto, Andréoli, Siemens et Halske, de Frise, etc. montrèrent que la stérilisation de l'eau par l'ozone pouvait être obtenue aussi d'une façon efficace; le côté économique de la question sera abordé ensuite pour chacun de ces systèmes.

Nous examinerons plus loin les résultats récents obtenus à l'Usine des Eaux à Saint-Maur, par le procédé de Frise.

Dans leur rapport sur la stérilisation des eaux par l'ozone fourni à l'aide des appareils Otto, MM. A. Loir et Fernbach se sont exprimés en disant que :

L'effet le plus remarquable, celui qui avait fait l'objet de leurs expériences, c'était la destruction des germes présents qui est radicale, complète dans les appareils de laboratoire.

Dans les appareils industriels, le nombre des germes est réduit à un taux infime au-dessous duquel il serait vain de chercher à descendre dans des appareils destinés à fonctionner en grand, d'une manière ininterrompue, comme lorsqu'il s'agit de l'alimentation d'une ville en eau potable.

D'ailleurs, parmi les germes qui restent vivants et qui appartiennent toujours aux espèces connues comme les plus résistantes, on n'en trouve point de pathogènes.

A la suite de ses expériences sur la stérilisation des eaux de la Seine et de la Vanne par l'ozone, Otto a dressé les deux tableaux suivants, résumant les résultats obtenus.

Eau de Seine

Non ozonée	Ozonée		
	première phase	deuxième phase	
B. Fluorescens liquéfaciens.	} Plus de microbes pathogènes	o	
B. Coli communis		»	
E. Termo		»	
B. Proteus vulgaris		»	
M. Prodigiosus		»	
B. Subtilis		B. Subtilis	»
M. Aquatilis		»	»
M. Luteus		M. Luteus	»
M. Austrantiacus		»	»
Penicillium glaucum.		Penicillium glaucum	»
Aspergillus niger	»	»	

Eau de la Vanne

Non ozonée	Ozonée		
	première phase	deuxième phase	
B. Fluorescens liquéfaciens.	} Plus de microbes pathogènes	o	
B. Coli communis		»	
B. Subtilis		B. Subtilis	»
M. Ferridosus		»	»
M. Aquatilis		M. Aquatilis	»
M. Caudicans		»	»
Levure rose		Levure rose	»
Penicillium glaucum.		»	»
Aspergillus niger		»	»

En 1898, MM. Abraham et Marmier demandèrent à l'Administration Municipale de Lille l'autorisation d'installer à l'usine élévatoire des sources d'Emmerin, un appareil industriel producteur d'ozone pour juger de l'efficacité de la méthode de stérilisation.

L'Administration Municipale de Lille désigna une commission scientifique pour contrôler les résultats et lui donner son avis sur la valeur du procédé.

Cette commission était composée de MM. le docteur Staes-Brame, adjoint au Maire de Lille, président, le docteur Roux, Membre de l'Académie de Médecine, sous-directeur à l'époque, et actuellement directeur de l'Institut Pasteur de Paris.

Buisine, professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Lille.

Docteur Calmette, Directeur de l'Institut Pasteur de Lille, professeur à la Faculté de Médecine de Lille.

Bouriez, expert-chimiste.

A la suite des observations des analyses bactériologiques et chimiques qui avaient été effectuées du 10 décembre 1898 au 12 février 1899, la commission déposa ses conclusions le 12 février 1899 où il est dit que :

Tous les microbes pathogènes ou saprophytes, que l'on rencontre dans les eaux étudiées par elles, sont parfaitement détruits par le passage de ces eaux dans la colonne ozonatrice.

Seuls quelques germes de bacillus subtilis résistent.

On compte encore un germe appartenant à cette espèce par 15 centimètres cubes d'eau traitée avec une concentration d'ozone égale à 6 milligrammes par litre d'air.

Avec une concentration de 9 milligrammes le nombre des germes de B. Subtilis revivifiables par la culture en bouillon s'abaisse à moins de 1 pour 25 centimètres cubes d'eau traitée.

Il importe de remarquer que le *B. Subtilis* est tout à fait inoffensif pour l'homme et pour les animaux; et d'ailleurs les germes de ce microbe résistent à la plupart des moyens de destruction, tels que le chauffage à la vapeur sous pression à 110°.

Il n'est donc pas utile d'exiger sa disparition complète des eaux destinées à la consommation, et il est considéré comme

Nature du liquide	Watts- heures dépensés par m ³	Microorganismes par mètre cube	
		Avant Ozonisa- tion	Après Ozonisa- tion
Eau d'égout diluée	221,32	22 000	0
» »	237,6	24 000	10
» »	237,6	22 000	0
» »	220	18 000	10
» »	237,6	27 000	10
» »	237,6	22 000	0
» »	220	15 000	40
» »	316,6	3 500	0
» »	286	40 000	0
» »	286	110 000	40
» »	196,24	6 000	0
Culture diluée du <i>B. Communis</i>	167,2	40 000	40
» » »	152,24	50 000	0
» » »	176	14 000	0
» » »	176	13 000	20
» » »	176	11 500	0
Culture diluée du <i>B. Fluorescens Liquefaciens</i>	156,4	7 000	0
Culture diluée du <i>B. Communis</i>	166	3 000	0
» » »	166	2 600	0
» » »	147,4	3 600	0
» » »	138	13 000	0
Culture de <i>B. Communis</i> et Eau d'égout.	138	16 000	10
» » » »	138	15 000	40

très suffisante la stérilisation obtenue par l'air ozoné avec une concentration de 5 à 6 milligrammes par litre, dans les conditions où se placent MM. Abraham et Marmier.

Dans ses expériences sur la stérilisation des eaux par l'ozone, Andréoli faisait passer l'eau à traiter dans une série de cuves où l'air ozoné était envoyé dans la dernière cuve au moyen d'une soufflerie et traversait toutes les cuves de la série en allant dans le sens inverse de celui de l'eau.

En opérant aussi sur des eaux très souillées par des microbes, telles que des eaux d'égout et des eaux renfermant des cultures de microbes, les résultats obtenus ont été les suivants (voir le tableau de la page 294)

A la suite d'une délibération du Conseil municipal de Paris, M. de Frise a été autorisé en 1903, à poursuivre des essais sur la stérilisation des eaux par l'ozone à l'Usine municipale de la Ville de Paris, à Saint-Maur.

Nous donnons ci-après les résultats obtenus avec ce procédé par M. le Dr Bezançon, professeur agrégé, chef du Laboratoire de Bactériologie à la Faculté de Médecine de Paris.

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

LABORATOIRE
DE BACTÉRIOLOGIE

Paris, le 8 Mai 1904.

*

Analyse bactériologique d'eau de Marne, filtrée sur bassins de sable, stérilisée au moyen de l'ozone (système de Frise)

L'eau à analyser a été prélevée par nous-même le 14 avril 1904, à Saint-Maur.

Cette eau a été puisée au moyen de pipettes stérilisées dans des siphons déverseurs communiquant avec les sorties des stérilisateur et ensemencées sur place ; les ozoniseurs étaient en marche régulière, et stérilisaient chacun 40 mètres cubes par heure.

Un centimètre cube de l'eau a été distribué dans 5 fioles de Gayon contenant de la gélatine stérile fondue au bain-marie ; ces fioles ont été ensuite, après solidification de la gélatine, emportées au Laboratoire de la Faculté de Médecine, et mises à l'étuve à 20°.

Des 5 flacons ensemencés, 3 sont restés absolument stériles ; dans chacun des deux autres, il s'est développé une colonie de microbes liquéfiantes que l'examen microscopique et le caractère de culture ont montré être du bacillus subtilis.

Le 30 avril, l'expérience a été renouvelée, dans les mêmes conditions ; l'eau a été puisée à la sortie du stérilisateur n° 1 et du stérilisateur n° 2 ; l'examen pratiqué le 8 mai a montré le développement de 7 colonies par centimètre cube, pour chacune des prises ; ces colonies semblent pour la plupart être des colonies de subtilis ou de microbes sporulés.

Signé : D^r FERNAND BEZANÇON.

Dans le tableau suivant, nous donnons certains résultats obtenus avec les analyses micrographiques par M. le D^r Bezançon, sur l'eau de Marne traitée par le système de Frise.

Date	Nature de l'eau traité	Colonies développées par centimètre cube	
		Avant l'ozonisation	Après l'ozonisation
14 avril	Eau filtrée de la ville . . .	1 550	2 B. Subtilis
30 »	» » . . .	107	7 » ou B. Sporulées
7 mai	» » . . .	200	1 » »
» »	» + 12 ^o / _o d'eau brute.	1 000	0 » »
19 »	» de la ville. . .	120	2 B. Sporulées
» »	» + 12 ^o / _o d'eau brute.	800	3 »
17 »	» de la ville. . .	1 400	2 »
» »	» + 12 ^o / _o d'eau brute.	2 680	2 .

Un grand nombre d'essais ont été effectués sur le système de stérilisation des eaux par le procédé Siemens et Halske, entre autres par les D^{rs} Ohlmüller, Fr. Prall, Proskauer et Schuder qui ont fourni des résultats satisfaisants au point de vue bactériologique.

Ces résultats les ont conduits à déposer des rapports concluants ; le D^r Ohlmüller fit à ce sujet une communication, en septembre 1903, à l'Assemblée des Hygiénistes allemands à Dresde.

En dehors des usines de stérilisation des eaux qui ont été installées à Oudshoorn, à Bruxelles, à Paris et à Lille, les procédés de traitement des eaux par l'ozone ont été utilisés par les villes de Blankenberghe, de Schiedam, de Martinikenfeld, de Wiesbaden, de Paderborn, de Nieuwersluis et de Charlottenbourg.

Dans ces deux dernières, des observations ont été faites par le D^r Van t'Hoff, où l'installation est due à Vosmaer-Lebret.

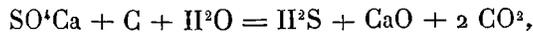
Les eaux, qui renfermaient à Schiedam de 200 à 1 000 colonies par centimètre cube ozoné et à Nieuwersluis 20 000 colonies par centimètre cube, après une ozonisation par l'air ozoné renfermant de 3 à 3^{msr},5 d'ozonè, ont donné à l'analyse bactériologique comme moyenne des colonies 1 pour l'eau de Schiedam et 0 pour l'eau de Nieuwersluis.

Par toutes les observations et analyses bactériologiques que nous venons d'examiner, on ne peut mettre en doute la valeur réelle que possède l'ozone au point de vue de la stérilisation complète et industrielle des eaux destinées à la consommation, question qui intéresse au plus haut point l'hygiène publique et l'économie sociale.

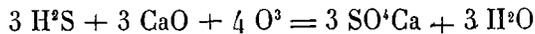
b) Action de l'ozone sur la composition chimique de l'eau.
— L'action de l'ozone sur les matières organiques ou minérales contenues dans les eaux se traduit par des transformations dans leur composition chimique, par suite du grand

pouvoir oxydant de ce gaz mis en œuvre. Il était donc nécessaire d'étudier ces transformations, et de constater si elles ne donnaient pas lieu directement ou indirectement à des substances nuisibles à la santé.

Si l'on considère l'hydrogène sulfuré, corps toxique qui se trouve parfois dans les eaux, et qui est le résultat de la réduction des sulfates contenus dans les eaux par des matières organiques



on constate facilement que par l'ozone cet hydrogène sulfuré est converti en sulfate, corps non nuisible.



L'ammoniaque, corps provenant des décompositions de matières organiques, est transformé en nitrites ou en nitrates sous l'action de l'ozone, ce qui permet d'expliquer dans certains cas que, dans les eaux qui renferment de l'ammoniaque libre, on constate parfois une légère augmentation dans la teneur en nitrates après l'ozonisation.

Non seulement dans une eau, l'ozonisation abaisse dans une forte proportion le taux de l'ammoniaque libre qui entre dans sa composition, mais encore celui de l'ammoniaque albuminoïde et des matières organiques oxydables par le permanganate de potasse.

Lorsqu'on examine analytiquement le poids du résidu sec à 180°, on constate que ce poids est sensiblement le même lorsque l'eau est ozonée, on admet en conséquence que certaines substances sont brûlées partiellement par l'ozone et transformées en corps amidés plus stables.

Les diverses matières minérales telles que : les chlorures, les sulfates, sauf cependant les sulfates alcalino-terreux ne sont pas influencés par l'ozone, mais quelquefois on constate la précipitation de carbonate de chaux.

Dans les résultats analytiques de MM. Buisine et Bourriez pour les eaux d'Emmerin, avant et après le traitement par l'ozone avec le procédé Abraham et Marmier, on constate du reste qu'ils sont en rapport avec les considérations que nous avons faites sur les variantes de la composition chimique.

En ce qui concerne les nitrates, il n'y a pas eu dans ces résultats une augmentation, mais il est bon de remarquer que l'ammoniaque dosé par le réactif de Nessler a donné 0 pour résultat.

Corps analysés contenus dans l'eau	Eau	
	non traitée par litre	traitée par litre
	grammes	grammes
Matières organiques (évaluées en acide oxalique).	0,014	0,003
» (en oxygène procédé A. Lévy).	0,00088	0,00080
Azote nitrique (en nitrate de potasse, procédé Schloesing)	0,034	0,030
Azote nitrique (procédé Grandval et Lajoux)	0,020	0,019
Azote nitreux (par la métophénylène-diamine)	0	0
» (par la résorcine)	0,005	0,003
Ammoniaque (par le réactif de Nessler)	0	0
Oxygène dissous	9 ^{mgr} ,7	9 ^{mgr} ,8

La Commission Scientifique désignée par l'Administration Municipale, dans son rapport présenté à la Municipalité de Lille sur la stérilisation industrielle des eaux potables par l'ozone, a conclu à la suite des résultats analytiques, que :

L'ozonisation de l'eau n'apportait dans celle-ci aucun élément étranger préjudiciable à la santé de ceux qui en feraient usage.

Au contraire, par suite de la non augmentation de la teneur en nitrates et de la diminution considérable de la teneur en matières organiques, les eaux soumises au traite-

ment par l'ozone sont moins sujettes aux pollutions ultérieures et sont par suite moins altérables.

En outre, l'ozone n'étant autre chose qu'un état moléculaire particulier de l'oxygène, l'emploi de ce corps présente l'avantage d'aérer énergiquement l'eau et de la rendre plus saine et plus agréable pour la consommation sans lui enlever aucun de ses éléments minéraux utiles.

La considération de ces conclusions et des résultats analytiques précédents montre que les effets produits par l'ozonisation de l'eau sont particulièrement remarquables.

Dans d'autres essais effectués sur l'eau de Seine par M. Van der Sleen, des résultats de même ordre ont été obtenus.

Dans le tableau ci-après, nous résumons les variantes de la composition chimique de l'eau en ce qui concerne les composés de l'azote et les matières organiques:

Corps contenus dans l'eau en milligrammes par litre	Eau de Seine					
	Brute	Ozonée	Brute	Ozonée	Brute	Ozonée
Ammoniaque libre	0,271	0,136	0,196	0,086	0,147	0,101
Ammoniaque albuminoïde	0,364	0,202	0,536	0,198	0,287	0,205
Acide nitreux	0	0	0	0	0	0
Acide nitrique	1,42	2,01	7,1	5,4	2,74	2,21
Matières organiques exprimées par le poids d'oxygène emprunté au permanganate	4,29	2,11	3,98	1,79	2,64	1,44

Les chiffres consignés dans ce tableau accusent une diminution de 50 % pour l'ammoniaque libre, pour l'ammoniaque albuminoïde et pour les matières organiques.

De plus, tous ces échantillons d'eau contenaient une assez forte proportion d'ammoniaque libre, mais un seul a fourni une augmentation en acide nitrique.

L'action de l'ozone sur divers corps minéraux et organiques contenus dans l'eau vient d'être examinée, il reste à connaître, au point de vue de l'influence de l'ozone sur la composition chimique de l'eau, si l'ozone exerce une action neutralisante des poisons d'origine microbienne : toxines, toxalbumines, ptomaïnes.

Cet examen est d'autant plus utile, qu'il est permis d'admettre que ces poisons microbiens peuvent agir en produisant une intoxication lente, ou en prédisposant d'une façon spéciale les organes digestifs au développement des microbes typhiques, cholériques, etc.

Or, les matières organiques les plus facilement oxydables sont les plus complexes et les plus dangereuses et comprennent les produits toxiques microbiens : toxines, toxalbumine, ptomaïne.

D'après les divers résultats analytiques que nous avons cités précédemment, le taux des matières organiques s'était abaissé dans des proportions considérables par l'ozonisation ; dans ces conditions, il était à prévoir que les poisons microbiens susceptibles de se trouver dans les eaux souillées seraient en majeure partie, et peut être en totalité, détruits par l'ozone. MM. Roux et Vaillard, d'abord, puis Van Ermengem ont constaté que l'ozone détruisait les toxines.

Après avoir préparé une dilution de toxine tétanique au dixième, et constaté qu'un demi centimètre cube de cette préparation suffisait pour tuer une souris, la dilution de toxine soumise alors pendant 10 minutes à l'action de l'ozone devint complètement inoffensive.

Des considérations exposées sur l'influence de l'ozone sur la composition chimique des eaux, il résulte que les modifications apportées aux eaux par cette action sont des plus favorables à l'eau de consommation au point de vue des conditions que doit présenter une bonne eau pour être absorbée par l'organisme.

c) *Action de l'ozone sur les propriétés organoleptiques de l'eau.* — Il est nécessaire qu'une eau destinée à la consommation soit saine, digestive et agréable à boire.

Or nous avons vu qu'en ce qui concerne les chlorures, leur proportion reste la même après l'ozonisation, et quant aux nitrates leur teneur est généralement diminuée.

Relativement aux carbonates alcalino-terreux, ces sels sont partiellement précipités, et les sulfates alcalino-terreux accusent une précipitation sensible par l'ozonisation.

Si l'on ajoute à ces résultats les réductions considérables sur les proportions de matières organiques, d'ammoniaque libre et d'ammoniaque albuminoïde, on se rend compte qu'une eau ozonée doit présenter les caractères d'une bonne eau, relativement à ses propriétés organoleptiques.

Une eau brute à odeur nauséabonde, même très colorée, subit par l'ozonisation une décoloration et une désodorisation.

L'action de l'ozone rend l'eau limpide, claire, incolore, inodore et lui fournit un apport d'oxygène par la transformation de l'ozone introduit au cours de la réaction stérilisante.

Cette oxygénation la rend agréable à boire et digestive.

Les eaux, même teintées par des résidus chimiques, tourbeux, ou par des sels et oxydes de fer, sont décolorées et ces matières sont éliminées, mais naturellement en provoquant une dépense d'ozone afférente à cette action.

Par l'ozone, les eaux souillées de détritus, de corps en putréfaction, qui seraient colorées et nauséabondes inutilisables dans l'économie, deviennent des eaux potables et agréables à boire après l'ozonisation, mais elles nécessitent comme précédemment une dépense d'ozone particulière.

Il y a, dans le traitement à l'ozone judicieusement combiné à divers effets de réaction, l'élaboration possible de procédés de purification et de stérilisation de certaines eaux

résiduaire de fabriques et d'usines qui pourraient alors être rejetées sans inconvénient pour la santé dans les rivières et cours d'eau en satisfaisant ainsi aux conditions que réclame l'administration publique, malheureusement trop peu souvent réalisées par suite de négligence ou de difficulté d'application de certaines méthodes.

Dans cette voie, des études et recherches ont été entreprises, il serait intéressant de les poursuivre, sans perdre de vue le côté économique base de la résolution des problèmes industriels.

d) De l'apport des substances étrangères par l'ozonisation de l'eau. — Avant d'admettre que le procédé de stérilisation industrielle des eaux destinées à la consommation peut être employé avec toutes les garanties et sécurité désirables, il importait de savoir si la production de l'ozone et son contact avec l'eau ne produiraient pas des apports de substances nuisibles et susceptibles de faire rejeter l'eau du but qu'on se propose d'atteindre.

On sait que, sous l'influence des décharges électriques, l'air se charge de composés nitreux; dans ce cas, il est donc nécessaire de vérifier si ces composés se retrouvent dans les eaux après l'ozonisation.

Tout d'abord, nous remarquerons que dans un générateur d'ozone bien construit, sans production d'étincelles, en employant de l'air bien sec et certaines précautions on a pu éviter la production de composés nitreux, ou tout au moins, l'apport de ces composés dans l'eau en traitement.

De ce fait, l'ozone non chargé de ces composés nitreux ne pourrait pas par son action sur l'eau introduire naturellement et directement des composés nitreux, mais l'examen analytique a montré de plus qu'après l'ozonisation on ne décelait pas la présence de nitrites dans l'eau, ce qui prouve bien que l'ozone par son action de transformation ne produit pas non plus un apport indirect des matières spécifiées.

Quant aux composés azotés plus oxygénés, les nitrates, nous avons vu que les résultats pratiques avaient fait admettre qu'ils diminuaient par l'ozonisation.

En dehors de l'apport de l'ozone ou de l'oxygène par l'ozonisation, il était important de rechercher si l'ozonisation de l'eau ne formait pas des composés oxygénés nuisibles tels que de l'eau oxygénée.

Si l'on prend de l'eau distillée, il se forme effectivement par l'action de l'ozone des traces d'eau oxygénée par la destruction de ce gaz au contact avec l'eau.

Cependant, cette formation d'eau oxygénée paraît entravée par la présence des matières organiques, et dans les diverses eaux ordinaires que l'on stérilise par l'ozone, la pratique montre qu'elles ne contiennent pas d'eau oxygénée décelable par les réactifs.

Il convient de faire remarquer que les eaux généralement renferment des matières organiques en proportion plus ou moins grande, et en particulier les eaux que l'on soumet à la purification et à la stérilisation.

Puisque l'eau ozonée ne reçoit pas des apports de substances nuisibles : composés oxygénés de l'azote ou eau oxygénée, avant de la considérer comme eau satisfaisant à toutes les exigences des conditions de potabilité, il faut encore examiner si cette eau ne conserve pas d'ozone, corps qui à cette dose dépassant celles admises en thérapeutique, peut provoquer des troubles dans l'organisme.

A cause de son degré de solubilité extrêmement faible et surtout de son instabilité notoire, l'ozone se décompose presque immédiatement, et il ne reste qu'à l'état de traces infinitésimales.

Quelques heures après l'ozonisation il est impossible de déceler la présence de l'ozone, du reste, même au sortir des appareils de stérilisation, on perçoit à peine le goût et l'odeur caractéristiques et extrêmement sensibles de l'ozone.

Dans sa décomposition, l'ozone se transforme en oxygène, et souvent la proportion de l'oxygène contenue dans l'eau brute devient double après l'action de l'ozone, cet apport d'oxygène est loin d'être désavantageux, au contraire il constitue un bienfait, car il augmente les conditions de digestibilité des eaux en les rendant agréables à la consommation.

§ II. — PROCÉDÉS ET INSTALLATIONS DE STÉRILISATION DES EAUX PAR L'OZONE

Conditions opératoires et prix de revient de la stérilisation de l'eau par l'ozone. — Nous avons vu que les matières organiques et autres matières oxydables en général, constituaient un obstacle à l'action de l'ozone sur les microbes pathogènes dont elles retardaient la destruction, et que de plus, elles entraînaient une dépense d'ozone afférente à leur oxydation, dépense qu'il convient d'éviter par des moyens appropriés.

Il s'agit donc de préparer l'eau destinée à recevoir l'action de l'ozone pour réaliser sa stérilisation, et les moyens appropriés consistent en particulier à pratiquer une filtration préalable.

On conçoit que si l'on vient à ajouter au système d'ozonisation toute la série d'appareils filtrants employés habituellement, il ne pourra en résulter qu'une économie apparente sur la matière première ozone ; en réalité des frais considérables surviendront par l'emploi de ces appareils filtrants tant pour leur installation que pour leur entretien si l'on ne fait pas un choix judicieux du mode de filtration à adopter.

Deux cas seront à examiner suivant que le système de

stérilisation de l'eau par l'ozone sera à installer dans une usine d'eau où la filtration était pratiquée antérieurement, ou suivant que la stérilisation par l'ozone sera à installer dans une usine nouvelle ou considérée comme devant être appropriée à ce système de traitement.

Les bassins filtrants sur sable sont généralement employés dans les installations actuelles concernant les usines de traitement des eaux, mais ces filtres sont des appareils ne donnant qu'une filtration lente, coûteuse, et ne pouvant fournir une eau complètement stérile.

En effet cette filtration est lente, si l'on constate qu'un mètre carré de surface ne filtre guère que $0\text{m}^3,1$ à $0\text{m}^3,2$ d'eau par heure ; elle est également coûteuse par suite des grandes étendues de terrains qu'il faut disposer spécialement, et par l'entretien que nécessite ce mode de filtration.

Si l'on propose à une usine de traitement des eaux installée pour une ville avec ses bassins de filtration sur sable de stériliser son eau filtrée par l'ozone, le problème se complique, et la ville répond qu'on augmente l'installation déjà existante ainsi que le prix de revient du mètre cube d'eau de distribution par suite des dépenses additionnelles.

Les bassins filtrants sur sable enlèveront bien des bactéries à l'eau, mais il en restera cependant dans l'eau provenant de cette filtration ; avec la filtration sur silex concassé ou autres matières appropriées, on atteindra le but principal consistant à retenir les matières organiques.

Evidemment, les bactéries ne sont pas retenues par des couches de silex concassé, et les microbes pathogènes seront beaucoup plus nombreux qu'avec les bassins filtrants sur sable, mais ce ne sont pas eux qui produiront une dépense d'ozone, ce sont les matières organiques nuisibles à l'action stérilisatrice de l'ozone et cause des pertes de réactif.

Il y a donc intérêt à abandonner les bassins de filtration

sur sable et à poursuivre cette filtration avec des filtres dégrossisseurs rapides, à grand débit, chargés de silex concassé.

Ces filtres, sous un petit volume, permettent d'obtenir rapidement de l'eau suffisamment dégrossie et filtrée pour subir avec efficacité et économie le traitement par l'ozone dans des colonnes stérilisatrices.

Dans le deuxième cas, l'usine de traitement de l'eau est nouvelle ou considérée comme devant être installée complètement suivant les données de celui qui doit avoir l'entreprise de la stérilisation de l'eau par l'ozone.

Il serait alors avantageux de faire l'installation sans bassins filtrants sur sable pour les raisons que nous avons exposées précédemment qui augmenteraient le coût de la stérilisation de l'eau par l'ozone ; on fera usage de filtres dégrossisseurs rapides à grand débit.

On voit que dans les deux cas d'une installation de stérilisation, c'est à ce mode de filtration rapide ou à tout autre fournissant un résultat semblable qu'il convient de faire appel.

L'eau à stériliser par l'ozone qui n'a pas besoin d'une filtration préalable doit être considérée comme l'eau désirée, mais c'est en vérité une eau théorique, et dans la pratique, on fera généralement usage de la filtration préalable qui apportera l'économie de réactif ozone en même temps que la facilité et la rapidité de stérilisation.

Dans les considérations économiques, il ne suffit pas de poser seulement le prix de l'obtention de l'ozone ; nous avons vu que ce prix de revient était extrêmement variable, non-seulement avec le système d'ozoneur électrique en usage, mais encore avec les différentes conditions physiques qui interviennent ; il convient d'ajouter encore les frais d'exploitation générale de l'usine productrice d'ozone.

Nous avons du reste eu l'occasion d'examiner, au cours de cet ouvrage, cette question de prix de revient, au sujet des ozoneurs électriques.

Ce qu'il convient de discuter ici, ce sont les conditions dans lesquelles il faut se placer pour user le moins possible d'ozone pour obtenir la stérilisation de l'eau à traiter, conformément au principe d'économie sociale : Obtenir le maximum d'effet utile avec le minimum de substance.

Il est bien entendu cependant que l'on doit tout d'abord rechercher parmi les ozoneurs celui qui permettra d'obtenir le gaz ozone dans les meilleures conditions.

Une fois l'ozone produit, il faut le faire agir sur l'eau ; il y a dans ce cas différentes façons d'opérer.

Pour stériliser l'eau avec efficacité, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration de l'air en ozone. Par le fait même qu'on augmente le taux de concentration de l'air en ozone, on diminue le rendement de l'ozoneur électrique, et on augmente le prix de revient en ozone réel ; nous avons déjà fait remarquer qu'il était effectivement plus facile et moins coûteux d'obtenir de l'air ozoné à faible concentration que de l'air ozoné à concentration élevée, ceci considéré pour une quantité d'ozone réel déterminée.

Par façon d'opérer sur l'eau, nous entendons dire que l'on doit rechercher la meilleure manière de faire agir l'air ozoné sur l'eau ; elle correspondra à celle qui assurera entre l'air ozoné et l'eau à stériliser le contact le plus intime. On peut effectivement faire passer de grandes quantités d'air ozoné dans une masse d'eau sans obtenir de stérilisation efficace et la réaliser au contraire avec une quantité beaucoup moindre de ce même air ozoné à teneur identique d'ozone réel ou à teneur beaucoup plus faible d'ozone réel par litre d'air.

La question de la teneur en ozone de l'air a fait l'objet de nombreuses discussions pour la stérilisation de l'eau ; nous avons pu nous rendre compte qu'avec des teneurs faibles en ozone, on arrivait à de bons résultats, pourvu que l'eau subisse une filtration préalable.

Avec des teneurs en ozone variables entre $0^{\text{sr}},002$ et $0^{\text{sr}},003$ et même entre $0^{\text{sr}},001$ et $0^{\text{sr}},007$ d'ozone réel par litre d'air ozoné, des résultats satisfaisants ont pu être obtenus au point de vue de la stérilisation de l'eau, résultat contrôlé par l'examen bactériologique.

La proportion d'air ozoné peut varier suivant le cas entre 1 et 2 mètres cubes d'air ozoné par mètre cube d'eau à stériliser ; cette variation sera d'autant plus grande que la quantité de matières organiques sera plus forte.

Dans certaines eaux renfermant du fer, il est nécessaire d'éliminer ce fer au préalable pour éviter des pertes d'ozone et faciliter son action stérilisatrice.

Il convient de remarquer avec le D^r Ohlmüller que les microbes pathogènes comme ceux du choléra, du typhus et de la dysenterie sont en général plus sensibles à l'action de l'ozone que les bactéries ordinaires de l'eau, et que l'ozone détruit tous les germes pathogènes dans tous les cas où l'eau brute se prête par sa nature même à ce mode de stérilisation, ou bien dans les cas où cette eau brute y a été appropriée par un traitement préalable.

Les eaux des rivières ne sont pas les seules qui renferment des microbes pathogènes, les eaux de sources et de puits en renferment souvent, surtout au moment des pluies, ce qui peut nécessiter leur stérilisation.

1^o Procédé Tindal

a) *Installation d'Oudshoorn.* — L'installation d'Oudshoorn (fig. 107), qui avait pour but de stériliser les eaux du vieux Rhin en grand, et de servir de laboratoire industriel pour la production, ainsi que pour l'emploi de l'ozone, comprenait tout d'abord des ozoneurs Siemens et Halske avec lesquels se firent les premiers essais.

Mais ensuite, ces ozoneurs furent abandonnés et Schneller plaça ses ozoneurs munis d'un dispositif consistant en une résistance invariable, située entre la source électrique et les ozoneurs.

Cette résistance intervenait comme un régulateur et permettait d'atteindre des tensions de 50 000 à 100 000 volts.

De plus, au fur et à mesure que l'air ozoné sortait d'un ozoneur, il était refroidi avant de passer dans le suivant, de cette façon on augmentait la concentration de l'air ozoné en ozone.

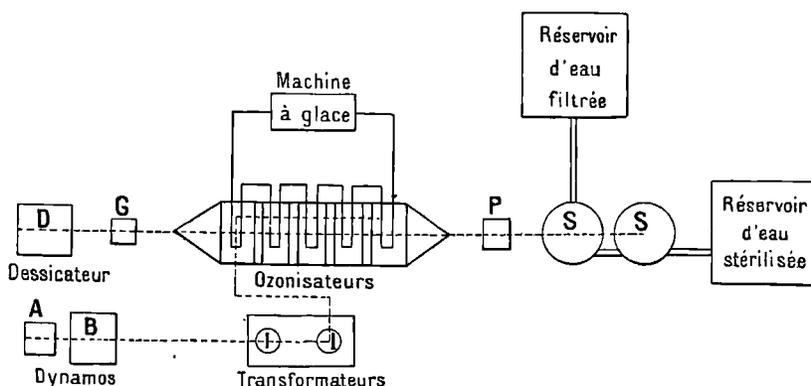


Fig. 107. — Dispositif de l'usine de stérilisation des eaux d'Oudshoorn par l'ozone.

A Oudshoorn, une machine à courants alternatifs de 100 volts et 250 ampères, donnant 400 alternances par seconde, était employée comme source d'électricité; elle avait pour excitatrice une petite dynamo A de 100 volts et 14 ampères faisant 175 tours à la minute.

Les courants alternatifs produits allaient des dynamos à deux transformateurs spéciaux T et T', transformant les courants de quantité en courants de haute tension.

On obtenait dans la bobine primaire 25 000 volts et 50 000 volts dans la secondaire.

Le courant de haute tension et fréquemment interrompu allait aux ozoneurs Schneller où s'effectuait la décharge élec-

trique, et qui étaient généralement réunis en batterie de six éléments.

Avant de pénétrer dans l'ozoneur, l'air était d'abord desséché par son passage dans un dessiccateur D, renfermant du chlorure de calcium, puis à sa sortie barbotait dans de l'acide sulfurique, et finalement se filtrait en traversant des tampons d'ouate.

L'air ozoné était refroidi dans des caisses où circulait de l'air à -25° dont le refroidissement s'obtenait par une machine à ammoniac.

De plus, les ozoneurs étaient eux-mêmes enfermés dans des caisses en verre où l'air y était maintenu parfaitement sec.

A la sortie des appareils desséchants et filtrants, l'air ozoné passait par un gazomètre d'où il était ensuite conduit aux appareils stérilisateurs SS', au moyen d'une pompe aspirante et foulante, où l'eau subissait l'action de l'ozone après décantation et filtration.

L'eau brute, très impure, bourbeuse, renfermant de 5 000 à 100 000 germes par centimètre cube, était d'abord décantée dans un réservoir cimenté, puis après décantation cette eau était pompée sur un filtre à sable, et de là, envoyée aux stérilisateurs.

Ces stérilisateurs étaient formés de cylindres en grès ou en fonte, à parois intérieures en verre, et réunies les unes aux autres au nombre de 3 ou 4.

L'air ozoné était injecté par le fond des cylindres qui, sous forme de plaques de métal percées de trous, divisaient l'air ozoné qui se dégageait en bulles nombreuses.

Ces bulles d'air ozoné arrivaient au contact de l'eau qu'elles stérilisaient par un temps de séjour plus ou moins prolongé, réglable à volonté suivant la composition chimique des eaux, la quantité de matières organiques renfermée, le volume d'eau à traiter ainsi que le degré de concentration de l'air ozoné employé.

Ce stérilisateur exigeait une concentration d'ozone assez élevée, mais un autre stérilisateur qui était aussi employé à Oudshoorn demandait des concentrations moins grandes, mais par contre, un temps de contact plus long.

Dans ce type, l'air ozoné pénètre dans une grande boîte, et en même temps l'eau à stériliser y est envoyée sous forme de pluie fine.

Avec ce système, l'eau est extrêmement divisée et subit un contact intime de la part du gaz stérilisateur ozone.

Après stérilisation de l'eau, l'ozone en excès s'échappant occasionnerait une perte appréciable si on ne le récupérait pas, c'est pourquoi il est recueilli en le faisant passer dans un refroidisseur, où l'humidité de ce gaz est retenue par condensation de la vapeur d'eau.

Une fois desséché, cet air partiellement ozoné retourne aux ozoneurs qui le ramènent à sa concentration primitive.

b) Premiers essais à l'usine de Saint-Maur. — A la suite des essais entrepris à Oudshoorn en 1894 et à l'Exposition d'hygiène du Champ de Mars à Paris en 1895, qui ont fourni des résultats satisfaisants pour la stérilisation des eaux par l'ozone, résultats contrôlés par des autorités scientifiques, Tindal déposa la soumission suivante en 1896, pour l'installation à Saint-Maur du procédé de stérilisation des eaux par l'ozone.

PROPOSITION DE M. TINDAL

A MONSIEUR LE PRÉFET DE LA SEINE

En l'Hôtel de Ville de Paris

MONSIEUR LE PRÉFET,

Je soussigné, Henry Tindal, possesseur du brevet n° 248.897 du 13 juillet 1895, dénommé « Système d'appareils pour stériliser et

épurer l'eau au moyen de l'ozone », a l'honneur de vous adresser la proposition suivante :

ARTICLE PREMIER. — Je m'engage à établir, à titre de démonstration, une installation de mon système capable de fournir un volume de 5 000 mètres cubes par 24 heures.

Cette installation sera faite à mes frais, sur un terrain mis gratuitement à ma disposition par la Ville de Paris, dans l'enclos de l'usine municipale de Saint-Maur.

L'exploitation d'essai durera 90 jours effectifs, elle sera également faite à mes frais.

ART. 2. — Si, à la suite de cette période d'épreuve, mon système a donné des résultats conformes aux conditions ci-après indiquées, la Ville de Paris deviendra propriétaire de toutes les installations établies sur son terrain et devra rembourser simplement les sommes que j'avais dépensées pour l'installation et l'exploitation d'épreuve.

Dans le cas contraire, je m'oblige à enlever toute mon usine de traitement dans un délai de trois mois, à compter du jour où j'aurai été mis en demeure de le faire par la Ville, et à remettre dans le même délai les lieux en leur état primitif, sans que je puisse réclamer aucune indemnité.

ART. 3. — Les qualités que l'eau traitée devra remplir, pour satisfaisante aux conditions sus-indiquées sont les suivantes :

1° Elle devra être dépouillée des germes (à l'exception de ceux d'une résistance particulière tels que les bacilles *Subtilis* et *Ramosus*) ;

2° L'eau devra être d'un goût naturel et agréable ;

3° Elle devra être incolore, et la teneur en matières organiques devra être réduite d'au moins 30 % ; elle ne contiendra aucune substance nuisible provenant du traitement ;

4° Le coût du traitement ne devra pas dépasser deux centimes et demi par mètre cube d'eau stérilisée.

ART. 4. — Il m'appartiendra de diriger seul, par moi ou par mes ingénieurs et à l'aide de mes ouvriers, le traitement d'épreuve, mais les agents de la ville auront le droit d'en suivre toutes les opérations.

La durée de 90 jours de ce traitement ne commencera qu'au moment où j'aurai fait connaître à la ville que mes appareils sont en état de fonctionner régulièrement.

Les analyses chimiques et bactériologiques de l'eau seront faites par deux opérateurs choisis par la ville, mais j'aurai le droit d'en adjoindre deux autres ; en cas de désaccord entre eux, les analyses seront faites pour la partie microbiologique par M. le docteur Cornil, membre de l'Académie de Médecine, professeur à la Faculté de Médecine, et pour la partie chimique par M. Schutzenberger, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, directeur de l'Ecole municipale de physique et de chimie industrielles.

Les échantillons seront pris en même temps par les uns et par les autres.

On devra faire au moins 30 analyses de chaque nature, pendant la durée du traitement d'épreuve.

ART. 5. — Le coût du traitement sera calculé sur les dépenses d'exploitation seulement, non compris les frais d'installation.

Ces dépenses comprendront le charbon consommé, le graissage, les fournitures diverses, le salaire du personnel ouvrier, les menues réparations de l'outillage pendant la durée de l'expérience.

Le travail auquel s'appliqueront ces dépenses commencera à l'aspiration dans un puisard où elle sera parvenue après avoir passé par les filtres de la ville et finira à la restitution de l'eau dans le puisard où doivent le prendre les pompes de l'usine municipale pour la refouler aux réservoirs.

L'eau à stériliser qui sera fournie par la ville n'aura pas dû traverser les filtres à une vitesse supérieure à 5 mètres cubes, et par 24 heures.

Il sera pris attachement par les agents de la ville de toutes les dépenses de traitement qui viennent d'être indiquées, contrairement avec mes représentants ; pour l'établissement du prix de revient du mètre cube d'eau stérilisée, le salaire du personnel ouvrier sera calculé au taux de celui que reçoit le personnel analogue de la ville.

ART. 6. — Les installations pourront occuper une surface de terrain de 250 mètres carrés au maximum. Les plans et devis d'exécution de ces installations seront communiqués au préalable aux ingénieurs de la ville et les travaux ne seront entrepris qu'après leur approbation.

Ces travaux seront exécutés à mes risques et périls, mais sous le contrôle des ingénieurs de la ville, et au moyen d'entrepreneurs et

fournisseurs, et conformément à des marchés agréés par M. le Préfet.

Les dépenses des travaux seront déterminées suivant attachement pris contradictoirement entre mes représentants et les agents de la ville.

Ces dépenses qui seront remboursées par la ville, au cas où le traitement de l'eau aurait été jugé satisfaisant, comme il a été dit plus haut, ne comprendront aucun honoraire pour directions ou études.

Avant de livrer à la ville mon installation, bâtiment et matériel, je devrai les mettre en bon état d'entretien, ce qui sera contrôlé par les ingénieurs de la ville.

ART. 7. — En aucun cas, la somme à me payer par la ville ne pourra dépasser, pour les frais d'installation, cent vingt-cinq mille francs (125 000 francs), et pour les dépenses d'exploitation d'épreuve, onze mille deux-cent-cinquante francs (11 250 francs).

Ces sommes seront remboursées, le cas échéant, dans un délai de trois mois à dater de la réception de mes installations sous déduction d'une somme de 50 000 francs qui restera à titre de cautionnement à la caisse municipale, durant trois ans, pour sûreté de l'engagement que je prends vis-à-vis de la ville, de lui livrer mon procédé franc de toute contestation qui pourrait s'élever au sujet de celui que je possède pour l'application de mon système de stérilisation par l'ozone.

ART. 8. — Dans le cas où le traitement fait par mon système aura été accepté, après les épreuves indiquées précédemment, la ville devra me payer, pour l'exploitation, à son gré, de l'installation que j'aurai établie à l'usine de Saint-Maur pendant toute la durée de mes brevets, un droit de licence de un centime et demi (1 c. $\frac{1}{2}$) par mètre cube d'eau stérilisée.

La ville aura le droit de créer de nouvelles installations pour l'application de mon système et de les exploiter, sous la condition de me prévenir à l'avance et de me payer, pendant toute la durée de mes brevets, ce même droit de licence de un centime et demi (1 c. $\frac{1}{2}$) par mètre cube d'eau stérilisée, pour tout volume traité jusqu'à concurrence de dix millions de mètres cubes d'eau en un an; pour tous volumes annuels supérieurs à dix millions de mètres cubes, le droit de licence à me payer sera réduit à un centime (1 centime) par mètre cube d'eau stérilisée.

Les paiements se feront trimestriellement sur état visé contradictoirement entre la ville et moi pour le trimestre précédent.

ART. 9. — Tous les perfectionnements et toutes les innovations que je pourrai apporter par la suite, dans les appareils et dans le mode de traitement, profiteront à la ville de Paris de droit et sans indemnité de sa part.

ART. 10. — J'élirai domicile à Paris, pour l'exécution du présent engagement.

ART. 11. — S'il n'est prise aucune décision sur la présente proposition dans un délai de... j'aurai le droit de la déclarer nulle et non avenue.

Veillez agréer, Monsieur le Préfet, l'expression de ma plus haute considération.

Signé : HENRY TINDAL.

A la suite du rapport favorable de M. Humblot, inspecteur général chargé de la direction des eaux, sur l'installation à Saint-Maur du procédé de stérilisation des eaux par l'ozone, la proposition de M. Henry Tindal fut étudiée par la 6^e commission du Conseil municipal et vint en discussion en séance publique le 16 avril 1895 sur le rapport présenté par M. Escudier.

Après la discussion et les observations présentées, le président mit aux voix le projet de délibération suivant :

LE CONSEIL :

Vu le mémoire, en date du 4 mars 1896, par lequel M. le Préfet de la Seine lui propose d'accepter, au nom de la ville de Paris, une soumission par laquelle M. Henry Tindal, possesseur d'un brevet n^o 248,897 du 13 juillet, dénommé « Système d'appareils pour stériliser et épurer l'eau au moyen de l'ozone », s'engage à établir, sous certaines conditions contenues en ladite soumission, une installation de son système capable de fournir un volume de 5 000 mètres cubes par vingt-quatre heures.

Vu la soumission dont il s'agit.

Vu le rapport de M. l'inspecteur général chargé de la direction des eaux, ensemble l'avis de M. le directeur administratif des travaux.

DÉLIBÈRE :

ARTICLE PREMIER. — Est acceptée la soumission sus-visée faite à la ville de Paris par M. Henry Tindal, qui déclare faire élection de domicile à Paris pour les suites de son engagement.

En conséquence M. le Préfet de la Seine est autorisé à mettre à la disposition du soumissionnaire, après communication des plans et devis de son projet d'installation, un terrain de 250 mètres carrés dans les dépendances de l'usine municipale de Saint-Maur.

ART. 2. — Le choix de cet emplacement sera déterminé par les ingénieurs du service des eaux de la ville de Paris, qui seront en même temps chargés du contrôle des travaux nécessités par l'installation dont il s'agit.

A la suite de ce vote, une usine fut installée à Saint-Maur dans les dépendances de l'usine municipale appartenant aux services des eaux.

Cette installation était faite pour pouvoir être portée au traitement de cent mille mètres cubes d'eau par jour, en augmentant le nombre des appareils.

L'usine fonctionna pendant trois mois en 1898 et traitait de 5 000 à 12 000 mètres cubes d'eau par jour qui étaient distribués à la ville, sous le contrôle des ingénieurs du service des eaux.

Précédemment, nous avons donné le rapport de M. le Dr Cornil, qui avait été nommé arbitre par la ville, sur les résultats obtenus dans cette usine, au point de vue bactériologique sur les eaux stérilisées par l'ozone avec ce procédé ; il reste maintenant à connaître la disposition de l'usine de Saint-Maur (fig. 108), et en quoi consistait son installation.

Une dynamo ordinaire, analogue à celles destinées à l'éclairage électrique, à courants alternatifs de 1 200 volts, donnant 200 alternances du courant par seconde, avait pour excitatrice une petite dynamo.

Ces courants alternatifs se rendaient aux transformateurs où ils étaient portés à de très hautes tensions variant de 50 000 à 100 000 volts.

Le courant de haute tension arrivait finalement aux ozoneurs Schneller et Van der Sleen analogues à ceux employés à Oudshoorn.

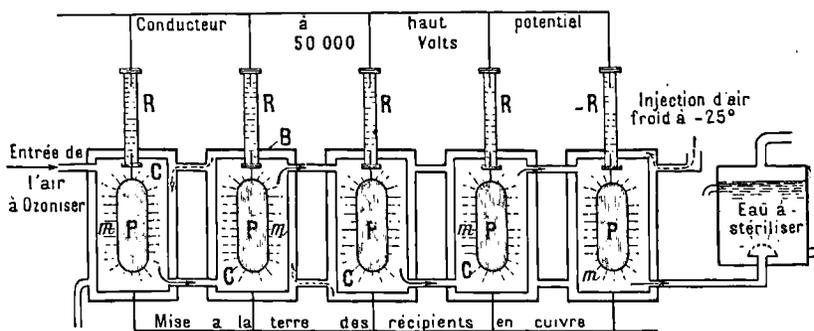


Fig. 108. — Stérilisation de l'eau par le procédé Tindal.

Ces ozoneurs sont formés par une caisse rectangulaire à face antérieure en glaces fortes constituant un condensateur, ayant pour armature centrale P une lame métallique composée de plusieurs feuilles de toile de platine juxtaposées, et pour autre électrode la paroi même intérieure latérale des caisses qui est recouverte de deux plaques en cuivre doré ; l'air même à ozoniser constituant alors le diélectrique.

Les effluves jaillissent entre les deux électrodes formées par la lame métallique intérieure et les plaques de cuivre doré latérales.

Afin d'éviter les étincelles qui détruiraient rapidement les appareils en diminuant considérablement leur rendement, une résistance formée par un cylindre de verre R, rempli de

glycérine, placée sur la face supérieure de la caisse est intercalée entre le conducteur à haut potentiel et l'armature en toile de platine.

Chaque plaque de platine communique par des fils métalliques à une résistance, ou cylindre de glycérine, et où aboutit un fil qui amène le courant du transformateur.

L'autre électrode de l'ozoneur ou les deux plaques internes de cuivre doré *c* communiquent avec la terre, l'autre pôle au sortir du transformateur étant relié au sol.

L'air, préalablement filtré et desséché, traverse successivement les ozoneurs disposés en série, en passant dans le premier par une petite ouverture latérale percée dans l'une de ses parois opposées, puis dans le second, dans le troisième et ainsi de suite jusqu'au dernier, en se chargeant d'ozone par la décharge électrique qui se produit entre les deux armatures.

Chaque ozoneur est muni d'une double enveloppe hermétiquement fermée, constituant un compartiment dans lequel circule de l'air refroidi à -25° , en sens inverse du courant d'air à ozoniser, et qui permet de maintenir ce dernier à une basse température.

L'air, ainsi ozoné, est aspiré par une petite pompe, puis renvoyé par des tubes en étain dans des stérilisateurs.

Ces stérilisateurs sont formés par de grandes colonnes en fonte où l'eau est amenée en même temps que l'air ozoné.

Afin que le mélange se fasse intimement pendant un temps suffisamment long, des plaques de celluloid percées de trous très fins étaient disposées de 50 centimètres en 50 centimètres de telle sorte que l'eau était ainsi divisée en gouttelettes très fines, circulait lentement, et facilitait par cela même l'action stérilisante.

Au sortir des stérilisateurs, l'eau était recueillie dans un réservoir où elle était envoyée dans les conduits de distribution de la ville de Paris.

A Saint-Maur, on a pu, selon son auteur, stériliser jusqu'à 12 000 mètres cubes d'eau par 24 heures, avec une force électrique de 1,5 kilowatt, soit environ 3 chevaux-vapeur.

L'air était aspiré et refoulé dans les stérilisateurs par un compresseur utilisant 1,5 cheval-vapeur, et à cause du terrain de l'usine, les stérilisateurs ne pouvant être enfoncés, il fallait élever l'eau, ce qui exigeait encore 12 chevaux-vapeur.

En totalité, le travail de stérilisation réclamait 18 chevaux-vapeur y compris la transmission. Au lieu d'une stérilisation de 12 000 mètres cubes d'eau par 18 chevaux-vapeur, si on admet une moyenne de 6 000 mètres cubes d'eau stérilisée par 12 chevaux-vapeur, en estimant une dépense exagérée de 1 franc, compris le charbon, le graissage, etc., par cheval-vapeur, les 12 chevaux-vapeurs reviendraient à 12 francs.

Si l'on compte annuellement pour le salaire des ouvriers, une somme de 12 000 francs, on obtiendrait pour la stérilisation de 6 000 mètres cubes d'eau par jour une dépense qui se traduirait annuellement par 16,380 francs pour les 2 190 000 mètres cubes d'eau stérilisée, soit une dépense de 0^{cent},7 par mètre cube d'eau stérilisée.

Il est évident que le coût de la stérilisation doit être d'autant moins élevé que l'installation sera plus grande, c'est ainsi qu'il était prévu pour 24 000 mètres cubes une dépense de 0^{cent},3 par mètre cube, et pour une production double, soit 48 000 mètres cubes, une dépense de 0^{cent},2 par mètre cube d'eau stérilisée suivant Tindal.

Tindal est décédé depuis ces essais, son procédé n'a pas été adopté, et actuellement, on fait à Saint-Maur des expériences sur le système de Frise que nous allons étudier.

2° Procédé de Frise. Essais actuels à l'Usine de Saint-Maur

Les essais qui se poursuivent en ce moment, août 1904, à l'Usine de Saint-Maur, avec le procédé de Frise ont été

autorisés par la délibération du Conseil municipal de Paris, suivante :

Autorisation de procéder, à l'usine de Saint-Maur, à des essais d'un procédé de stérilisation des eaux par l'ozone.

LE CONSEIL,

Vu le mémoire, en date du 8 juillet 1903, par lequel M. le Préfet lui propose :

1° D'autoriser M. DE FRISE, propriétaire, demeurant à Paris, à effectuer, sous certaines conditions, dans les bâtiments construits sur les dépendances de l'usine élévatoire de Saint-Maur, des essais d'un procédé breveté pour la stérilisation des eaux de rivière par l'ozone ;

2° D'approuver l'engagement qu'il a souscrit à cet effet ;

Vu le dit engagement ;

Vu le rapport de l'ingénieur en chef, chef du service technique des Eaux et de l'Assainissement, ensemble l'avis du directeur administratif des Travaux de Paris ;

Sur le rapport verbal, présenté par M. DUBUC, au nom de la sixième commission, ensemble les observations portées au compte-rendu ;

DÉLIBÈRE :

ARTICLE PREMIER. — L'engagement susvisé souscrit par M. DE FRISE est approuvé, sous la réserve que la ville de Paris conservera après les essais, quel qu'en soit le résultat, sa liberté d'action et que, si elle voulait faire une application du procédé de M. DE FRISE, une nouvelle convention interviendrait, sur des bases à déterminer.

En conséquence, M. DE FRISE est autorisé à effectuer, aux clauses et conditions du dit engagement, et sous les réserves ci-dessus, dans les bâtiments de l'usine de Saint-Maur, des essais d'un procédé breveté de stérilisation des eaux de rivière par l'ozone.

ART. 2. — En garantie de l'exécution de son engagement, M. DE FRISE versera à la Caisse municipale un cautionnement de 3 000 francs.

La dite somme sera portée en recette aux Fonds hors budget, § 2.

Nous donnons, fig. 109, une représentation en photogravure des dépendances de l'Usine de Saint-Maur, où se poursuivent les essais actuels sur le procédé de Frise.

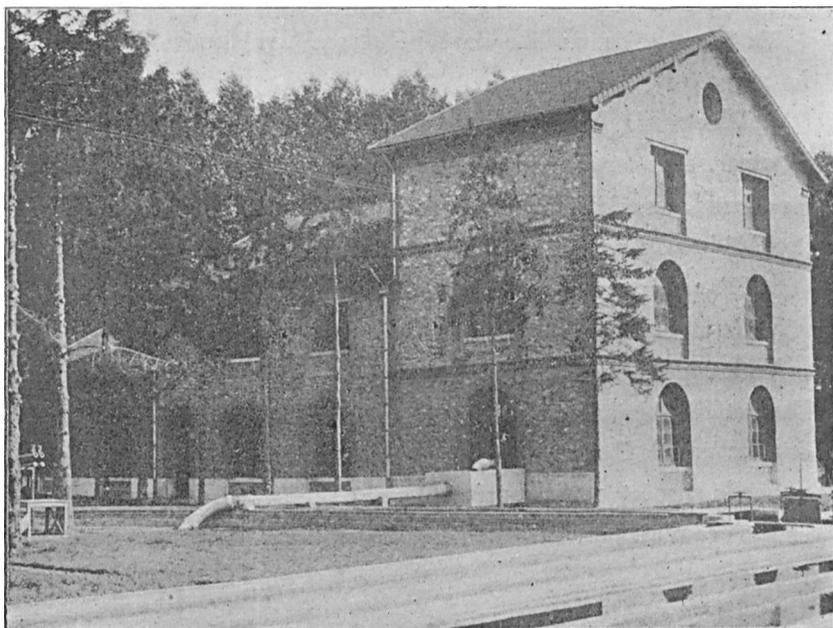


Fig. 109. — Usine de stérilisation des eaux par l'ozone à St-Maur.

L'installation de démonstration pour la stérilisation des eaux par le système de Frise, établie à l'usine municipale de la ville de Paris, à Saint-Maur, est faite pour traiter 150 mètres cubes par heure, débit qui correspond à celui destiné à l'alimentation d'une ville de 35 000 habitants.

Cette installation se compose : 1° Des appareils ozoneurs et producteurs de courants ; 2° des filtres dégrossisseurs ; 3° des stérilisateurs ; 4° du Laboratoire de contrôle chimique et bactériologique.

Dans ce procédé, l'ozone est produit par un ozoneur sans diélectriques, système de Frise décrit précédemment (p. 207), dont nous avons donné la représentation en coupe.

Cet ozoneur consiste : 1° en une auge horizontale métallique demi-cylindrique en laiton, avec enveloppe pour la circulation de l'eau de réfrigération de l'appareil.

2° En un couvercle de verre fermant l'auge, et portant suspendus à des intervalles réguliers des demi-disques métalliques pleins et plats en laiton ; ces disques sont garnis de pointes à leur circonférence.

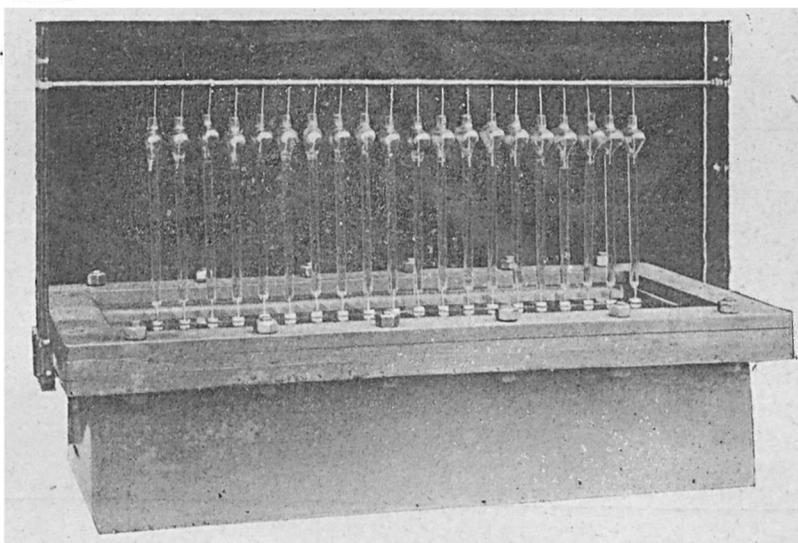


Fig. 110. — Ozoneur de Frise à l'usine de stérilisation des eaux à St-Maur.

Chaque disque reçoit le courant à travers une résistance constituée par un tube en verre rempli d'un liquide convenable tel que de la glycérine.

L'auge métallique constitue l'une des électrodes et communique avec la terre, l'autre électrode est formée par les demi-disques métalliques pleins et plats qui reçoivent chacun le courant par sa résistance liquide correspondante. Aux deux extrémités de l'auge se trouvent l'entrée et la sortie de l'air.

Les ozoneurs dont nous donnons (fig. 110) une photogravure comprennent deux groupes de trois séries à trois éléments, ils sont renfermés à Saint-Maur dans une chambre obscure afin de contrôler facilement leur fonctionnement par l'examen des effluves produits.

- A la sortie de chaque élément l'air traverse un cylindre intermédiaire de réfrigération.

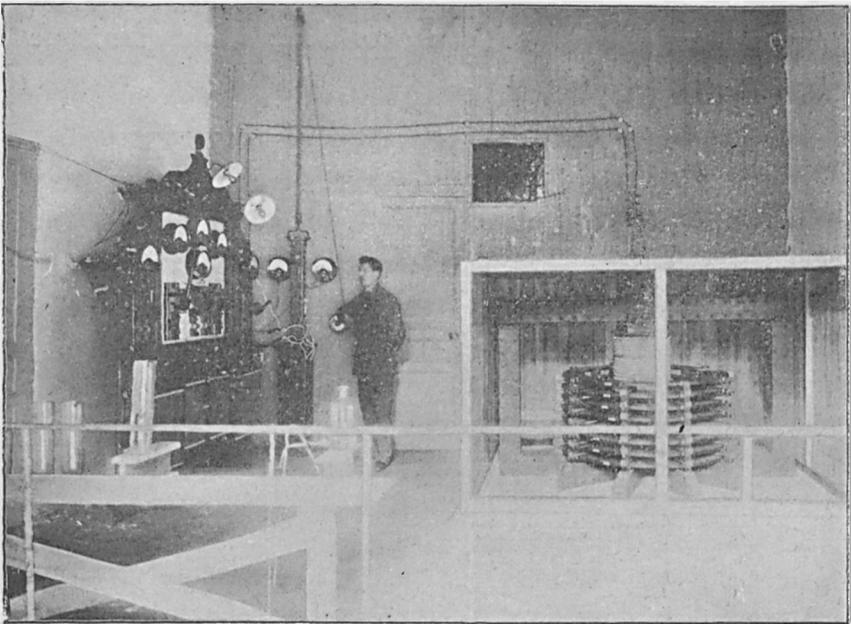


Fig. 111. — Tableaux et transformateurs.

Trois compresseurs d'air verticaux à double action, dont l'un d'eux est en réserve, sont destinés à assurer la circulation de l'air.

Le courant électrique est fourni par des dynamos, alternateurs Grammont du type Mordey qui donnent un courant monophasé de 100 volts, et le transformateur (fig. 111) est essayé à 80 000 volts.

Ce courant est distribué aux ozoneurs et les effluves jaillissent dans l'espace annulaire compris entre l'auge mé-

tallique et les demi-disques également métalliques ; l'air envoyé par les compresseurs d'air dans les ozoneurs s'ozonise sous l'action des effluves, puis il est aspiré et refoulé dans les stérilisateur.

Dans l'usine de démonstration de stérilisation des eaux par l'ozone, on ne traite pas directement l'eau brute, car, par suite des matières organiques en suspension qu'elle renferme, il y aurait destruction d'une grande partie du réactif ozone et retard dans l'action stérilisatrice finale.

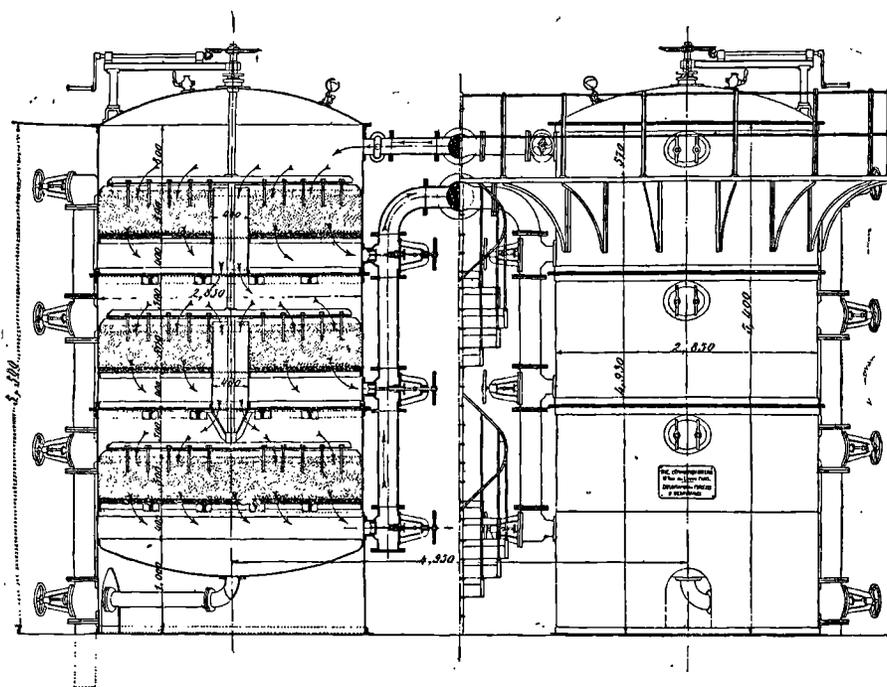


Fig. 112. — Filtre rapide à grand débit pour la filtration de l'eau avant son traitement par l'ozone,

On pratique alors une filtration préalable de l'eau, non pas sur sable avec bassin filtrant, car elle serait trop longue et coûteuse, mais simplement sur du silex concassé.

Le filtre rapide à grand débit, employé (fig. 112) est du système H. Desrumaux ; il consiste en deux récipients cylin-

driques verticaux fermés à leurs deux extrémités, formant ainsi deux colonnes filtrantes.

Dans son fonctionnement, ce filtre marche à une pression équivalente à celle d'une colonne de liquide de 2 à 3 mètres de hauteur.

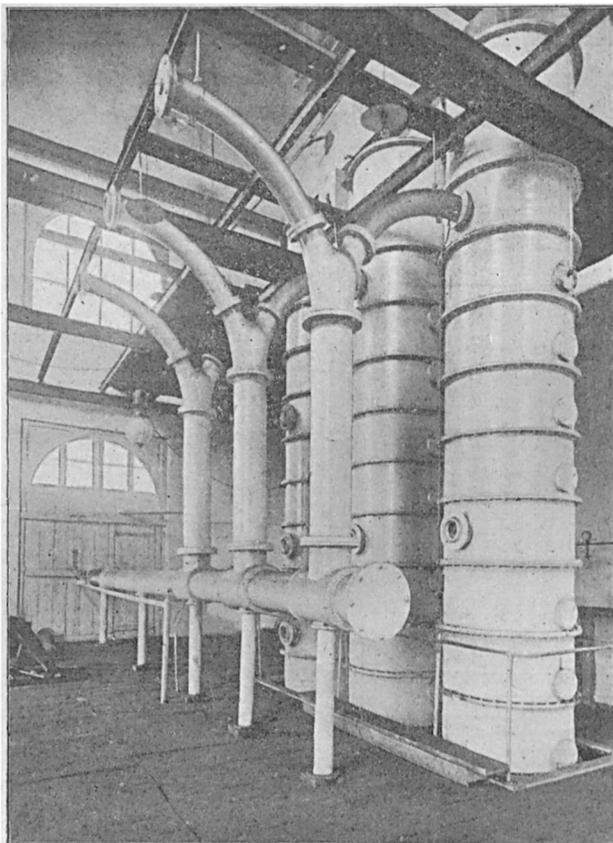


Fig. 113. — Stérilisateur de l'usine de St-Maur.

Chaque récipient cylindrique ou colonne filtrante est composée de trois couches de silex concassé superposées, constituant en quelque sorte trois filtres ayant chacun son fond particulier et sa vanne de sortie.

L'eau arrive par la partie supérieure sur les couches filtrantes par un gros tube central, se répartit sur les trois

couches de silex et les traverse pour sortir filtrée par les trois vannes correspondantes dans un tube collecteur qui la conduit aux stérilisateurs à ozone. Pour effectuer le nettoyage des filtres, il suffit de mettre en mouvement les agitateurs à manivelle qui remuent les couches de silex concassé et de renverser le courant d'eau.

On fait arriver l'eau filtrée destinée au lavage par le tube de droite au moyen des vannes correspondantes aux trois couches filtrantes et en-dessous de ces couches; l'eau en les traversant de bas en haut produit leur nettoyage, puis les eaux provenant du lavage sont évacuées par les vannes dans la conduite de gauche de la colonne.

Au sortir de ce filtre dégrossisseur, l'eau n'est naturellement pas privée de ses bactéries, mais elle est suffisamment préparée pour recevoir avec efficacité l'action stérilisatrice de l'ozone dans les stérilisateurs.

Ces stérilisateurs (fig. 113) sont composés de cylindres verticaux de 8 mètres de hauteur, en fonte émaillée à l'intérieur, dans lesquels l'eau et l'ozone sont envoyés par le bas et sortent par le haut.

Chaque stérilisateur est divisé en tronçons de 50 centimètres de hauteur par des cloisons horizontales en celluloid percées de multitudes de petits trous de 7 dixièmes de millimètres qui divisent finement l'eau et l'air ozoné et les mélangent intimement à leur passage.

L'eau ozonée sort par la partie supérieure des stérilisateurs; elle est conduite par un tube collecteur dans un réservoir où l'eau est jaugée par un déversoir à nappe libre avant de se rendre dans le réservoir souterrain pour la distribution définitive.

Un laboratoire installé (fig. 114) permet de contrôler le titre de l'air ozoné en faisant passer 50 litres d'air ozoné dans un flacon barboteur renfermant un volume déterminé d'une solution d'iodure de potassium titrée et en dosant

l'iode mis en liberté par la décoloration produite par une solution d'hyposulfite de soude titrée, versée goutte à goutte.

Des analyses bactériologiques et chimiques sont en outre effectuées sur les eaux.

Au sortir des stérilisateurs, l'air ozoné en excès passe dans des appareils dessécheurs qui le débarrassent de son humidité, puis se rend dans les ozoneurs où il subit l'action des effluves pour fournir à cet air ozoné le taux en ozone récl exigé.



Fig. 114. — Laboratoire de contrôle chimique et bactériologique de l'usine de stérilisation des eaux à St-Maur.

Dans le procédé de Frise, suivant son auteur, quatre hommes suffiraient pour une installation traitant 1 000 mètres cubes d'eau par heure, ce qui exigerait de 100 à 150 chevaux de force effectifs, lorsque l'eau n'est pas trop chargée de matières organiques.

3^o Procédés Otto. Disposition générale et Usine de la ville de Nice.

L'appareil Otto, pour la stérilisation des eaux au moyen de l'ozone, se compose de deux parties principales :

1^o Un émulseur ; 2^o Un stérilisateur à plateaux.

L'émulseur sert à obtenir un contact intime de l'ozone avec l'eau, de façon que le gaz stérilisant puisse réagir le plus complètement possible sur l'eau soumise à son action.

Cet émulseur (fig. 115) est formé de deux cônes concentriques, dont l'un est intérieur pouvant être évidé, et par lequel arrive le courant d'eau à stériliser.

Latéralement, sur l'autre cône ou cône extérieur, un ajutage sert à l'admission de l'air ozoné.

Il en résulte que l'eau jaillit dans l'appareil sous forme de lame mince, et rencontre l'air ozoné venant du conduit latéral, produisant ainsi l'émulsion.

Au sortir de l'émulseur, l'eau passe par de grands plateaux sur lesquels elle s'étend en lame mince et termine ainsi sa stérilisation.

Nous représentons (fig. 116) un stérilisateur à plateaux.

Dans l'appareil, l'eau arrive par la conduite 1 et l'ozone par la conduite 2 communiquant avec les ajutages latéraux du groupe d'émulseurs.

Le mélange intime ou émulsion d'eau et d'ozone pénètre par les tuyaux *a* dans le cylindre *b*.

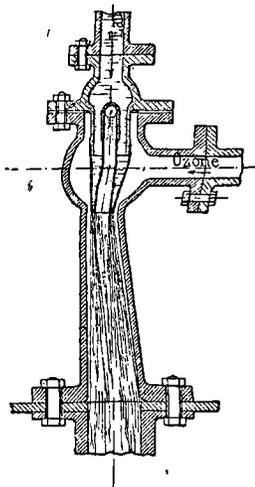


Fig. 115. — Emulseur pour la stérilisation de l'eau par l'ozone.

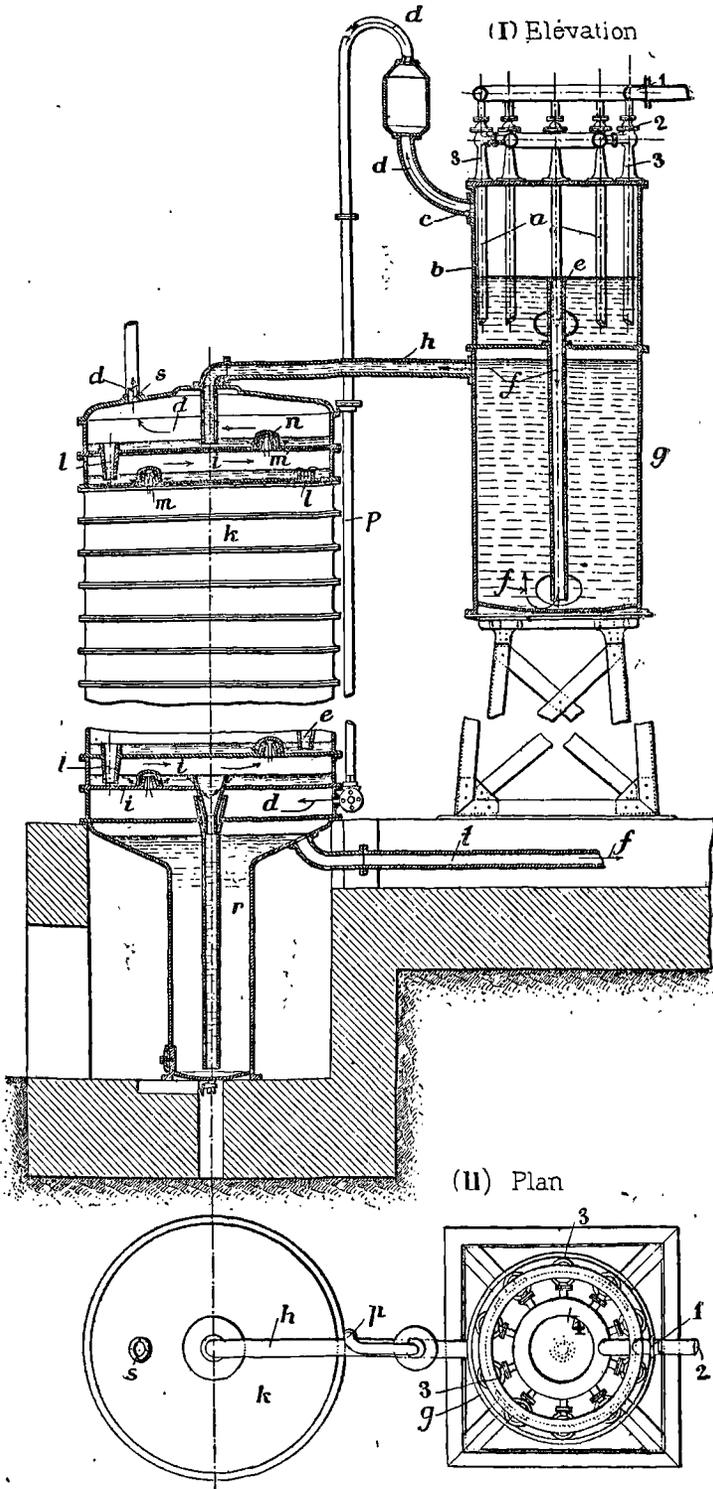


Fig. 116. — Stérilisateur à plateaux.

L'excès d'ozone s'échappe par l'orifice *c*, passe par le tuyau *d*, et finalement dans une colonne *k* où il est utilisé de nouveau.

L'eau ozonée contenue dans le cylindre *b* s'écoule par le trop plein *e*, passe par le tuyau *f* dans le cylindre *g*, et d'après le niveau du liquide, arrive dans le conduit *h* qui la porte dans la colonne *k*.

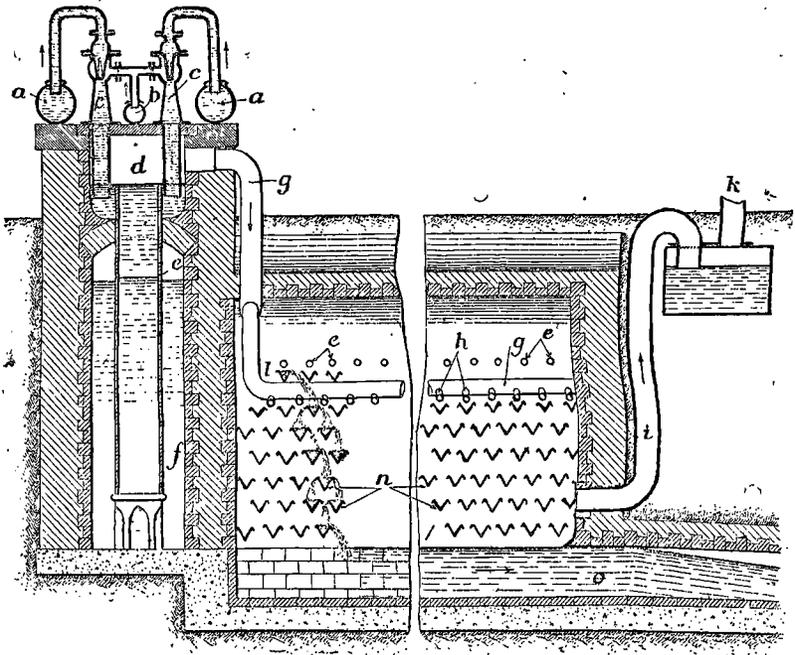


Fig. 117. — Coupe longitudinale d'une galerie d'ozonisation.

Cette colonne est formée de plateaux, variant de 20 à 50, sur lesquels l'eau peut séjourner.

Par un tube P de trop plein *b*, placé sur chaque plateau, l'eau s'écoule sur le plateau suivant jusqu'à la partie inférieure de la colonne *k* dans le réservoir *r*.

L'ozone en excès qui pénètre dans la colonne *k* par le conduit *d* arrive à la partie inférieure de cette colonne dans

laquelle elle monte en s'échappant par les orifices *m* recouverts de capuchons *n*, disposés sur chaque plateau.

Dans son ascension, l'ozone rencontre l'eau qui suit une marche inverse et descend dans la colonne *k*, en terminant ainsi la stérilisation.

L'eau stérilisée s'écoule du réservoir *r* dans la canalisation *t* qui la distribue.

Dans le cas où l'on a à traiter des quantités considérables d'eau, des galeries d'ozonisation sont construites en maçonnerie.

Nous représentons (fig. 117) une coupe longitudinale d'une de ces galeries.

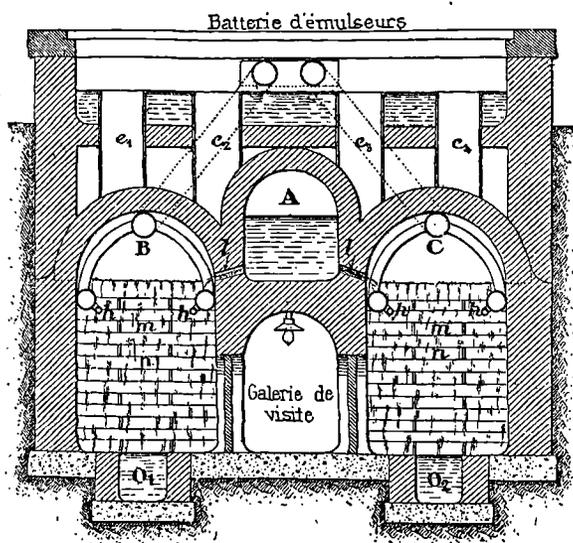


Fig. 118. — Coupe transversale d'une galerie d'ozonisation.

L'eau est amenée par deux grosses conduites *a* dans des batteries d'émulseurs *c* où l'ozone pénètre par le tuyau *b*, au moyen des ajutages latéraux, et l'émulsion de l'eau et de l'ozone se produit.

Ce mélange intime d'eau et d'ozone passe dans la partie

supérieure de la colonne *d* et s'écoule dans la chambre inférieure *f* grâce aux trop-pleins *e*.

De là, cette eau ozonée est conduite par un déversoir dans une galerie centrale de distribution A (fig. 118) qui la distribue par des petits orifices *l* dans les galeries B et C où l'ozonisation se termine.

Des barres horizontales *mn*, disposées en chicanes dans ces galeries, divisent l'eau qui arrive par les orifices *l* tombe en cascade, et finalement s'écoule dans le collecteur *o*.

L'ozone en excès qui s'échappe de l'eau au sortir de l'émulseur, après avoir passé dans la chambre *d*, arrive dans le conduit *g* en grès qui la distribue par des tuyaux latéraux *h* dans les galeries B et C où il rencontre l'eau qui tombe en minces filets terminant ainsi la stérilisation.

Une fois cette stérilisation de l'eau effectuée, l'ozone s'échappe par le conduit *i* du tube d'échappement *k*.

Avec une galerie semblable d'ozonisation de 20 mètres de longueur, il serait possible, suivant l'auteur, de traiter 100 000 mètres cubes d'eau par jour.

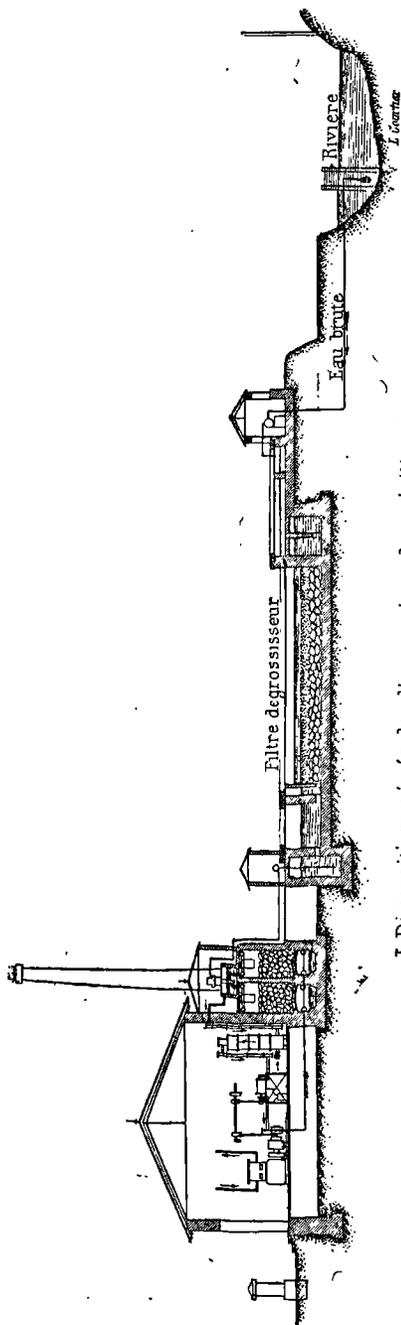
Nous représentons (fig. 119) la disposition d'une usine de stérilisation des eaux par l'ozone, suivant le procédé Otto.

En I, figure la disposition générale de l'usine, en II la coupe d'une galerie et en III le détail de la circulation d'eau et d'ozone.

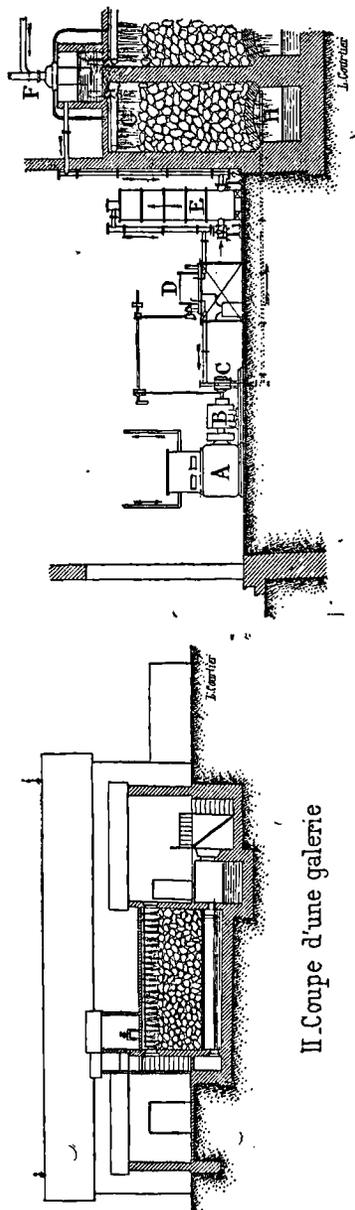
Une machine à vapeur A actionne d'une part un groupe électrique B formé d'un générateur d'électricité à courant continu et d'un alternateur, et d'autre part, un ventilateur C ainsi qu'une batterie d'ozoneurs D.

L'eau brute prise à la rivière passe d'abord sur un filtre dégrossisseur au sable ; une pompe centrifuge l'envoie aux émulseurs où elle se trouve aspirée et mise en contact avec l'ozone, puis circule dans la galerie d'ozonisation GH (III), en suivant un mouvement de descente.

En sens inverse de l'eau, l'air ozoné envoyé par le ventila-



I. Disposition générale d'une usine de stérilisation



II. Coupe d'une galerie

III. Détail des machines, des circuits d'eau et d'ozone

Fig. 119. — Dispositif d'une usine de stérilisation des eaux par l'ozone (système Otto).

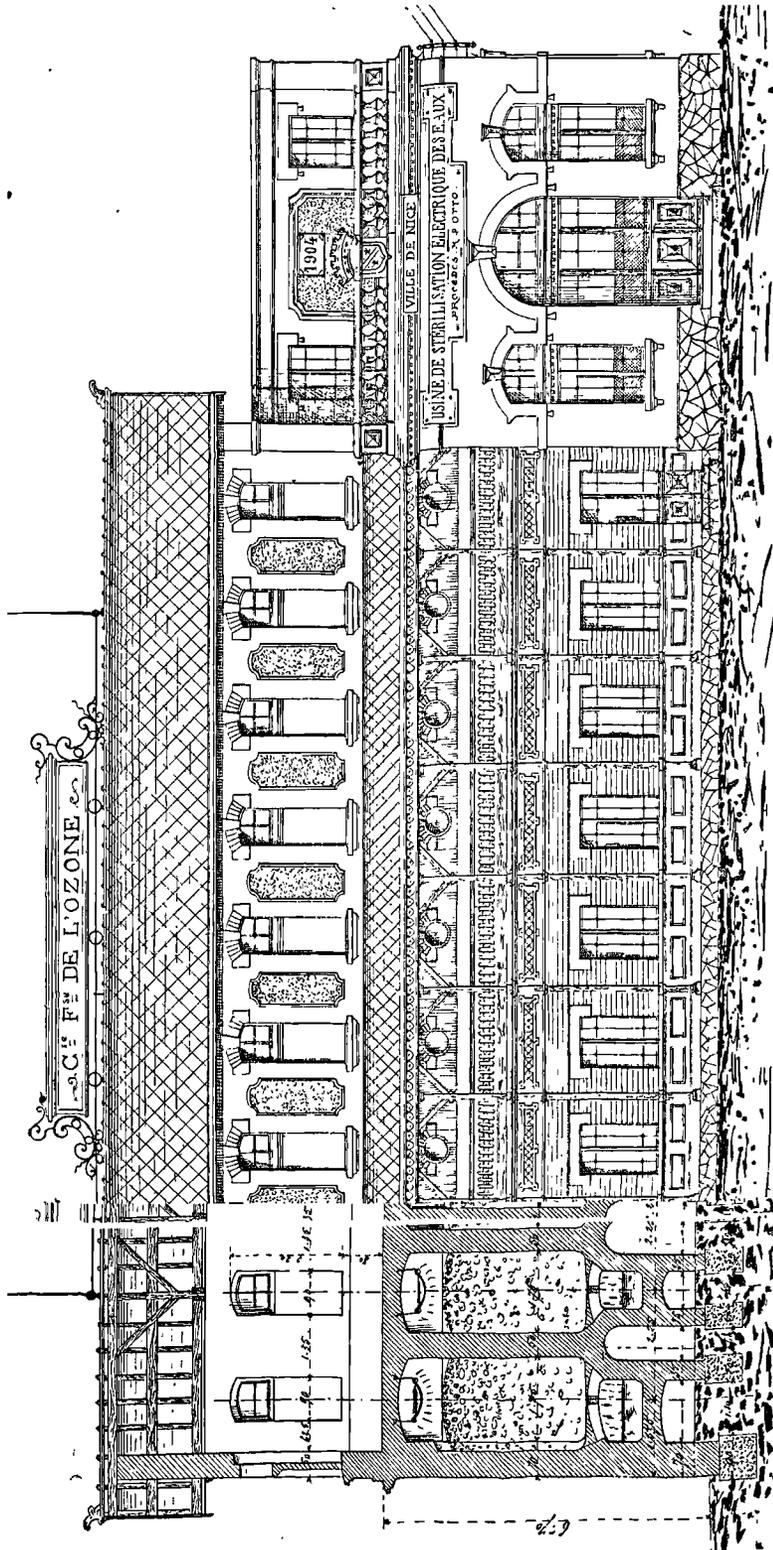


Fig. 120. — Vue et coupe longitudinale de l'usine de stérilisation des eaux par l'ozone de la ville de Nice.

teur C monte et termine la stérilisation de l'eau commencée par l'émulseur.

Cet air ozoné sort par la partie supérieure de la galerie, aspiré par les émulseurs F ; la tubulure T₂ le conduit dans la colonne à dessécher E, d'où il se rend aux ozoneurs D, pour recevoir l'action des effluves.

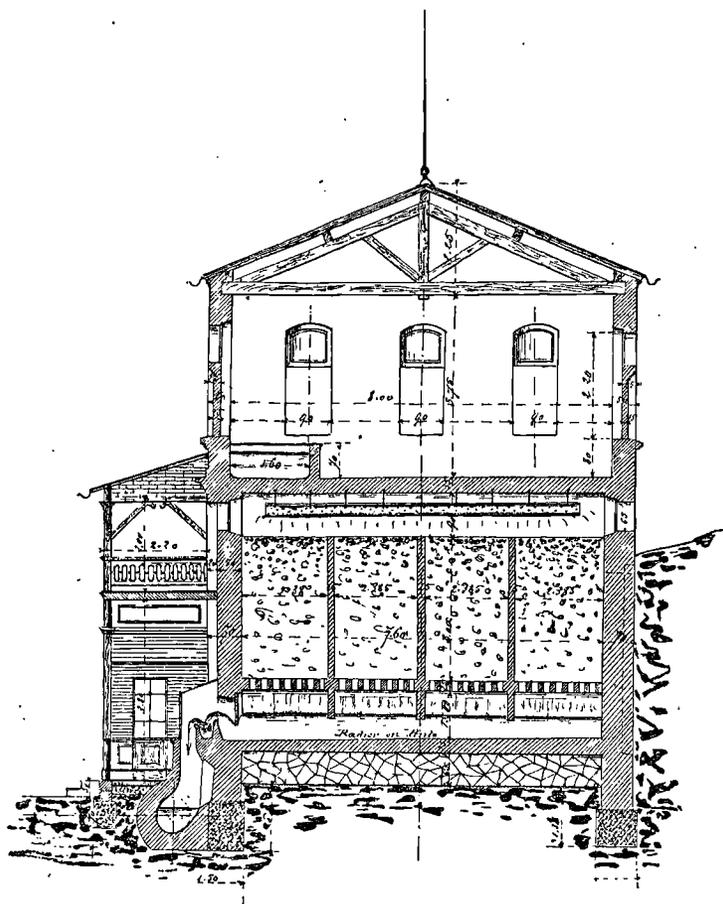


Fig 121. — Coupe transversale de l'usine de stérilisation de la ville de Nice.

Une seconde tubulure T₁ fermée par une vanne est disposée sur la colonne E à dessécher pour renouveler l'air atmosphérique.

La *Compagnie Française de l'ozone* vient de passer avec la ville de Nice une convention par laquelle elle s'engage à stériliser 22 500 mètres cubes d'eau par jour.

Une usine est actuellement en construction près du réservoir de *Bon-voyage*, et l'installation de la partie électrique de cette usine a été confiée à la *Compagnie Française Thomson-Houston*.

Nous représentons (fig. 120) une vue et une coupe longitudinale de cette usine, et (fig. 121) une coupe transversale.

Il importe de connaître la convention passée entre la ville de Nice et la *Compagnie française de l'Ozone*, aussi allons-nous donner les principaux articles de cette convention à titre documentaire pour servir à l'histoire de l'ozone.

STÉRILISATION PAR L'OZONE (SYSTÈME OTTO)
DES
EAUX DE LA VILLE DE NICE

Concession de la Compagnie Générale des Eaux
52, Rue d'Anjou, Paris.

CONVENTION
ENTRE LA VILLE DE NICE
ET
LA COMPAGNIE FRANÇAISE DE L'OZONE

EXTRAITS

Entre les soussignés :

M. Honoré SAUVAN; chevalier de la Légion d'honneur, sénateur des Alpes-Maritimes, maire de la ville de Nice, agissant en cette qualité,

en vertu des délibérations du conseil municipal de la dite commune, en date des 18 avril 1903 et 4 mars 1904.

D'une part :

Et :

1° M. Gaston BÉRARDI, Officier de la Légion d'honneur, administrateur de la « Compagnie française de l'Ozone », Société anonyme au capital de 2 500 000 francs, dont le siège est à Paris ;

2° Et M. MATHIEU Emmanuel, avocat à la Cour d'Appel, membre du Conseil d'administration de la « Compagnie française de l'Ozone ».

MM. BÉRARDI et MATHIEU, agissant au nom de la dite Société et en vertu des pouvoirs qu'ils tiennent du Conseil d'administration, suivant délibération en date du 26 mars 1904.

D'autre part :

Il a été convenu et arrêté ce qui suit :

ARTICLE PREMIER. — La « Compagnie française de l'Ozone » établira à ses frais une usine de stérilisation auprès du réservoir de Bon-Voyage, côté amont, sur un terrain qui lui sera fourni gratuitement.

ART. 2. — Cette usine devra pouvoir stériliser régulièrement et sans interruption, un cube de 260 litres à la seconde, soit 937 mètres cubes à l'heure, ou 22 500 mètres cubes par jour.

Elle sera mise en fonctionnement dans un délai de six mois à partir de l'approbation du projet par les autorités supérieures.

Cette mise en fonctionnement sera constatée par simple lettre recommandée, adressée par la « Compagnie Française de l'Ozone » à la ville de Nice et à la « Compagnie Générale des Eaux ».

La construction de tous les bâtiments, l'aménagement des abords, la clôture de l'usine et une cuve de jauge au départ de l'eau ozonée, seront exécutés par les soins de la « Compagnie Française de l'Ozone », qui se chargera, en outre, de toute la partie mécanique à l'intérieur de la dite usine. Sont comprises, dans cette installation mécanique, les deux turbines motrices dont le prix sera remboursé à la « Compagnie

Française de l'Ozone », par la « Compagnie Générale des Eaux », au moment de la mise en route.

En dehors des travaux ci-dessus, la « Compagnie Générale des Eaux » se réserve l'achat des terrains destinés à l'assiette de l'usine et l'exécution des ouvrages nécessaires pour amener l'eau jusque sur les turbines motrices, ainsi que pour évacuer au dehors l'eau usée, le tout à ses frais.

La force motrice hydraulique pourra être remplacée au choix de la « Compagnie Générale des Eaux » par une énergie électrique équivalente.

ART. 3. — Pendant les quatre premières années, le fonctionnement de l'usine sera assuré par les soins et sous la direction de la « Compagnie Française de l'Ozone ».

La force motrice est déterminée dans les projets et mémoires descriptifs que la « Compagnie Française de l'Ozone » a dressés et fait approuver par la ville, étant entendu que toute latitude est laissée à la « Compagnie française de l'Ozone », pour tout ce qui a trait aux améliorations, modifications, perfectionnements à apporter à l'installation électrique et aux générateurs d'ozone, dans les limites de la force prévue. Cette force brute, qui est de 13 157 kilogrammes sur l'axe des turbines, est fournie gratuitement par la ville ou par la « Compagnie Générale des Eaux ».

ART. 4. — Les frais d'entretien et d'exploitation seront remboursés mensuellement à la « Compagnie Française de l'Ozone », sans aucune majoration, et ils ne pourront, en aucun cas, sauf des circonstances anormales et temporaires, dépasser le chiffre maximum de 15 000 fr. par an. Le prix de la force motrice à fournir gratuitement par la ville, comme il est dit ci-dessus, n'étant pas compris dans ces 15 000 francs.

ART. 5. — Toute dépense supplémentaire sera supportée par la « Compagnie Française de l'Ozone », pendant la période d'exploitation de quatre années, faite par ses soins.

ART. 6. — La « Compagnie Française de l'Ozone » garantit que l'eau traitée ne contiendra plus aucun germe pathogène.

Le maximum des germes indifférents tolérés, ne pourra pas dépasser dix par centimètre cube, exception faite pour le « bacillus subtilis ». L'analyse bactériologique étant faite, comme il est dit ci-après, sur les eaux prises en leur état normal.

ART. 7. — En ce qui concerne la potabilité de l'eau, eu égard à ses qualités chimiques, la « Compagnie Française de l'Ozone » garantit que l'ozonisation ne modifiera la composition chimique de l'eau que pour l'améliorer, n'introduira aucune substance étrangère nuisible, et qu'aucune trace d'ozone ne subsistera dans l'eau traitée, à la sortie du réservoir de *Bon-Voyage*.

Elle garantit en outre la parfaite innocuité du procédé.

L'action de l'eau sur le matériel, les canalisations et les branchements, sera constatée par des conduites-témoins, installées au départ de *Bon-Voyage*. Dans le cas où une usure anormale serait constatée, la « Compagnie Française de l'Ozone » sera tenue de supprimer ses installations, sans pouvoir prétendre à aucune indemnité.

ART. 8. — A la demande de la « Compagnie Française de l'Ozone » et dans un délai qui n'excèdera pas trois mois à partir de la mise en route de l'usine, il sera procédé à une expertise ayant pour but de constater si les résultats obtenus sont conformes aux garanties stipulées ci-dessus.

ART. 9. — Cette analyse sera confiée à deux experts bactériologistes, désignés : l'un par la ville, l'autre par la « Compagnie Française de l'Ozone ».

En cas de désaccord entre eux, les deux experts en choisiront un troisième. A défaut d'entente sur le choix du tiers expert, celui-ci sera fait par le Conseil de Préfecture des Alpes-Maritimes. La décision à intervenir pourra toujours être portée devant les tribunaux compétents.

ART. 10. — L'analyse bactériologique sera faite suivant les principes adoptés par le « Comité consultatif d'hygiène publique de France ».

Les prélèvements seront faits à la sortie des galeries de stérilisation.

La méthode suivie sera celle des plaques de gélatine nutritive composées de la façon suivante :

La peptone employée sera de la marque adoptée par le « Comité consultatif d'hygiène publique de France ».

La numération des germes sera faite sur cette gélatine après une période d'incubation de cent heures, à la température de 18° centigrades. Les résultats définitifs devront résulter de la moyenne d'au moins cinq prélèvements et analyses consécutifs.

ART. 11. — Les frais d'expertises seront supportés, moitié par la ville, moitié par la « Compagnie Française de l'Ozone ».

ART. 12. — La ville de Nice se réserve expressément le droit de demander, après en avoir prévenu à Nice, la « Compagnie Française de l'Ozone », d'autres expertises au cours des années, pendant lesquelles le fonctionnement de l'usine de stérilisation sera assuré par la « Compagnie Française de l'Ozone ».

Les frais de ces expertises seront à la charge de la ville de Nice.

ART. 13. — Si les rapports des experts, tant de ceux qui seraient nommés par les parties, que de ceux qui pourront procéder aux analyses ultérieures, établissent que les résultats obtenus ne sont pas conformes aux garanties données, la « Compagnie Française de l'Ozone » s'engage à rembourser à la ville toutes sommes qu'elle en aura reçues, et à enlever tout son matériel, sans aucune indemnité.

ART. 14. — Le prix des travaux et fournitures pour l'usine et tous les accessoires est fixé à forfait à la somme de 240 835 francs, selon devis estimatif des machines ci-annexé, comprenant deux groupes électrogènes.

Cette somme comprend le prix de tous les travaux à exécuter et de tous les appareils à fournir.

Tous les appareils fournis, ainsi que tous les ouvrages construits par la « Compagnie Française de l'Ozone », seront garantis contre tout vice et défaut de construction, à dater de la mise en marche, savoir : pendant un an pour les appareils qui lui auraient été fournis par des tiers, pendant quatre ans pour tous les autres appareils et ouvrages.

ART. 17. — Pour garantir l'exécution de ses engagements, la

« Compagnie Française de l'Ozone » versera, dans les caisses de la « Compagnie Générale des Eaux », avant la mise en fonctionnement de l'usine, un cautionnement de 50 000 francs (cinquante mille francs), en valeurs au porteur, dont elle touchera les coupons, et qui lui sera remboursé six mois après la signification de la mise en fonctionnement de l'usine, si toutes les garanties prévues dans le présent traité ont été remplies.

ART. 19. (*Dernier article*). — Les frais de timbre et d'enregistrement sont à la charge de la « Compagnie Française de l'Ozone ».

Toutes les difficultés qui pourraient se produire au sujet de la présente, seront portées devant le Conseil de Préfecture des Alpes-Maritimes.

Fait en double exemplaire à Nice, le 28 mars 1904.

Pour la *Compagnie Française de l'Ozone*,

Signé : G. BÉRARDI

Signé : EMMANUEL MATHIEU

Administrateurs.

POUR LE MAIRE,

l'Adjoint faisant fonction

Signé : RANDON

4^o Procédé Andréoli

Le procédé employé par Andréoli consiste à faire barboter ensemble l'eau et l'air ozoné qui sont aspirés ou refoulés dans un corps de pompe afin d'obtenir un contact intime, que l'on prolonge plus ou moins suivant la nature et le volume d'eau à stériliser.

En opérant de cette façon, l'oxydation est d'autant plus rapide qu'elle s'effectue dans un espace plus petit qui place ainsi l'eau et l'air ozoné dans un état de contact absolu.

Pour augmenter l'action stérilisante, on peut faire le mélange d'eau et d'air ozoné dans plusieurs corps de pompe.

L'ozonisation peut être pratiquée par le passage de l'eau à travers une pompe centrifuge ou rotative.

5° Procédés Marmier et Abraham ; Usines d'Emmerin
et du Boléo

Le système producteur d'ozone Marmier et Abraham com-

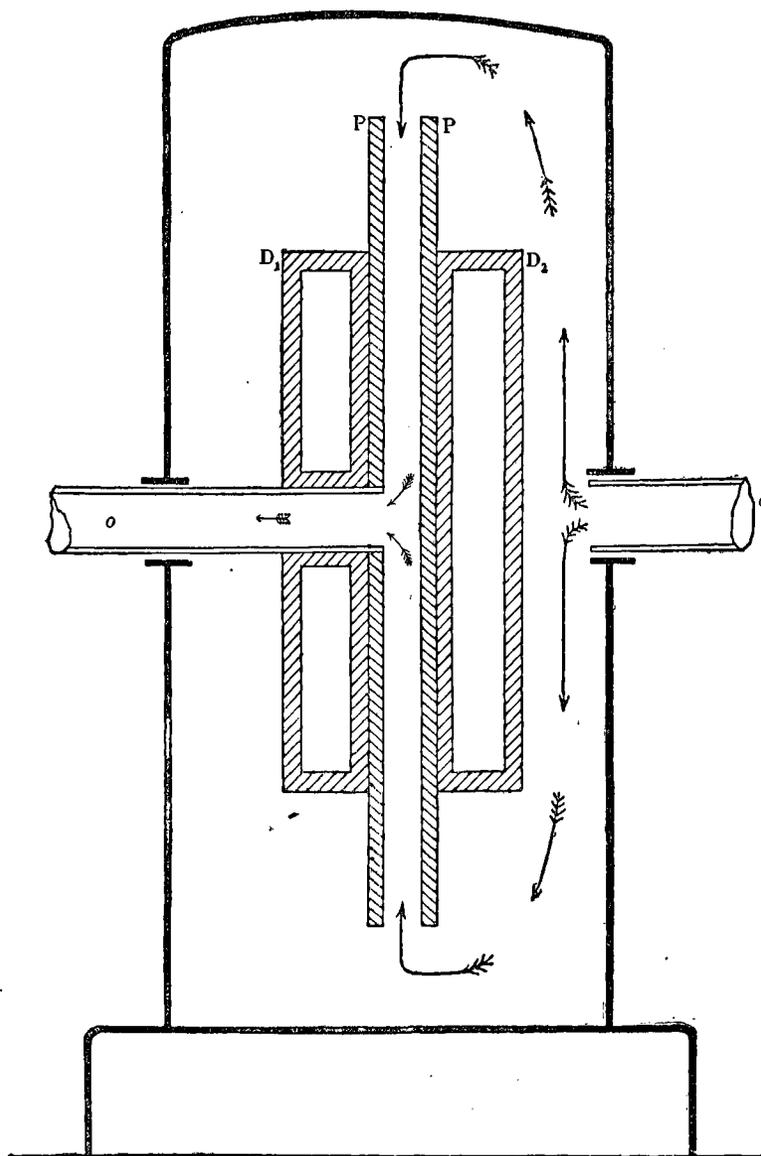


Fig. 122. — Coupe schématique de l'ozoneur Marmier et Abraham.

porte un ensemble de deux appareils distincts : un ozoneur et un déflagrateur.

L'ozoneur est constitué par des électrodes formées de plaques métalliques, présentant des surfaces parfaitement dressées sur lesquelles s'appliquent des lames de verre qui séparent les électrodes de la façon suivante : Une électrode, une lame de verre, un intervalle, une lame de verre, une électrode, une lame de verre, un intervalle, une lame de verre, une électrode, etc.

Les électrodes de rang pair sont toutes reliées à l'un des pôles du transformateur, et les électrodes de rang impair le sont à l'autre pôle.

Une fois le courant établi l'effluve jaillit dans les intervalles compris entre les lames de verre, et l'oxygène de l'air qui y circule se transforme en ozone.

Cet ozone s'écoule par un orifice pratiqué au centre de l'une des glaces dans un tuyau de poterie qui le relie pour le conduire dans la colonne stérilisante.

Nous représentons (fig. 122), une coupe schématique de l'ozoneur Marmier et Abraham, pour la stérilisation des eaux.

Deux disques en fonte D_1, D_2 évidés, et recevant un courant d'eau pour empêcher leur échauffement, sont suspendus de telle sorte que leurs faces soient bien parallèles.

Sur ces disques ou plateaux D_1, D_2 , deux plaques de verre sont appliquées et séparées l'une de l'autre par un intervalle, dans lequel se produisent les effluves électriques.

Une caisse close hermétiquement renferme les plateaux, l'air pénètre dans cette caisse par l'orifice à travers les effluves suivant la flèche indicatrice, s'ozonise, et sort par le conduit α qui le dirige dans la chambre de stérilisation de l'eau.

La distance des lames de verre entre lesquelles se produit l'effluve, varie de $1^{\text{mm}},3$ à $1^{\text{mm}},4$ et les électrodes reçoivent un courant de haute tension.

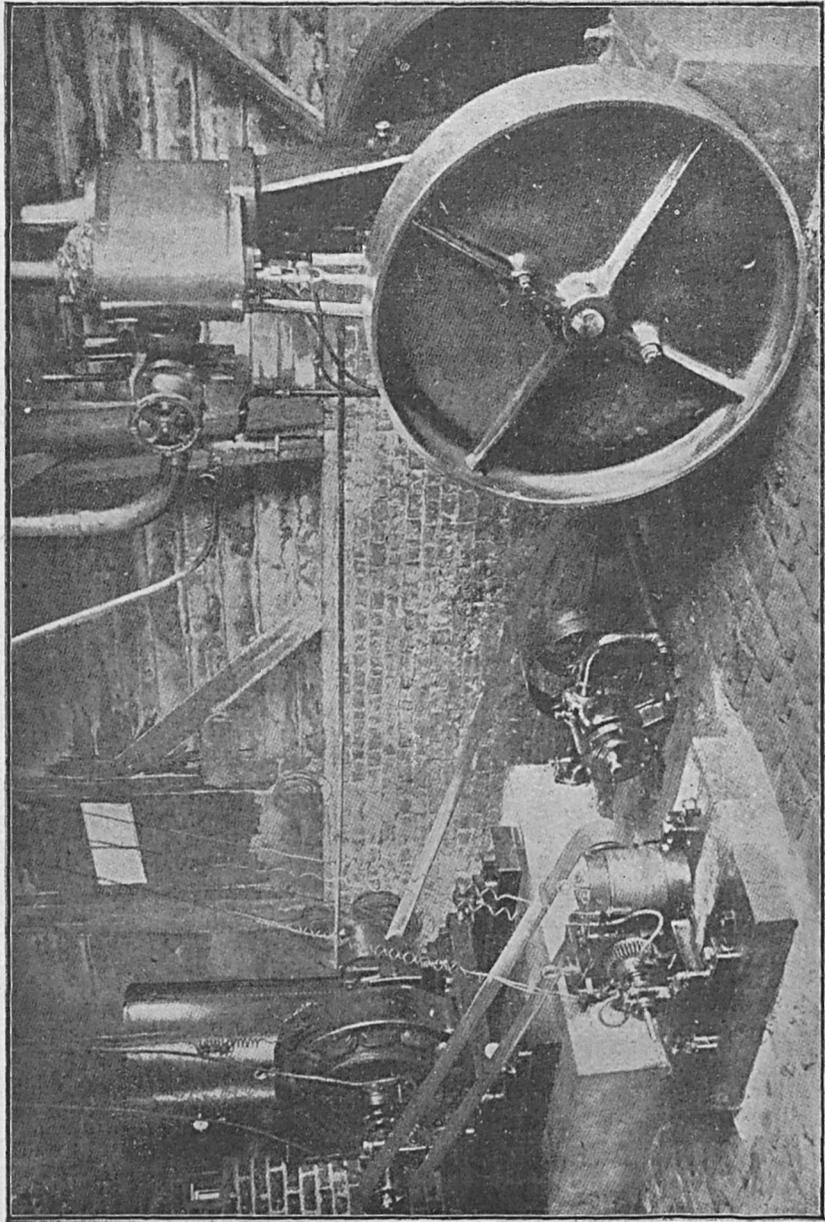


Fig. 123. — Salle des machines à l'usine de stérilisation des eaux d'Emmerin.

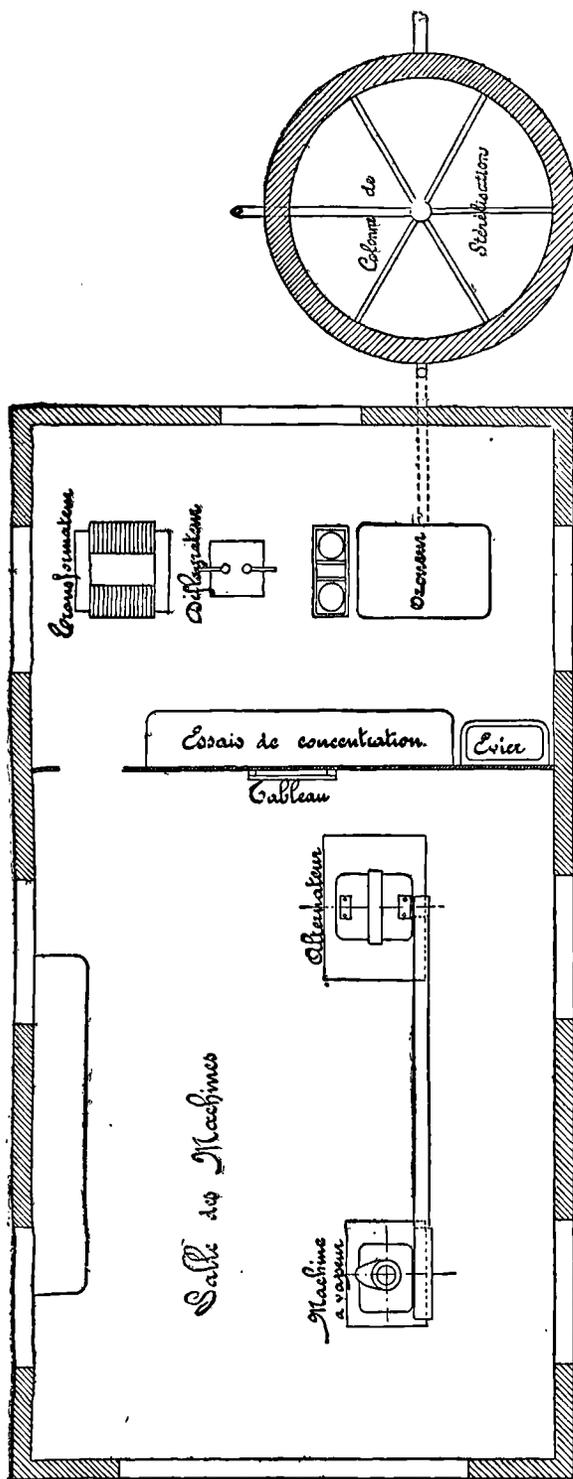


Fig. 124. — Vue en plan de l'usine de stérilisation d'Emmerin
Procédé Marmier et Abraham.

A Lille, le courant pouvait dépasser 40 000 volts, à la Brasserie Velten, il atteint 30 000 volts environ.

Ce courant est produit par un alternateur et un transformateur.

La figure 123 montre une vue de la salle des machines de l'usine élévatoire d'Emmerin pour la stérilisation des eaux de la ville de Lille.

On y remarque l'alternateur couplé à la machine à vapeur.

L'Usine de stérilisation d'Emmerin est représentée (fig. 124) par une vue en plan.

Pour empêcher la dissociation de l'ozone, nous avons fait remarquer que l'appareil est maintenu à basse température par un courant d'eau froide qui circule dans les électrodes formées de disques métalliques creux.

Cette réfrigération des électrodes se poursuit d'une façon continue, leur isolement serait bon, et les courts-circuits seraient évités dans l'appareil.

Par un dispositif spécial comportant deux séries d'appareils à goutte, la colonne d'eau réfrigérante est coupée convenablement et les courts-circuits coupés.

L'ozoneur est renfermé dans une cage de vitres permettant de surveiller les réactions.

Quant au déflagrateur, il a surtout pour but d'assurer entre les pôles de l'ozoneur un potentiel régulier et une ozonisation normale.

Ce déflagrateur se compose de deux petites boules de cuivre montées sur des tiges, et placées en dérivation sur les fils qui amènent le courant aux électrodes.

La figure 125 représente la salle des appareils de haute tension de l'Usine d'Emmerin, où l'on voit : le transformateur, le déflagrateur et l'ozoneur.

Par les tiges, on fait varier la distance des boules, (0,015 en moyenne), aussitôt que la tension s'élève, il se forme des étincelles qui sont balayées par un jet d'air ou de vapeur.

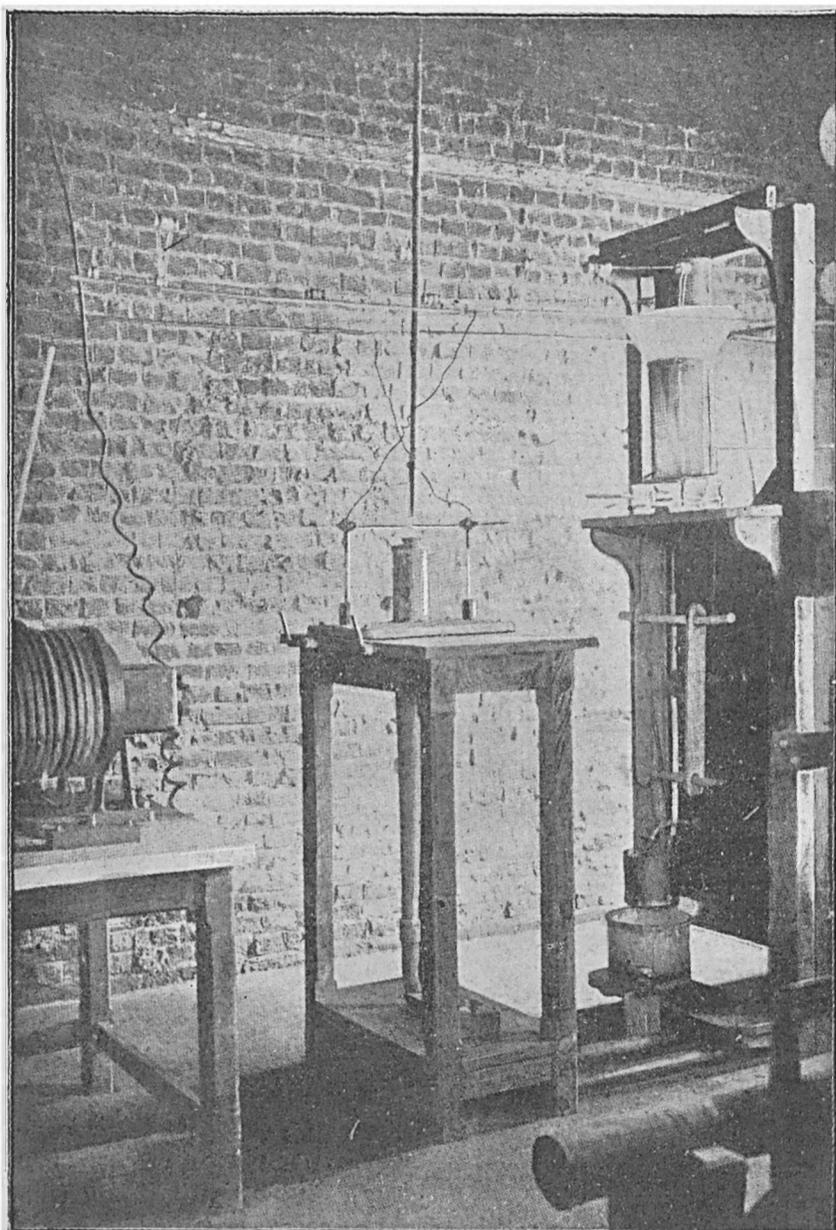


Fig. 125. — Salle de l'ozoneur à l'usine de stérilisation d'Emmerin.

Il se produit donc ainsi une série d'étincelles efficaces qui introduisent dans chaque période du courant alternatif, des vibrations intermédiaires qui augmentent la tension de l'air en ozone et le rendement de l'appareil.

Cette concentration de l'air ozoné varie de 5 à 9 milligrammes d'ozone, et on peut atteindre 12 milligrammes suivant le cas.

Nous donnons (fig. 126), un plan schématique d'une usine de stérilisation d'eau par l'ozone, suivant le système Marmier et Abraham.

Une pompe centrifuge *b* aspire l'eau à stériliser, prise en *a*, et l'envoie par un conduit au haut *c* de la colonne *d* de stérilisation dans laquelle elle se divise mécaniquement en minces filets et est soumise à l'action de l'ozone.

Cet ozone est fourni par l'ozoneur *k*, l'air à transformer en ozone est aspiré par un ventilateur *m* qui le fait passer par un dessiccateur *d*, espèce de cylindre rempli d'acide sulfurique où il se dessèche, puis, de là, pénètre dans l'ozoneur *k* où il est soumis à l'action de la décharge électrique.

L'air ozoné sortant de l'ozoneur *k* est amené à la partie inférieure de la colonne *k* de stérilisation où il rencontre l'eau à stériliser qui y descend, et l'excès d'ozone s'échappe en *f*.

Cette colonne de stérilisation construite en maçonnerie, et remplie de pierres de différentes grosseurs atteint plusieurs mètres de hauteur, 7 à 8 mètres environ.

Par la partie supérieure, l'eau qui pénètre dans la colonne tombe alors en pluie fine sur les pierres, et dans son parcours jusqu'au bas de la colonne rencontre l'ozone qui pénètre par la partie inférieure et se dirige de bas en haut dans le sens inverse de celui de l'eau.

L'eau stérilisée est recueillie au bas de la colonne de stérilisation dans un puisard *g* où une pompe élévatoire *i* la prend pour la conduire dans un réservoir *j* de distribution.

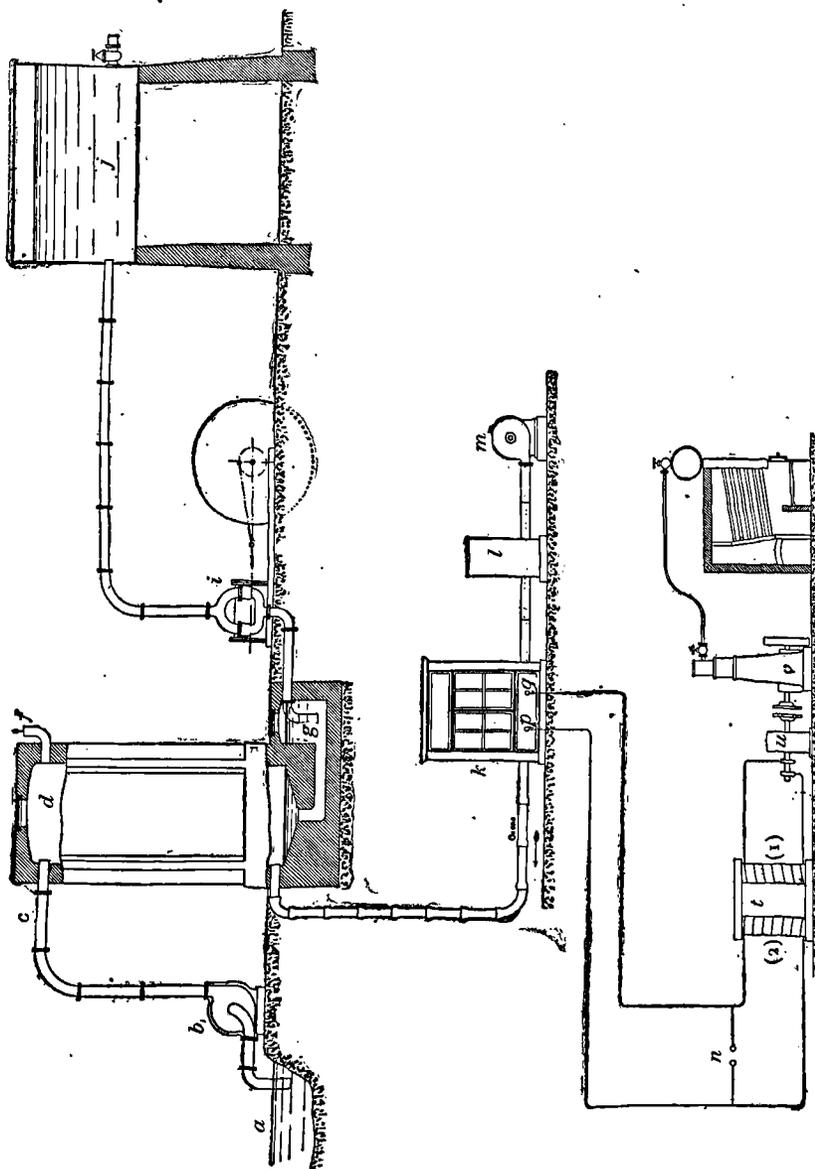


Fig. 126. — Plan schématique d'une usine de stérilisation des eaux par l'ozone (système Marnier et Abraham),

Quant au courant électrique nécessaire à la production des effluves dans l'ozoneur, il est fourni par un transformateur t dont le circuit primaire (1) reçoit le courant d'un alternateur u actionné par sa machine à vapeur v et son générateur de vapeur.

Le circuit secondaire (2) donne à l'ozoneur des courants à une tension voisine de 40 000 volts.

Sur le circuit de haute tension on dispose en u le déflagrateur formé de ses deux sphères métalliques, entre lesquelles jaillit l'étincelle que l'on souffle continuellement avec de la vapeur ou de l'air comprimé.

A la brasserie Velten, le débit normal de la colonne est de 20 mètres cubes d'eau stérilisée à l'heure. A Lille, le débit normal était de 35 mètres cubes d'eau stérilisée à l'heure, et l'usine pouvait stériliser 3 000 mètres cubes d'eau par 24 heures.

Bien entendu, le débit des colonnes de stérilisation varie suivant leurs dimensions.

Nous avons donné dans le paragraphe relatif à l'action proprement dite de l'ozone sur l'eau, des résultats obtenus au point de vue de la stérilisation des eaux avec l'appareil Marmier et Abraham, qui avait amené la Commission Scientifique, désignée par l'Administration Municipale de Lille, à conclure favorablement à l'adoption de ce procédé pour l'alimentation de la ville en eau stérilisée.

Une installation du procédé Marmier et Abraham a été faite au Mexique aux mines du Boléo ; nous représentons (fig. 127) un schéma de cette usine.

Dans ce dispositif, le courant alternatif est pris à une distribution extérieure, ce qui simplifie l'installation générale.

Le courant est fourni aux bornes du transformateur par l'une des phases d'une ligne triphasée à 5 000 volts, et le réglage s'obtient avec une bobine de self-induction.

Un ventilateur, actionné par un moteur triphasé, produit

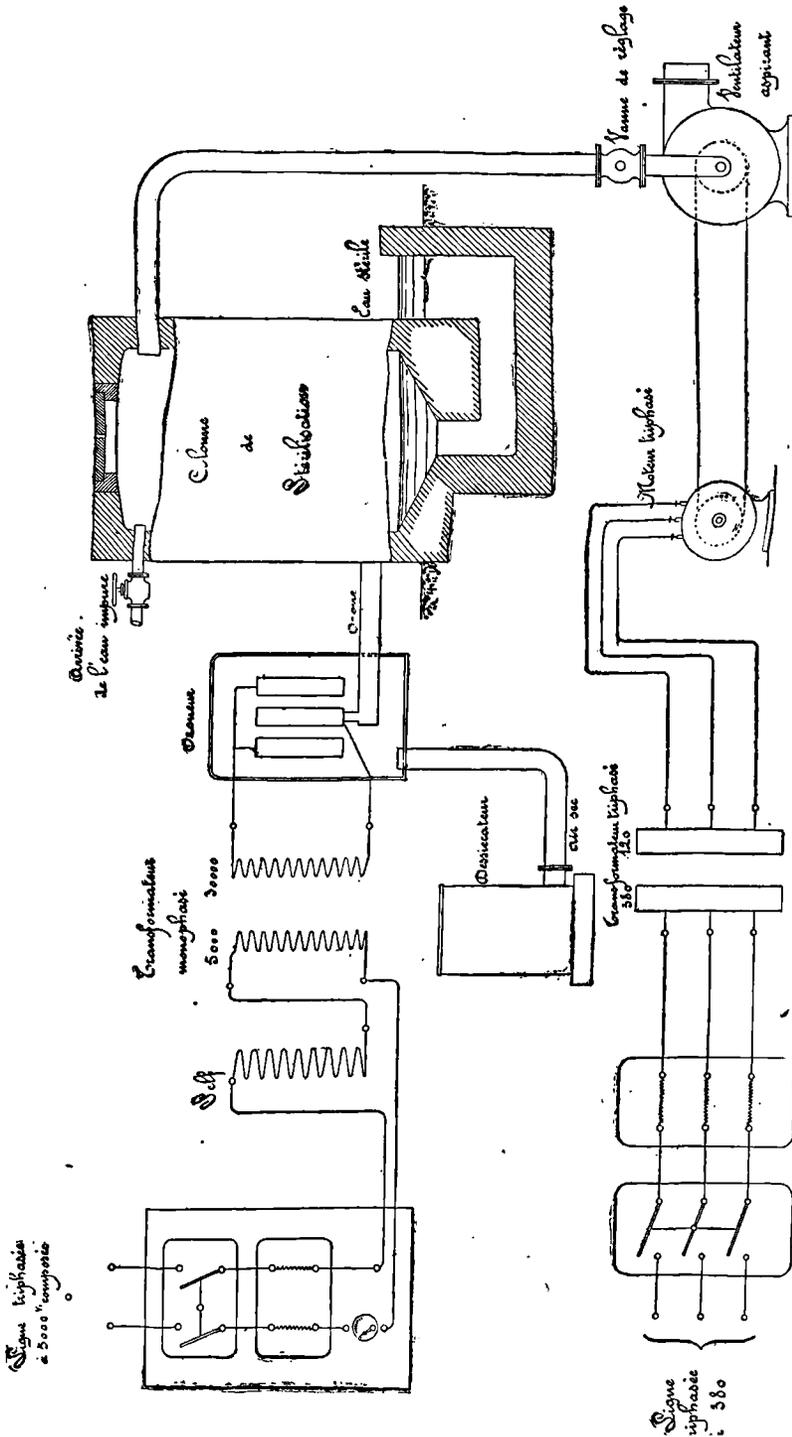


Fig. 127. — Schéma de l'installation de l'usine de stérilisation des eaux du Boléo au Mexique.

l'aspiration de l'air ozoné dans la colonne de stérilisation et assure sa circulation dans son ascension dans la colonne où il rencontre l'eau, en sens inverse, qui y descend.

6° Procédés Siemens et Halske. Usines de Martinikenfeld de Wiesbaden-Schierstein et de Paderborn

L'ingénieur O. Fröhlich qui, en 1891, émettait l'avis devant la Société Électrotechnique allemande, que l'ozone pourrait être appelé à stériliser de grandes masses d'eau, poursuivit des essais dans ce sens avec les ozoneurs Siemens et Halske.

A la suite des avis favorables résultant des publications du D^r Ohlmüller, des travaux du professeur Proskauer et du médecin légiste Schüder en 1902 sur les essais d'ozonisation de l'eau à Martinikenfeld par le procédé Siemens et Halske, la municipalité de Wiesbaden, puis celle de Paderborn procédèrent à l'établissement d'usines de stérilisation des eaux par l'ozone.

A l'usine de stérilisation des eaux de Martinikenfeld (fig. 128), l'air est conduit par une pompe dans un dessiccateur, puis, dans les ozoneurs système Siemens et Halske où la décharge électrique produit les effluves fournis par un courant de 10 000 volts à 15 000 volts de tension.

L'air ozoné obtenu se rend dans la tour de stérilisation qu'il parcourt de bas en haut; quant à l'eau à stériliser, celle de la Sprée, elle passe dans un bassin ordinaire assez élevé où elle se dirige par son propre poids dans deux filtres de Krœhnke qui retiennent les matières en suspension.

Au sortir du filtre, l'eau est conduite dans un bassin qui distribue en minces filets l'eau prête à recevoir l'action de l'ozone dans la tour de stérilisation par sa partie supérieure.

Cette tour est constituée par un cylindre vertical de 5 mètres de haut sur 1 mètre de diamètre dont l'intérieur est cimenté; elle est fermée, mais présente des ouvertures pour

l'entrée de l'eau et la sortie des gaz et contient des cailloux concassés de la grosseur d'un œuf, retenus par une grille.

Le pied de la tour repose dans un bassin qui constitue une fermeture hydraulique, et l'ozone amené à la base de la tour subit un mouvement ascensionnel en sens inverse de celui de l'eau qu'il rencontre en produisant la stérilisation de cette eau.

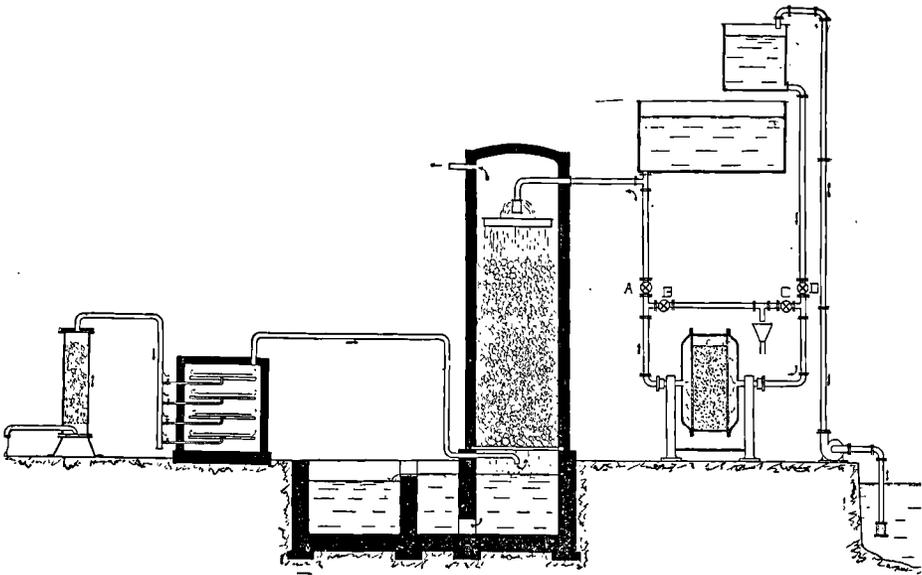


Fig. 128. — Dispositif de stérilisation des eaux par l'ozone à Martiniikenfeld.
(Système Siemens et Halske)

L'air ozoné s'échappe par la partie supérieure de la tour pour se rendre dans l'appareil dessécheur où il est repris pour être ozoné suivant la concentration voulue.

A la sortie de la tour de stérilisation, l'eau traitée tombe dans un petit bassin d'où elle se rend dans un grand bassin de distribution.

L'usine de stérilisation de Schierstein-Wiesbaden (fig. 129), comprend des dynamos à courants continus et à courants

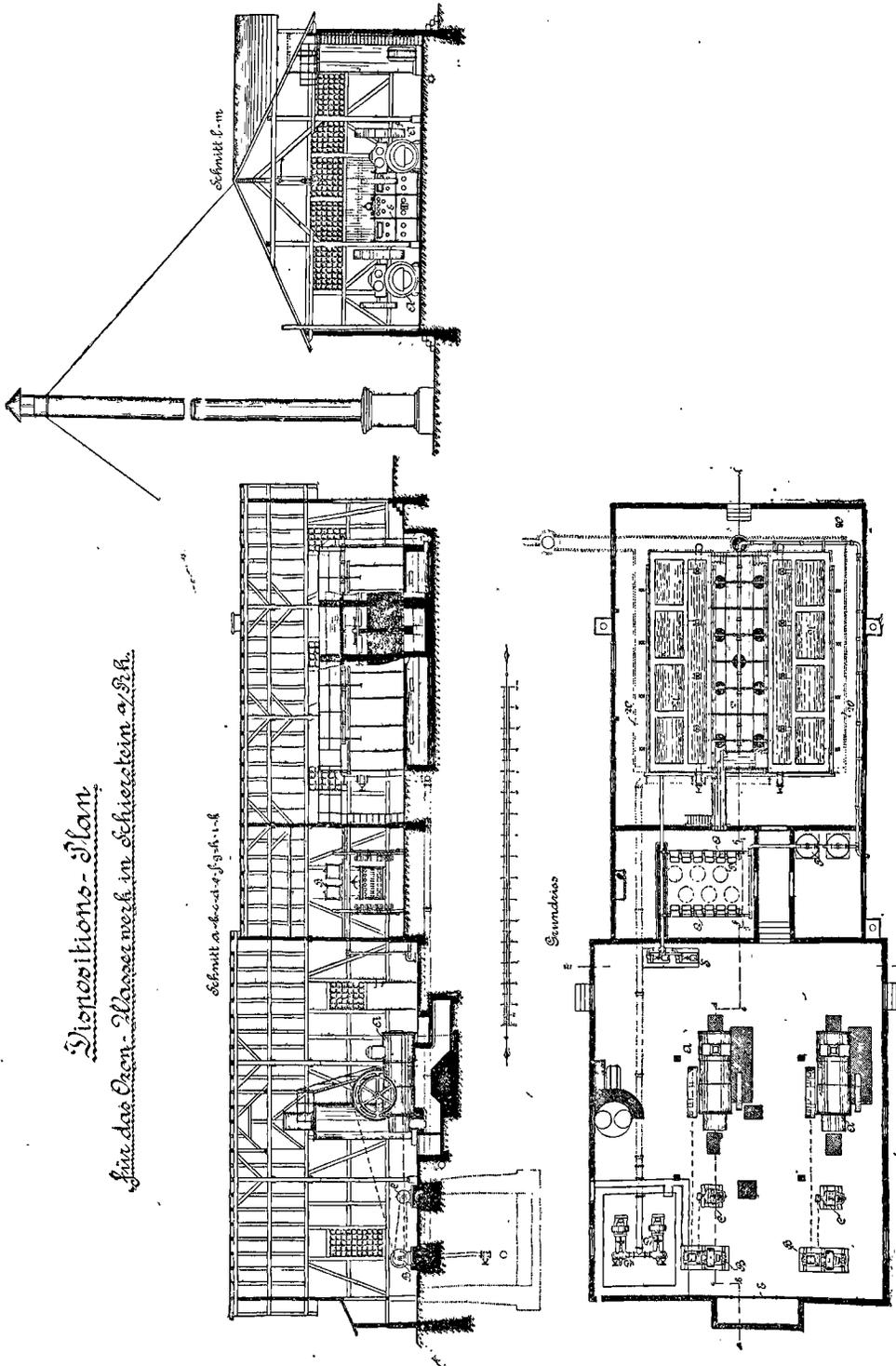


Fig. 129. — Plan de l'usine de stérilisation des eaux par l'ozone à Wiesbaden-Schierstein (système Siemens et Halske).

alternatifs mis en mouvement par des machines à vapeur (fig. 139).

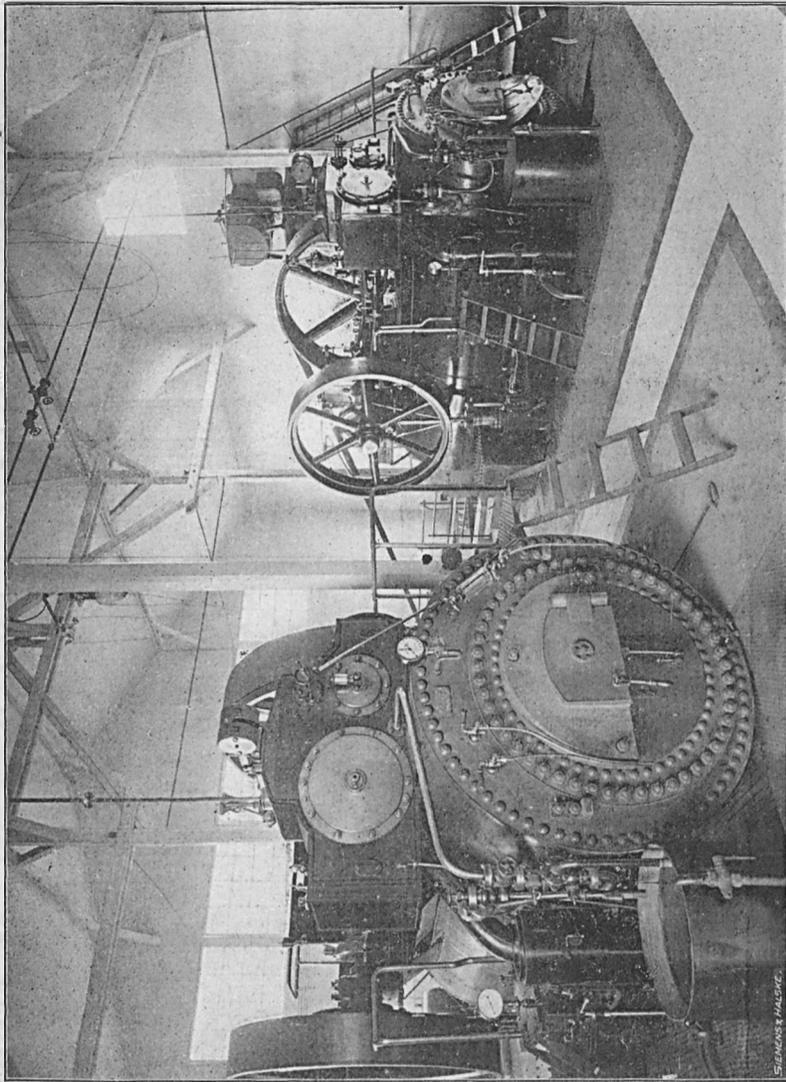


Fig. 130. — Salle des machines motrices de l'usine de stérilisation de Wiesbaden-Schierstein.

La figure 129, qui représente en plan et en élévation cette usine, montre sa division en trois parties comprenant les machines motrices à vapeur, les ozoneurs et les tours de

stérilisation. En A se trouvent les locomobiles, en B, les machines électriques donnant le courant, et, en C, les

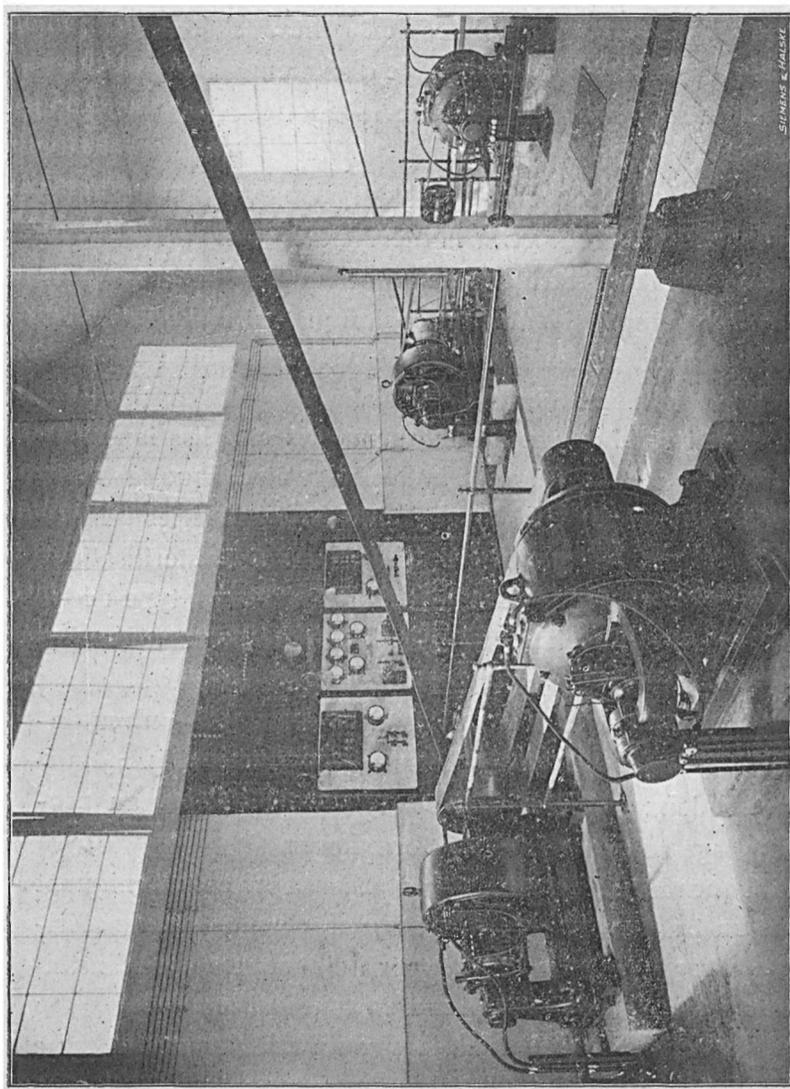


Fig. 131. — Salle des machines électriques de l'usine de stérilisation de Wiesbaden-Schierstein.

pompes centrifuges actionnées par l'électricité.

Les tableaux indicateurs sont indiqués en E, les transformateurs en R, les pompes centrifuges en S, et les appareils

de séchage de l'air, en T. Quant aux tours de stérilisation, elles sont figurées sur le plan en U, et l'on distingue en V, le grand tuyau collecteur d'arrivée d'eau, ainsi que le tuyau de sortie en W ; deux locomobiles de 60 chevaux donnent chacune 27 chevaux pour son groupe d'ozoneurs, et 22 chevaux pour la pompe électrique qui tire 125 mètres cubes d'eau par heure.

Le reste de la force est utilisé pour faire marcher la pompe du réservoir et produire la lumière électrique.

Ces courants électriques actionnent des pompes et des transformateurs qui ont une tension primaire de 180 volts et une tension secondaire de 8000 volts, et sont reliés aux pôles des ozoneurs Siemens et Halske.

L'air est conduit aux ozoneurs par des canalisations spéciales, puis, sous l'action de la décharge électrique se transforme en ozone qui est amené par des souffleries à basse pression dans la partie inférieure des tours de stérilisation.

Les ozoneurs employés sont des ozoneurs du type décrit dans le chapitre concernant spécialement les ozoneurs industriels.

La chambre à ozone comprend deux étages, au rez-de-chaussée se trouvent 48 ozoneurs, représentés (fig. 79), divisés en deux groupes de 24 ozoneurs sur 4 rangs ; au premier étage sont placés 6 transformateurs.

Chaque rangée d'ozoneurs, soit 6 ozoneurs communiquent avec un transformateur ; d'autre part, chaque tour de stérilisation reçoit l'ozone produit par huit ozoneurs, et l'installation de Wiesbaden comprend en tout 48 ozoneurs.

A Wiesbaden-Schierstein, la chambre des tours renferme 8 tours de stérilisation disposées sur deux rangées.

Ces tours sont en béton-ciment, et chacune d'elles est divisée en quatre compartiments longitudinaux d'une hauteur de quatre mètres, contenant du gros gravier sur une hauteur de deux mètres.

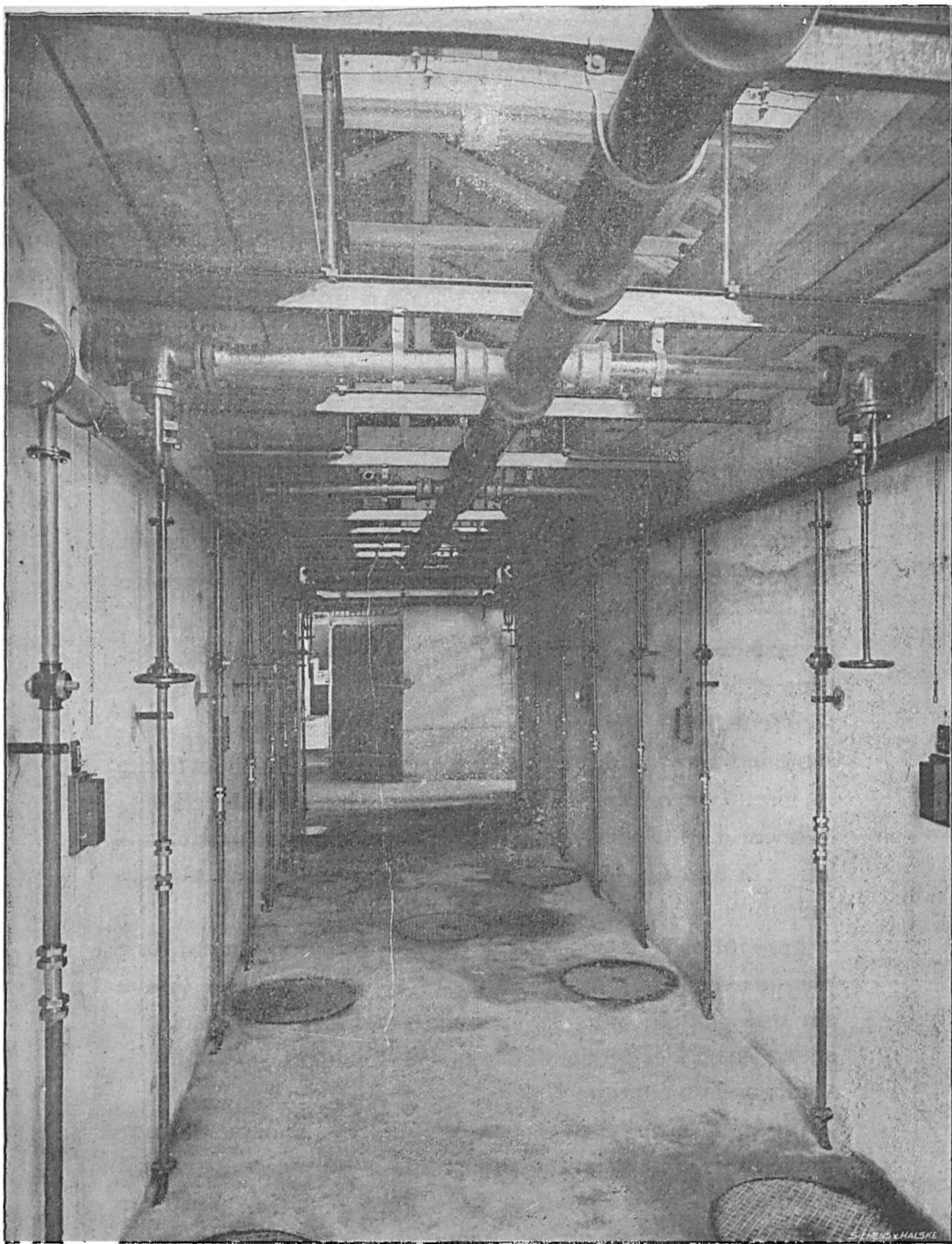


Fig. 13r. — Intérieur de l'usine de Wiesbaden-Schierstein. Galerie des canalisations.

L'eau à stériliser est amenée à la partie supérieure des tours de stérilisation dans les compartiments à gros gravier par une conduite pourvue d'une soupape qui se ferme d'une façon électro-automatique dans les cas où les ozoneurs, correspondant à la tour en activité, viendraient à ne pas fonctionner par suite d'un manque de courant.

Ce dispositif consiste en un électro-aimant qui retient et met en action un levier portant un tampon de caoutchouc et s'abaissant par son propre poids aussitôt que le courant électrique est trop faible. Il résulte de ce mouvement que le tampon de caoutchouc bouche automatiquement la conduite d'eau lorsque le levier tombe par suite du manque de courant.

Par la partie inférieure de la tour, l'ozone arrive à l'intérieur, s'élève, et rencontre l'eau qui traverse les couches de gravier en ruisselant et en descendant, et suit une marche inverse de celle de l'ozone, ce qui provoque un contact intime et la stérilisation de l'eau.

Si le débit de l'air ozoné se produit d'une façon insuffisante par les souffleries, une soupape à vent s'abaisse et ferme un circuit dérivé sur celui de l'électro-aimant qui actionne le levier d'admission et d'arrêt de l'eau dans le conduit allant à la tour de stérilisation; l'écoulement de l'eau est alors suspendu.

Aussitôt qu'il y a un signe de non fonctionnement, une plaque avec le numéro de l'appareil à ozone dérangé tombe sur une planche dans la salle des machines, et une cloche sonne jusqu'à ce qu'on ait découvert l'accident qui peut provenir aussi du manque d'air.

Un appareil se rapporte également à chaque ozoneur pour prévenir le dérangement par exemple par un court-circuit résultant de l'écoulement de l'eau dans la partie inférieure de l'appareil. L'eau arrive au fond de la caisse sur un verre où le courant est isolé, rencontre une feuille de papier à

filtrer, tenu par une plume, et cette eau mouillant le papier, il se détache, entraînant la plume de fer, qui, en tombant se met en contact avec une sonnerie électrique, puis une fiche numérotée se déclanche.

L'écoulement d'eau se fait pour chaque tour à raison de 42 mètres cubes d'eau à l'heure, et celui de l'ozone, à raison de 80 mètres cubes d'air ozoné par heure.

A la suite de chaque tour, l'eau stérilisée se rend dans un bassin collecteur muni d'un trop plein, qui conduit l'eau traitée aux réservoirs de distribution.

Nous donnons (fig. 131) une photogravure de la galerie des canalisations de l'usine de stérilisation.

L'usine de Wiesbaden-Schierstein, a été construite pour traiter 250 mètres cubes d'eau par heure ; en temps ordinaire, elle ne traite guère que 125 mètres cubes à l'heure, mais pendant l'été, elle atteint son maximum de 250 mètres cubes.

Dans ce but, l'usine de Wiesbaden-Schierstein a été divisée en deux parties ayant chacune leurs appareils particuliers, chaque groupe permet de stériliser 125 mètres cubes d'eau suivant les besoins.

Pour la stérilisation de 125 mètres cubes, l'usine consomme 50 chevaux en totalité, 22 sont employés pour les pompes, 1 pour les souffleries et 27 pour les ozoneurs.

Si l'on calcule le prix de revient de la stérilisation, d'après son auteur suivant l'installation et le prix de la houille à Wiesbaden, sur le traitement maximum de l'usine s'élevant à 250 mètres cubes d'eau à l'heure, on arriverait au prix de 0^{ks},0175, par mètre cube dans lequel le prix de la production d'ozone interviendrait pour 0^{fr},005.

A ces chiffres, il convient d'ajouter les frais d'amortissement et d'intérêt qui sont évalués à 0^{fr},0075, pour obtenir le prix de revient total.

Il est à remarquer qu'en admettant les chiffres précédents,

l'installation de Wiesbaden-Schierstein donnerait des prix de revient plus avantageux si elle avait pu être raccordée à une usine hydraulique existant primitivement.

On doit noter que la nature particulièrement ferrugineuse des eaux de Wiesbaden-Schierstein oblige à prendre des précautions particulières dans l'application du traitement.

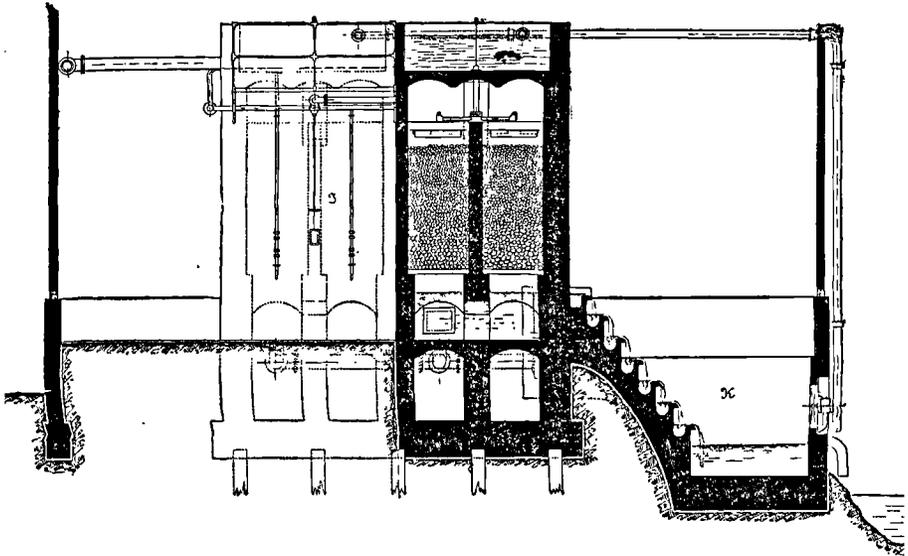


Fig. 132. — Tours de stérilisation avec cascades à l'usine de stérilisation des eaux par l'ozone à Paderborn.

A la suite des démarches du bourgmestre Plaasman et de la Commission des Eaux, la ville de Paderborn se décida à installer une usine de stérilisation des eaux par le procédé Siemens et Halske qui a été mise en marche en août 1902.

A Paderborn l'usine de stérilisation d'eau permet de traiter 50 à 60 mètres cubes d'eau par heure; elle comprend 9 ozoneurs types Siemens et Halske précédemment décrits à propos des ozoneurs industriels.

Ces ozoneurs sont divisés en trois groupes indépendants, et deux tours de stérilisation à cascade (fig. 132) complètent cette partie spéciale de l'usine.

La force motrice est fournie par un moteur à gaz actionnant deux dynamos, trois transformateurs, et deux souffleries.

Au sortir des tours de stérilisation (fig. 132), l'eau ozonée tombe en cascade sur des gradins, afin qu'elle se dépouille des dernières traces d'ozone qu'elle pourrait contenir.

Ce dispositif en cascade est particulier et différent de l'installation de Schierstein.

A Paderborn, l'eau stérilisée par l'ozone reviendrait à 0,02 le mètre cube.

Ce prix de revient étant admis, il pourrait être diminué, par suite d'améliorations qui sont susceptibles d'être apportées dans l'exploitation, par exemple, si l'on considère que la force motrice est fournie par un moteur à gaz, il pourrait être fait une première économie en remplaçant ce système.

Il convient de noter que, par contre, à Paderborn, la nature de l'eau exige moins d'ozone pour obtenir sa stérilisation qu'à Wiesbaden-Schierstein. A part les cascades qui permettent l'élimination de l'ozone resté dans l'eau après sa stérilisation, les systèmes sont les mêmes à Paderborn et à Wiesbaden-Schierstein.

Procédé chimique du laboratoire Saluter. — Ce procédé de stérilisation des eaux est caractérisé par l'emploi exclusif de réactifs chimiques.

On introduit d'abord un peroxyde alcalin, tel que du peroxyde de sodium, dans l'eau à stériliser, qui en présence d'un sel alcalin acide comme le bisulfite de sodium donne du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.

Pour faire dégager de l'oxygène ozoné, on ajouterait du permanganate de potasse.

Une fois la stérilisation obtenue, on enlève l'excédent du peroxyde d'hydrogène et d'ozone par l'addition d'hypo-sulfite de soude qui produit leur destruction.

Le restant du sel acide est neutralisé par du bicarbonate de soude.

Finalement, on obtient des sels neutres de métaux alcalins et de manganèse en quantités minimales et inoffensives ; les proportions dosimétriques des sels à employer doivent seulement être observées, proportions variables suivant la nature et le volume d'eau à traiter ainsi que l'état chimique des produits mis en œuvre.

Dans la pratique, ces produits sont mis sous forme de tablettes de poids déterminé, et dosés pour un volume d'eau défini.

Les deux tablettes de peroxyde alcalin et de bisulfite de sodium sont mises ensemble dans l'eau à stériliser ; deux minutes après environ, on ajoute la troisième tablette correspondant au permanganate de potasse.

La fin de la stérilisation est indiquée par la disparition de la coloration.

On remarque alors que le liquide semble troublé comme par une multitude de petites bulles de gaz oxygène ozoné, mais ce trouble disparaît vite, et l'eau prend une clarté définitive.

L'eau, avant de la boire, doit être additionnée d'une quatrième tablette, composée d'hyposulfite de soude qui fait disparaître l'excédent d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, et finalement, les acides ont été neutralisés.

Dans un grand nombre d'essais exécutés avec cette méthode chimique de stérilisation des eaux, M. de Freudenrich, directeur du laboratoire de bactériologie des établissements fédéraux d'essais et d'analyses agricoles, à Berne, est arrivé à des résultats concluants.

En opérant sur des eaux infectées intentionnellement avec de grandes quantités de bacilles cholériques, typhiques et coli, ainsi que de bacilles à spores très résistantes (*Tyrothrix tenuis*), ce procédé chimique aurait montré son efficacité à

l'égard de ces germes microbiens en produisant leur destruction.

Dans l'examen de cette méthode de stérilisation des eaux qui a porté sur son pouvoir microbicide envers le bacille typhique, le bacillus subtilis, le bacillus pyocyaneus, le bacillus coli communis, le Dr G. Gœgg a conclu que son action était absolument stérilisante et qu'elle n'offrait pas de danger pour l'organisme.

NOTA. — Actuellement, on trouve dans le commerce de l'eau de source stérilisée par l'ozone qui est vendue, soit en bouteilles, soit en bonbonnes.

Ni dans ce chapitre, ni dans les autres chapitres de cet ouvrage consacrés aux applications de l'ozone dans les diverses industries, nous n'avons à examiner le rôle de l'eau ou des substances qui entrent dans sa composition, ainsi que les remèdes à apporter aux accidents produits ou susceptibles de se produire dans les divers emplois industriels; cette question a fait l'objet spécial d'un de nos ouvrages : *L'Eau dans l'Industrie* ⁽¹⁾.

Cependant nous étudierons le rôle que peut jouer l'eau traitée par l'ozone dans certaines applications industrielles au fur et à mesure que nous examinerons ces applications.

⁽¹⁾ H. DE LA COUX. — *L'Eau dans l'Industrie* (1900, V. Dunod, éditeur, Paris).

CHAPITRE IV

ACTION DE L'OZONE SUR LES PRODUITS ORGANIQUES D'ORIGINE ANIMALE ET LEUR CONSERVATION

§ I. — ACTION DE L'OZONE SUR LA VIANDE ET SA CONSERVATION

La matière organique qui a cessé de vivre subit promptement une série d'altérations successives qui aboutissent à la décomposition, à la putréfaction, à l'état minéral.

Par conséquent, tout ce qui s'opposera efficacement à la manifestation de ces phénomènes constituera un mode de conservation.

La putréfaction des viandes est due à la présence des micrococcus, des diplococcus, des zooglœa et d'autres organismes microscopiques qui concourent à la décomposition de la matière organique.

On doit ajouter que pendant l'été, une des causes de décomposition de la viande est le dépôt des larves de mouche (*Musca vomitoria*, *musca carnaria*, *musca domestica*, *lucilia cœsar*).

Il y a donc lieu, en matière de conservation des viandes, de prévenir le développement de tous germes de la putréfaction ou l'apport de ces germes.

Or, l'ozone, ainsi que nous l'avons vu à propos de son action sur l'air et sur l'eau et de leur stérilisation, est un puis-

sant microbicide, il convient donc d'examiner dans quelles conditions se comportent les viandes sous l'action de l'ozone.

Il est bon de remarquer tout d'abord, au point de vue de l'altération spécifique des espèces de viande, que les chairs des bovidés adultes résistent plus à l'action des ferments que celles de mouton, d'agneau ou de veau ; en outre, la viande en général, s'altère d'autant plus vite que la température est plus élevée et l'humidité plus grande.

Or, les expériences répétées ont montré que les substances organiques soustraites au contact de l'air, véhicule des germes microbiens, peuvent se conserver et être ainsi à l'abri de la décomposition putride.

En présence de l'air ozoné, où l'ozone a agi avec tout son pouvoir microbicide, si la viande elle-même n'a pas été touchée par les germes, ou si ces germes ont été détruits par l'action même de l'ozone, on se trouve en présence d'un milieu stérile, milieu réclamé pour la conservation des viandes.

Schcenbein paraît avoir constaté le premier, le pouvoir antiseptique de l'ozone.

Après exposition de chair provenant d'un cadavre en putréfaction dans de l'air ozoné, contenu dans un récipient en verre, toute odeur fétide avait disparu, et il se produisait une action désinfectante et antimiasmatique.

L'ozone jouit donc de la propriété de détruire les germes susceptibles de provoquer la fermentation, la putréfaction et les moisissures.

Scoutteten serait parvenu à arrêter tout dégagement d'odeur nauséabonde d'un morceau de viande en putréfaction, en l'exposant simplement, pendant une minute, dans un récipient renfermant 5 litres d'air ozoné.

Si l'on venait ensuite à retirer la viande du récipient qui la contenait pour l'exposer à l'air, l'odeur fétide se dégageait.

Les expériences sur l'action de l'ozone sur les substances animales ont été multipliées, et elles tendent à montrer le pouvoir conservateur de l'ozone.

Richardson, en faisant passer de l'air ozoné sur du sang de bœuf en état de décomposition, constata que l'ozone agissait comme antiputride, et le proposa pour la conservation de la viande de boucherie.

Boillot, du reste, aurait montré qu'on pouvait conserver de la viande fraîche de boucherie, par son exposition à l'air ozoné.

Par une forte chaleur, en plein été, un morceau de viande fraîche de bœuf de 100 grammes fut coupé en deux morceaux de 50 grammes.

L'un des morceaux fut introduit dans un flacon bouché à l'émeri de 200 centimètres cubes, plein d'air ordinaire, et l'autre fut placé dans un flacon identique, renfermant de l'air ozoné à 5 milligrammes d'ozone par litre.

Après avoir placé les deux flacons dans une cave à $+ 15^{\circ}$, la viande contenue dans le flacon rempli d'air ordinaire était en pleine putréfaction au bout de cinq jours, tandis que le morceau de viande exposé dans l'air ozoné, ne présentait pas la moindre altération, sa couleur était rosée et aussi fraîche que le premier jour.

La viande présentait encore le même aspect dix jours après, et en ouvrant le flacon il ne se répandait aucune mauvaise odeur; mais le flacon ayant été ouvert et des rentrées d'air s'étant effectuées par ce fait, bien que le récipient ait été rebouché le lendemain même, la putréfaction recommença.

Des observations qui ont été exposées, et des faits consignés dans le présent paragraphe, on voit le parti qu'on pourrait tirer de l'application de l'ozone à la conservation de la viande de boucherie, mais il y a dans cette question des conditions opératoires particulières et indispensables à observer pour poursuivre la réalisation du problème.

Des chambres de conservation destinées aux viandes et substances animales, traitées tout d'abord en conséquence, pourraient recevoir une disposition analogue à celle employée dans le blanchiment des tissus par l'ozone, que nous examinons plus loin, bien entendu des modifications convenables et spéciales pour la viande seraient à apporter.

§ II. — ACTION DE L'OZONE SUR LE LAIT
• ET SA CONSERVATION

Le lait frais, qui est un excellent bouillon de culture où tous les microorganismes se développent facilement, abandonné à lui-même s'altère rapidement, se décompose, et la caséine se coagule lorsque le sucre de lait se transforme en acide lactique.

Le lait répond en moyenne à la composition suivante, d'après Fleischmann :

Désignation	Composition moyenne	Valeurs extrêmes	
Eau	87,25 %	90,00 %	83,65 %
Matière grasse	3,50	2,80	4,50
Caséine	3,90	3,30	5,55
Sucre de lait	4,60	3,20	5,50
C ndres	0,75	0,70	0,80
Totaux.	100,00	100,00	100,00

En dehors des matières indiquées dans l'analyse précédente, le lait renferme des germes de ferment lactique apportés du pis de la vache ou par les vases qui sont destinés à le recueillir.

Ce ferment lactique, (fig. 133), microbe aérobie, épuise l'oxygène de l'air et, dans un liquide organique sucré, il se développe favorisé dans son développement par la température, et le liquide s'acidifie.

Avec le lait, il en est de même, le sucre de lait ou lactose s'acidifie, et de l'acide lactique se forme.

Or les acides ayant la propriété de coaguler le lait en présence de l'acide lactique formé très actif, ce lait subira une coagulation avec d'autant plus de facilité que la température sera plus élevée.

En matière de conservation du lait, il faut donc s'opposer à cette coagulation.

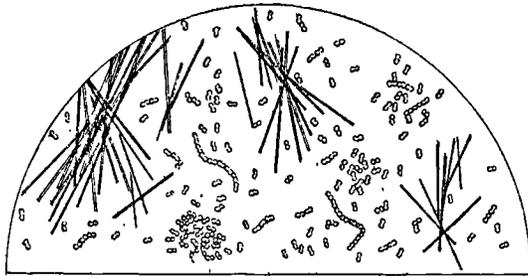


Fig. 133. — Ferment lactique avec cristaux de lactate de chaux.

De ce qui précède, il résulte qu'on peut empêcher la coagulation du lait par la suppression de la formation acide ou par la neutralisation de l'action des acides formés.

Le premier mode est celui qui doit être considéré dans le cas qui intéresse : l'influence de l'ozone dans la conservation du lait.

Pour supprimer la formation acide, il faut détruire les germes du ferment lactique existant.

Il n'y a pas à envisager ici les moyens de destruction par la chaleur, mais l'action des gaz doit faire l'objet d'un examen qui peut mettre en évidence certains phénomènes apportant leur part dans l'action de l'ozone sur le lait.

Duclaux a nettement établi que le ferment lactique, mi-

crobe aérobie, ne se développait pas dans l'acide carbonique.

La coagulation du lait ne se produit même pas à froid par l'action de l'acide carbonique sous une pression de plusieurs atmosphères.

Ce principe même a donné lieu à un procédé de conservation du lait, consistant à traiter le lait d'abord par un courant d'acide carbonique sous pression, pour agir sur le ferment lactique, puis par de l'oxygène sous pression afin de paralyser le ferment butyrique (fig. 134), qui au contraire est un anaérobie et ne peut se développer en présence de l'oxygène.

Ce procédé a fourni des résultats pratiques industrielle-

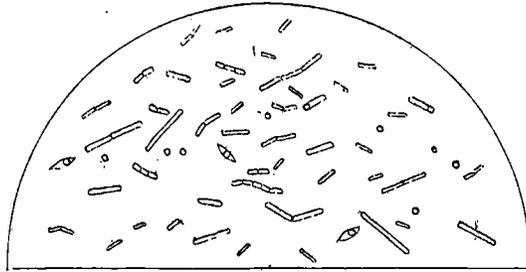


Fig. 134. — Vibrion butyrique.

ment, et la conservation est bonne, ainsi que nous avons pu nous en rendre compte.

L'eau oxygénée, oxydant énergique, est également un excellent conservateur du lait à la dose de 2 à 3 %, employée de préférence, comme toute les substances conservatrices, aussitôt après la traite.

Duclaux, en 1882, Paul Bert et P. Regnard également ont trouvé que l'eau oxygénée entravait la fermentation du lait.

Or, en 1893, Ad. Renard a prouvé que l'eau oxygénée était détruite par le lait, et qu'il se formait de l'oxygène et de l'eau ordinaire, ce qui ne provoquait aucune action nuisible sur l'organisme des enfants.

Lorsqu'on fait agir de l'ozone sur le ferment lactique, il s'agit de savoir si l'action destructive est efficace.

Or, les expériences ont montré que le ferment lactique était détruit par l'action de l'ozone et qu'il en était encore ainsi dans un véhicule aqueux ; ce ferment se détruira également dans le lait.

Nous avons vu que les divers ferments et microbes, en général, étaient détruits par l'ozone convenablement employé, le *B. Subtilis* cependant résistait fortement à son action, mais il convient de rappeler que ce bacille est complètement inoffensif, et que du reste il résiste aussi très fortement aux autres moyens de destruction.

L'ozone pouvant détruire le ferment lactique, le lait serait susceptible de conservation, les précautions nécessaires étant prises.

Comme avec l'eau oxygénée, l'ozone au contact du lait, se transforme en oxygène.

Quant à l'action de l'ozone, spécialement en ce qui concerne la composition chimique du lait, il paraît agir sur le beurre, dans certains cas, en le faisant passer par des teintes foncées.

D'autre part, Duclaux a remarqué que le lait fortement chauffé prenait une teinte brunâtre qui serait due à un commencement de décomposition des matières albuminoïdes qui suffirait à montrer que le lait a été stérilisé.

Il est à noter que cet inconvénient ne paraît pas diminuer la valeur alimentaire du lait.

Par l'action de l'ozone, des phénomènes analogues se produiraient mais ne paraîtraient pas non plus diminuer la valeur alimentaire du lait traité.

Boillot a pu empêcher la coagulation du lait et le conserver sans aucune altération au moyen de l'air ozoné.

Selon Gorup-Besannez, les principes gras du lait seraient restés inaltérés sous l'influence de l'ozone.

D'après les expériences de Sylvestre Zinno, en faisant passer pendant un heure de l'oxygène ozoné dans du lait de chèvre fraîchement tiré, l'odeur disparaît complètement.

Deux heures après, le lait ne se coagule pas, même si l'on ajoute une goutte d'acide sulfurique dilué; cependant si quelque temps après on le bat fortement, il se coagule.

§ III. — ACTION DE L'OZONE SUR DIVERSES SUBSTANCES D'ORIGINE ANIMALE ET LEUR CONSERVATION

Action de l'ozone sur le sang, la fibrine et l'hémoglobine. — Le sang peut être considéré comme formé de globules rouges et de globules blancs; les globules rouges sont constitués par une matière albuminoïde incolore imprégnée d'une matière colorante azotée appelée hémoglobine qui joue un rôle capital dans la nutrition en fixant l'oxygène de l'air.

Ces globules rouges sont plongés dans un liquide aqueux incolore ou jaunâtre appelé plasma.

Quant aux globules blancs, ils sont constitués par des matières albuminoïdes mais ne renferment pas d'hémoglobine.

Lorsque le sang est abandonné à lui-même hors des vaisseaux, il se coagule, c'est-à-dire qu'il se sépare en deux parties: une masse rouge solide gélatineuse appelée caillot, composée de globules agglutinés au milieu d'une matière nommée fibrine qui était primitivement dissoute dans le plasma.

La partie liquide connue sous le nom de sérum dépourvue de la fibrine, est formée par le plasma, elle contient de l'albumine et de l'eau.

Si l'on fait passer un courant d'ozone dans du sang veineux,

de rouge brun qu'il était, il devient rouge vermeil, c'est-à-dire sang artériel.

L'ozone empêche la coagulation du sang, et Friedel a considéré que le sang coagulé n'était pas modifié sensiblement par l'ozone, à cause de la lenteur de l'action.

Nous avons examiné l'action de l'ozone sur le sang et sur l'un de ses principes l'hémoglobine à propos de l'action de l'ozone sur l'organisme en ce qui concerne la circulation, et de plus dans son rôle en thérapeutique spécialement au sujet de l'anémie et de la chloro-anémie.

Pour ce qui est de la fibrine, si l'on considère les travaux de Schützenberger et de Gorup-Besannez, cette substance ne subirait aucune altération de la part de l'ozone; au contraire, Schœnbein admet que si elle ne subit aucune variation notable en apparence elle n'en serait pas moins modifiée sensiblement dans sa constitution atomique et moléculaire.

Les auteurs ne paraissent pas s'être placés dans des conditions opératoires identiques.

Après avoir lavé de la fibrine à l'eau, à l'alcool, à l'éther et finalement à l'eau, Zylvestre Zinno constata que par exposition dans un matras plein d'oxygène fortement ozoné, amené d'une façon continue, la fibrine ne changeait pour ainsi dire pas d'apparence.

Elle acquérait une légère teinte jaune qui disparaissait après l'avoir agitée un peu dans l'eau.

Cette fibrine aurait acquis cependant une résistance plus grande à sa coagulation par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique à chaud.

Dans ce dernier la coloration violette caractéristique des albuminoïdes, n'était pas obtenue.

En faisant une solution de fibrine dans de l'acide chlorhydrique dilué, la solution jaunissait et se troublait par le passage de l'oxygène ozoné, et il se formait des petits grumeaux insolubles dans l'eau.

Ces divers résultats sur la fibrine restent conformes aux faits généraux que les résultats obtenus sur les matières organiques par l'oxygène ozoné sont variables suivant sa teneur en ozone et la durée de l'action.

Action de l'ozone sur la gélatine, la caséine, l'albumine et la conservation des œufs. — La gélatine s'altère plus ou moins par l'ozone, ses solutions sont modifiées dans leur coagulation par refroidissement.

Le chlorure mercurique et le tanin qui précipitent la gélatine de ses solutions ne donnent pas de précipité si elles ont été soumises à l'influence de l'ozone.

Si l'on fait agir l'ozone sur la caséine, on remarque qu'elle se comporte d'une manière analogue à l'albumine en acquérant finalement les qualités mêmes de cette albumine.

Dans ses observations, Mesckle a remarqué de plus qu'il se formait un acide particulier et un composé cristallisé.

L'albumine possède la propriété d'absorber l'ozone en se modifiant profondément, suivant les circonstances.

Gorup-Besannez a fait à ce sujet certaines observations.

Si l'on fait passer un courant d'ozone dans une solution d'albumine d'œuf, elle se trouble, prend une coloration rougeâtre par réflexion, et verte par transparence.

L'albumine se décompose, devient écumeuse, on distingue dans la masse des coagulations analogues d'aspect à de la fibrine et insolubles dans l'acide nitrique.

Les parties coagulées ne persistent pas dans la solution d'albumine, elles se dissolvent ensuite, la solution redevient limpide, l'absorption ne se fait plus ; la réaction finale est une acidité faible, la chaleur, les acides et les sels métalliques, sauf l'acétate de plomb, ne précipitent plus.

Par évaporation de la solution d'albumine ozonée on obtient des cristaux d'acide benzoïque et un résidu brun.

Malgré les modifications apportées par l'ozone à l'albumine

mine, modifications d'autant plus profondes que la teneur de l'oxygène ozoné en ozone est plus élevée et que la durée de l'action est plus grande, on ne doit pas perdre de vue que dans la fabrication industrielle de l'albumine au moyen du sang, l'eau oxygénée est employée comme certains autres oxydants énergiques pour donner à l'albumine une couleur identique à celle provenant du blanc d'œuf.

Un véhicule ozoné à faible teneur employé dans des conditions appropriées, paraît devoir trouver aussi dans ce cas son application.

Les œufs abandonnés à eux-mêmes s'altèrent assez rapidement, par suite de la porosité de leurs coquilles ; l'œuf diminue peu à peu de son poids par transformation de son liquide en vapeur d'eau qui s'échappe par les pores de la coquille et est remplacée par de l'air.

Cet air apportant les germes de la décomposition, le soufre de l'albumine de l'œuf est alors transformé en hydrogène sulfuré, gaz qui répand l'odeur de pourri caractéristique, commune à celle des lieux d'aisance, en noircissant les objets d'argent.

Dans la conservation des œufs, l'air étant la cause d'altération, on les soustrait du contact de l'air en les plongeant dans un lait de chaux, dans une solution de silicate de soude ou dans d'autres substances particulières.

Si cependant cet air est stérile, tel que l'air ozoné, il ne pourra plus apporter à l'œuf les germes, cause d'altération et de décomposition.

Dans de l'air ozoné, Schröder a pu conserver des œufs sans altération, et ce fait aurait été constaté encore au bout de 38 jours d'observation.

CHAPITRE V

L'OZONE DANS LA PURIFICATION ET LE VIEILLISSEMENT DES ALCOOLS, EAUX-DE-VIE ET SPIRITUEUX

Des méthodes en général. — Par le passage du moût sucré ayant fermenté, ou liquide alcoolique, dans les colonnes à distiller, on recueille de l'alcool. Malheureusement, cet alcool n'est pas pur ; il est par suite des plus nuisibles à l'organisme humain et désagréable à la consommation. Aussi est-il nécessaire de lui faire subir une purification, afin d'obtenir un alcool d'une pureté aussi approchée que possible telles que permettent de le donner les différentes méthodes actuelles physico-chimiques et de distillation fractionnée, appelée ordinairement rectification.

Par la purification de l'alcool, on sépare l'eau et les impuretés. Nouvellement distillés, les alcools et eaux-de-vie possèdent une certaine dureté et goût âcre qu'on leur fait perdre généralement par le vieillissement dans des fûts en chêne blanc.

Cette opération est fort simple, pratiquée de cette manière, mais elle est longue, elle demande plusieurs années, ce qui immobilise des capitaux importants.

En dehors du temps employé à leur vieillissement, les alcools et eaux-de-vie subissent une perte d'alcool due à l'évaporation ; c'est ainsi que 500 litres d'eau-de-vie à 70°,

après 25 ans d'enfûtage n'en représentent guère que 350 à 50°.

Cette perte est due non-seulement à l'absorption des bois mais encore à l'évaporation volontaire qu'on produit en maintenant les fûts légèrement bondés dans un endroit très aéré.

Au contact de l'oxygène de l'air toutes les matières autres que l'alcool se résinifient et se déposent ; finalement, cet alcool acquiert l'arôme et la finesse, il se bonifie en vieillissant.

Ce procédé de vieillissement naturel est donc long et coûteux, aussi a-t-on cherché à vieillir artificiellement les alcools et les eaux-de-vie.

Différentes méthodes ont été proposées, elles utilisent la chaleur, le froid, des infusions et sirops, des petites eaux, de l'oxygène à froid, et enfin de l'oxygène ozoné ou ozone.

Les applications industrielles des procédés de contact, sont venues jeter un jour nouveau sur le vieillissement des eaux-de-vie et des alcools, et autrefois on considérait que le bouquet qui se développe pendant le vieillissement des alcools était dû uniquement à la production d'éthers sels.

Dans ses expériences sur l'action de contact M. Trillat a constaté qu'il s'effectue à la fois des synthèses et des oxydations et qu'on obtient des acides, des aldéhydes, des éthers sels et des acétals, corps qui se trouvent tous dans les eaux-de-vie âgées.

L'aldéhyde, l'acidité et même l'acétal augmentent pendant le vieillissement des eaux-de-vie ; il est important de remarquer que les phénomènes d'oxydation jouant un rôle important dans le vieillissement, c'est à ces phénomènes qu'on doit avoir recours dans l'emploi des méthodes artificielles.

Villon et Genin ont préconisé l'oxygène modifié, sous pression variant de 4 à 20 atmosphères, suivant les spiri-

tueux et les résultats à obtenir, en opérant à une température de 15° à 80° pendant un temps plus ou moins long.

Cet oxygène modifié qui acquiert des propriétés oxydantes plus énergiques que l'oxygène ordinaire s'obtient en faisant passer de l'oxygène pur ou mélangé de gaz inertes, à haute température, sur des peroxydes métalliques tels que ceux de manganèse ou de plomb.

Pour vieillir les alcools et eaux-de-vie par l'oxygène ozoné, il suffit de faire passer un courant d'ozone pendant un temps plus ou moins long, suivant l'alcool à traiter et la richesse du gaz en ozone, puis de soutirer et de filtrer, après un repos de deux mois environ, pour obtenir la séparation des matières résinifiées.

Pasteur avait proposé l'ozone comme un agent d'une puissance extraordinaire pour vieillir les vins et les alcools, et plus tard MM. Broyer et Petit, Treillard, Villon, Saint-Martin, Besser, Eisemann, Truchot et Agron et Calmant en firent l'application industrielle.

En dehors de la méthode générale de traitement par l'ozone, on peut fabriquer des fins bois en apportant certaines modifications à cette méthode.

On peut traiter l'eau-de-vie à 67° centésimaux en lui faisant absorber 25 grammes d'oxygène ozoné par 100 litres, puis, après l'avoir collée au noir animal ou à la magnésie, on la laisse reposer quelques jours.

L'oxydation est ensuite terminée en la faisant passer dans des colonnes à ozonisation, et après filtration, on ramène l'eau-de-vie au titre commercial 50° C, par addition de petites eaux vieilles artificiellement par l'oxygène ozoné, l'oxygène sous pression ou naturellement.

Pour atteindre ce but, à l'eau-de-vie ozonisée marquant 67°C on ajoute pour 68 litres, 32 litres de petites eaux vieilles et 1 litre de sirop vierge à 30°, on brasse le tout pour faire un mélange intime, et on laisse déposer 4 ou 5 mois.

On peut encore ramener d'abord l'eau-de-vie à traiter à 50° avec des petites eaux vieilles naturellement ou artificiellement et vieillir l'eau-de-vie ainsi coupée, en la faisant passer dans les colonnes ozonisantes pour lui faire absorber 50 grammes d'oxygène ozoné par litre.

Les petites eaux qui titrent de 20° à 22° sont des eaux-de-vie faibles vieilles.

Leur vieillissement rapide peut être obtenu par l'ozone, en les plaçant dans des fûts, et en leur faisant subir lentement l'action de l'ozone.

Cet ozone est envoyé par la bonde, dans le fût, au moyen d'un tube percé de trous qui répartit le gaz oxydant dans la masse liquide, et l'excès d'ozone se dégage par un tube de sûreté que l'on place aussi sur la bonde.

Ce tube de sûreté plonge dans une éprouvette en verre contenant de l'alcool, et l'ozone en excès se dégageant dans son sein, permet, d'une part, de surveiller son dégagement et par suite la régularité de l'opération, et d'autre part, d'éviter le contact direct de l'alcool du fût avec l'air extérieur.

Chaque jour, on fait passer matin et soir pendant 5 minutes l'oxygène ozoné ou pendant 15 minutes si l'on fait usage d'air ozoné, dans le fût contenant les petites eaux.

Au bout de 5 à 6 mois l'opération est terminée et donne des petites eaux susceptibles de représenter 5 à 8 ans de vieillissement simple dans des fûts.

Il suffit de laisser déposer ensuite les petites eaux 3 ou 4 jours, de les filtrer à la chausse et de les conserver deux mois environ pour pouvoir les employer comme il a été dit.

Le mode opératoire variera suivant la nature de l'alcool employé et la finesse de l'eau-de-vie à obtenir.

Nous citerons maintenant une méthode qui, suivant Villon, permettrait d'obtenir en quatre mois des fins bois ou cognacs des Charentes paraissant vieux de 20 ans.

L'eau-de-vie à 67° centésimaux est d'abord soumise à une

oxydation par l'oxygène ozoné jusqu'à ce qu'elle ait absorbé 50 grammes d'oxygène ozoné par hectolitre.

Après un repos de trois jours, on la colle avec 100 grammes de magnésie par hectolitre, et on laisse reposer une semaine.

Ensuite, après une nouvelle oxydation par l'ozone, à raison de 50 grammes d'oxygène ozoné par hectolitre, on mélange les petites eaux vieilles par l'ozonisation suivant la méthode indiquée.

On laisse reposer pendant trois jours, et une troisième oxydation est pratiquée, puis, après un repos d'un mois en fût, on filtre à la chausse et on pratique une quatrième oxydation à l'ozone.

L'eau-de-vie ainsi traitée est laissée deux ou trois mois en repos dans le fût, et finalement on la soutire.

Il est évident que les chiffres que nous avons donnés ne l'ont été qu'à titre d'indication, chaque opération doit être contrôlée ainsi que les résultats obtenus appréciés, et c'est en tenant compte de ces observations, que, dans la suite, des modifications seront apportées d'une façon rationnelle suivant le cas.

Non-seulement l'ozonisation peut être employée au vieillissement de l'alcool proprement dit, mais encore des eaux-de-vie, de vin, de marc, de cidre, du cognac, de la fine champagne, du rhum, du kirsch, du genièvre, et du whisky, etc.

En 1869, Widemann monta en Amérique une fabrique où il employa l'ozone pour détruire le goût empyreugmatique (fusel oil) du whisky obtenu avec l'orge ou avec le maïs.

Au bout d'une vingtaine de minutes, le whisky ainsi traité, acquérait un vieillissement d'une dizaine d'années.

Dans la pratique, il faut opérer sur le whisky au titre alcoolique supérieur ou égal à celui du commerce et non sur un whisky fortement étendu d'eau, sans quoi on obtiendrait en même temps de l'acide acétique.

Les moyens primitifs et critiquables employés par Wide-

mann ont été perfectionnés plus tard pour le traitement des alcools et des spiritueux.

L'ozone trouve encore son utilisation dans la fabrication de la chartreuse ou de ses imitations, du kumel, de la bénédictine ou de ses imitations et dans celle de l'absinthe, de la menthe et de l'arquebuse.

En ce qui concerne l'absinthe, la plupart des fabriques, ainsi que nous l'avons constaté, procèdent simplement à l'oxydation par l'oxygène sous pression dans des appareils spéciaux.

Les essais d'oxydation qui ont été faits par l'oxygène ozoné sur l'absinthe ont produit généralement une action trop énergique qui nous paraît avoir été causée par de mauvaises conditions opératoires ; cependant des résultats favorables auraient été obtenus dans certaines usines.

Nous allons maintenant examiner certains procédés et appareils utilisés dans le traitement des alcools, eaux-de-vie et spiritueux par l'ozone.

Procédé Broyer et Petit. — En procédant à l'ozonisation des eaux-de-vie dans des cuves en bois, contenant 500 litres, MM. Broyer, Petit et Treillard ont pu vieillir ainsi plus de 120 hectolitres d'eau-de-vie par jour.

Leur procédé consiste à faire passer de l'oxygène dans un ozoneur Houzeau modifié par eux en vue de leur application.

Cet ozoneur est formé d'un tube de verre de 45 centimètres de long et d'un centimètre de diamètre à l'intérieur duquel se trouve une spirale d'aluminium, et à l'extérieur est disposée une seconde spirale symétrique à la première.

Un manchon de verre entourant le tube est soudé aux deux extrémités de ce tube.

Vers les extrémités du tube, deux orifices ménagés dans le tube intérieur font communiquer les deux tubes entre eux.

Les spirales sont en relation avec deux bornes qui sont

mises en communication avec les fils du secondaire d'une bobine d'induction.

Un ozoneur complet est formé de trois tubes semblables qui sont actionnés chacun par une bobine d'induction spéciale.

Sous l'action du courant, la décharge obscure se produit, l'oxygène envoyé dans les tubes ozoneurs s'ozonise, la température de ces tubes doit rester inférieure à 20°, on obtiendrait ainsi une production d'environ 8 à 10 mètres cubes d'oxygène ozoné par heure.

L'oxygène destiné à l'ozonisation est préparé à l'usine ou employé tel qu'on se le procure dans les tubes en fer où il est livré à la pression de plus de 100 atmosphères.

L'oxygène ozoné est envoyé dans des cuves en bois, d'une contenance de 5 hectolitres, hermétiquement fermées par un couvercle, où se trouve l'alcool.

Un robinet placé au bas de la cuve sert à la vidange.

Les unes sont reliées entre elles par groupe de trois, par des tubes abducteurs en verre, suivant le mode employé dans les laboratoires, de telle façon que l'ozone puisse barboter dans le liquide et passer d'une cuve dans la suivante, pour sortir de la troisième après avoir traversé successivement les liquides alcooliques contenus dans chacune de ces cuves.

La dernière cuve communique avec un flacon laveur que l'ozone traverse pour se dépouiller des vapeurs alcooliques qu'il entraîne.

En sortant du flacon laveur, l'oxygène ozoné passe sur du chlorure de calcium pour se dessécher, et une fois sec, cet oxygène à teneur faible d'ozone, par suite de son action sur l'alcool, est récupéré et envoyé dans un deuxième ozoneur qui l'ozonise à nouveau.

Sa teneur en ozone étant suffisante, l'oxygène ozoné en-

richi est envoyé dans de nouvelles cuves pour effectuer le vieillissement de l'alcool.

Chaque opération dure cinq heures pendant lesquelles on traite 30 hectolitres d'alcool.

Pour obtenir un vieillissement complet, on fait passer dans l'alcool à 50° Centésimaux cinq fois le volume d'oxygène ozoné; pendant une opération, l'alcool absorbe 1 500 litres d'oxygène, soit : 50 litres environ par hectolitre.

Après ce traitement, l'alcool est envoyé dans de grands foudres où il est laissé 4 ou 5 mois au repos complet, les produits oxydés se déposent, on soutire l'alcool, puis, après filtration on le livre à la consommation.

Procédé Villon. — Villon a ozonisé l'alcool d'une façon continue, en employant une colonne à plateaux.

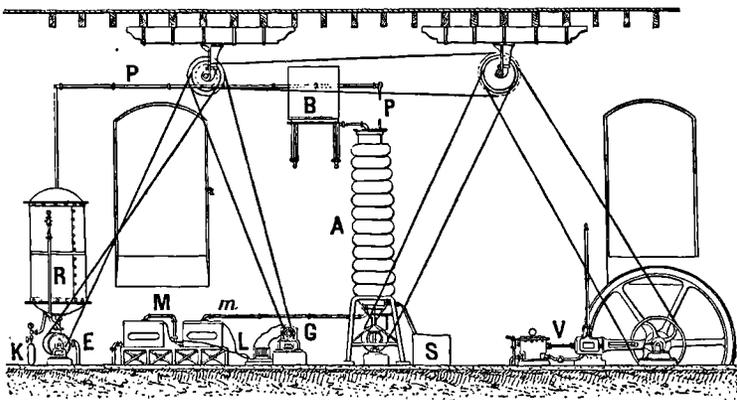


Fig. 135. — Vieillissement et amélioration des alcools et eaux de vie par l'ozone.

Avant de traiter l'alcool par l'ozone, il est avantageux de le coller avec de la magnésie dans les proportions de 100 grammes par hectolitre d'alcool, et ensuite d'ajouter 10 grammes de tanin pur par hectolitre.

Le dispositif du procédé Villon est représenté (fig. 135). L'alcool ou eau-de-vie à vieillir, contenu dans le réservoir

B, passe sous forme de mince filet dans une colonne à plateaux mobiles, par sa partie supérieure.

Cette colonne est en bois, munie de plateaux en grès ou en bois, elle est formée de 12 tores réunis entre eux à chacun desquels correspond un des plateaux qui est maintenu par un axe traversant verticalement la colonne.

Cet axe étant mobile est animé d'une grande vitesse, grâce aux cônes de friction T, et les plateaux sont alors animés de ce même mouvement de rotation.

L'alcool arrivant par la partie supérieure de la colonne tombe en pluie fine sur le premier plateau, qui, dans sa rotation le projette contre la partie renflée du premier tore de la colonne.

Dans sa descente, l'alcool subit donc un contact intime avec l'ozone, et une fois au bas de la colonne, l'alcool est envoyé, soit dans une autre colonne pour subir une nouvelle ozonisation, soit dans une cuve de décantation, et ceci suivant la nature des eaux-de-vie ; certaines d'entre elles exigeant plusieurs passages dans les colonnes.

Pour pratiquer l'ozonisation de l'oxygène, on fait passer l'oxygène comprimé du commerce à 120 atmosphères, contenu dans la bouteille K, dans un gazomètre R par l'intermédiaire d'un détendeur que porte le tube d'oxygène.

Cet oxygène, pris par des pompes E, est envoyé aux ozoneurs MM, actionnés par un courant à haute tension fourni par la dynamo C et le transformateur L. A la sortie de l'ozoneur M, l'oxygène ozoné passe par le tube *m*, pénètre dans la colonne A, par la partie inférieure, sort après action sur l'alcool par la partie supérieure, et se dégage par le tube PP où il se rend au gazomètre R.

Si l'on a à traiter de grandes quantités d'alcool, il y a avantage à employer 4 colonnes communiquant entre elles et placées à la suite les unes des autres, puis de faire arriver l'oxygène ozoné d'une façon inverse à celle de l'alcool.

L'alcool allant de la première colonne à la quatrième, l'oxygène ozoné doit d'abord passer par la quatrième pour s'épuiser, et sortir par la première.

Par cette opération conduite avec un semblable dispositif, l'oxydation se poursuit rationnellement, car l'alcool neuf se trouve en contact avec l'oxygène ozoné qui est en partie épuisé en ozone par son passage dans les colonnes précédentes, tandis que l'alcool ayant déjà subi une oxydation dans la quatrième colonne subit au contraire l'action de l'oxygène nouvellement ozoné et riche en ozone.

L'alcool absorbe de 50 à 100 grammes d'oxygène par hectolitre, après son traitement, on le filtre en vase clos dans des chaussees en flanelles, puis sur du papier, et on le laisse en fût quelques mois.

Procédé Saint-Martin. — L'appareil Saint-Martin permet de pratiquer l'ozonisation des liquides alcooliques ou l'oxydation simple au moyen de l'oxygène sous pression.

Avec cet appareil, l'alcool est envoyé dans un tambour sous forme de pluie excessivement fine, et il est soumis dans cet état à l'ozonisation.

La durée de l'ozonisation est d'autant plus longue que l'alcool est plus impur, et d'autant moins longue que la richesse de l'oxygène employé en ozone est plus grande.

L'appareil Saint-Martin, modèle 1899, construit par M. Deroy fils aîné, est représenté figure 136.

Dans une partie cylindrique E, ou chambre de pulvérisation dont les deux faces, bases du cylindre, sont formées par deux glaces épaisses qui permettent de suivre l'opération, on produit la pulvérisation de l'alcool ou de l'eau-de-vie à traiter contenue dans un fût A.

Cet alcool est pris par les pompes à pression CC, et arrive pulvérisé par l'intermédiaire du filtre R et du cylindre F au

centre de la chambre au moyen d'une lance, dont l'ouverture de sortie est d'un diamètre très petit.

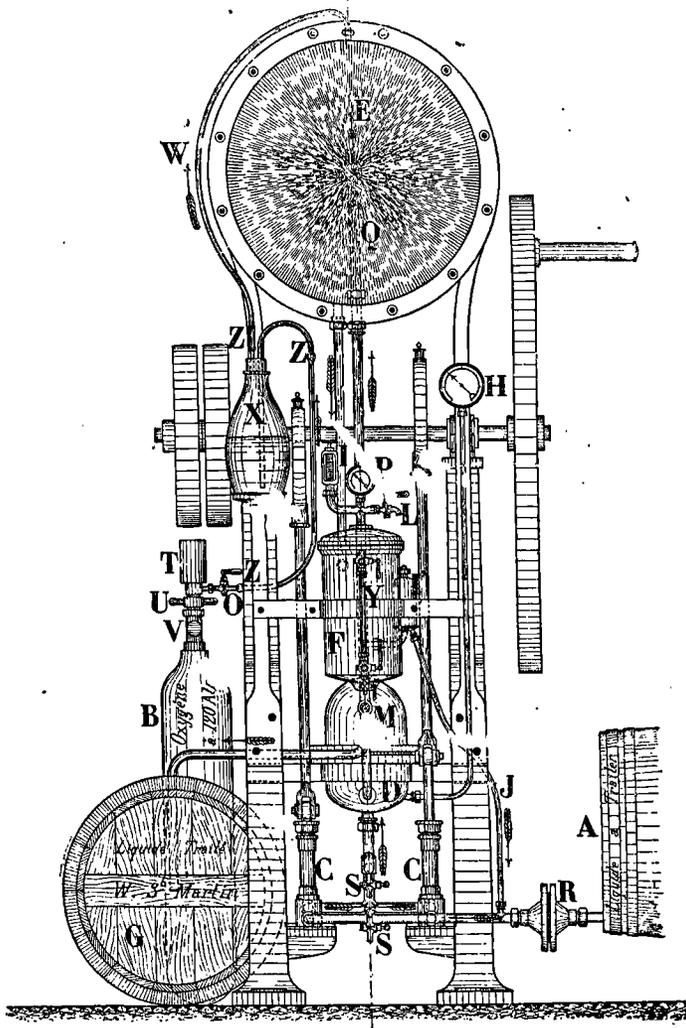


Fig. 136. — Appareil Saint-Martin
(Modèle 1899).

L'oxygène du commerce sous pression, pris dans un tube à 120 atmosphères, passe par le robinet V dans le détenteur T, et après avoir subi une ozonisation dans un ozoneur,

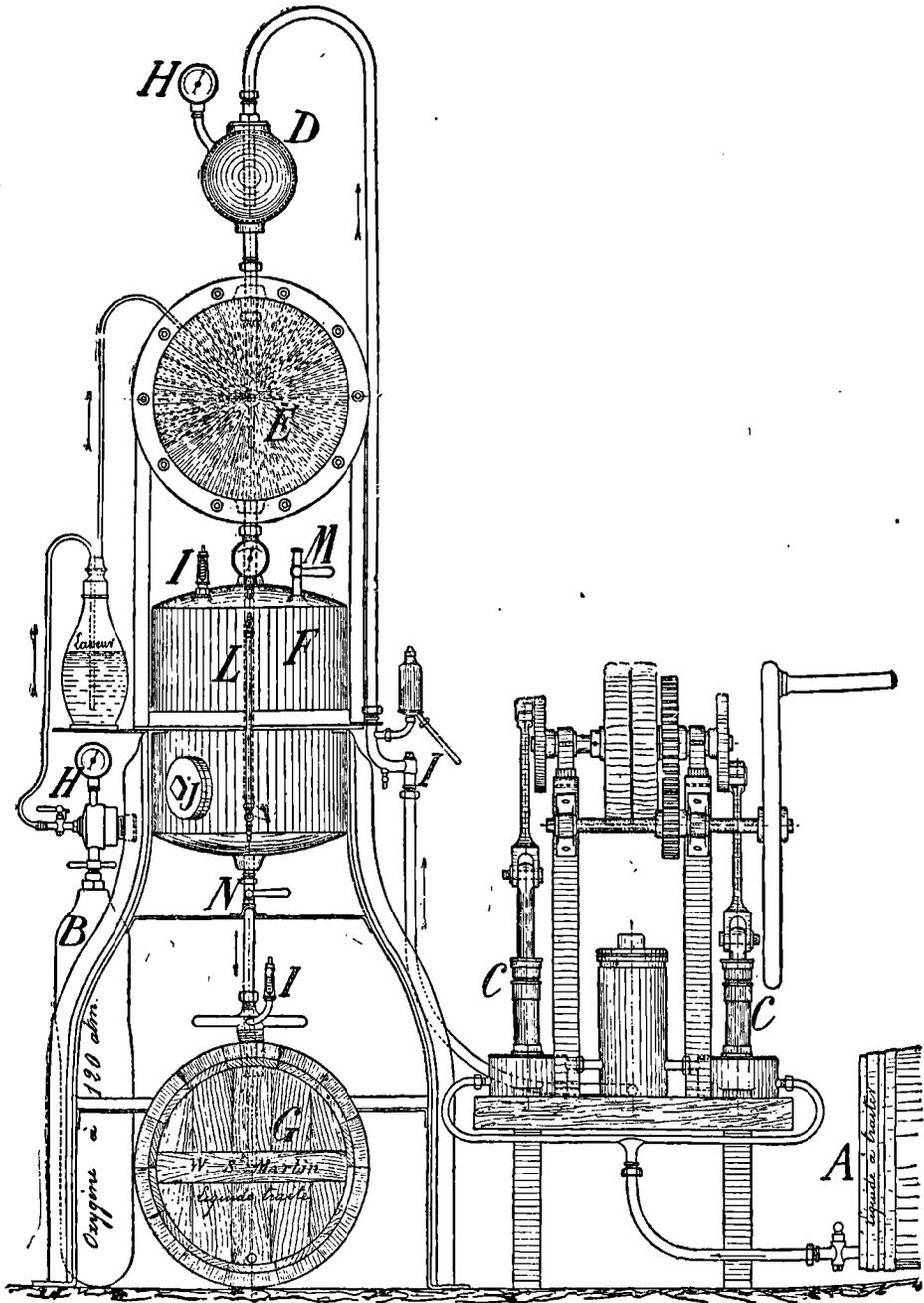


Fig 137. — Appareil Saint-Martin (autre modèle).

qui n'est pas représenté dans la figure, arrive dans la chambre de pulvérisation.

L'alcool ozoné tombe dans le tambour ou chambre de pulvérisation E, puis, passe par le robinet de soutirage M dans le fût G.

En D, se trouve représentée une boule d'air, en H, un manomètre à liquide, en *ii*, des soupapes de sûreté, en J, un tuyau de trop plein, en L, un robinet à air, et en O, un robinet à cadran.

Nous donnons (fig. 137) un autre type d'appareil Saint-Martin.

Dans l'appareil, modèle 1903 (fig. 138) de M. de Saint-Martin, le liquide alcoolique à traiter est introduit par les entonnoirs *aa'* dans les récipients *bb'* qui peuvent être mis ensemble ou séparément en fonction par les robinets placés sur les tubes *cc'*.

Ces tubes débouchant au fond des récipients *bb'* conduisent le liquide sous pression par le tube pulvérisateur au moyen du tuyau *d* commun.

L'oxygène contenu dans le tube *e*, passe par les détenteurs *f*, puis après ozonisation dans un ozonomètre, va dans les tubes *gg'* terminés à leurs parties inférieures par des serpentins correspondants *hh'* percés de trous pour la sortie de l'oxygène ozoné.

L'oxygène ozoné traverse ainsi le liquide alcoolique

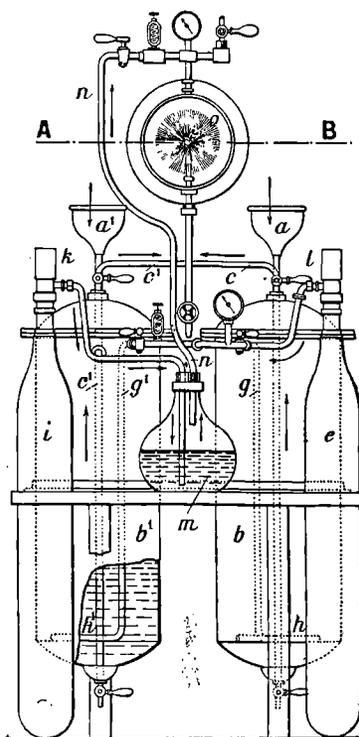


Fig. 138. — Appareil Saint-Martin (Modèle 1903).

contenu dans les récipients bb^1 , et il est refoulé par la pression dans le pulvérisateur.

Il est à remarquer que, pour amener le liquide à traiter dans le pulvérisateur, on peut employer dans le tube e de l'acide carbonique, dans ce cas, ce gaz intervient comme gaz inerte pour exercer une action physico-mécanique de transport; ce gaz ne serait pas soumis à l'action préalable de la décharge obscure ou effluve.

Un autre cylindre renferme de l'oxygène qui sort par le détendeur K , s'ozonise également en traversant un ozoneur, et de là, se rend par le tuyau n , dans la chambre de pulvérisation o .

Procédé Besser. — Dans son procédé, M. Besser introduit dans un récipient cylindrique de 6 hectolitres environ le liquide alcoolique à traiter.

Ce récipient communique avec un tube d'oxygène comprimé; gaz qui après son passage dans un détendeur se rend, au moyen d'un tube percé de trous, dans l'alcool en traitement.

Le liquide alcoolique est soumis à l'action de l'oxygène sous l'influence d'un faible courant électrique de 9 à 10 ampères.

Pendant cette opération, il se produit une élévation de température qui gênerait la marche du vieillissement, aussi, pour éviter cet inconvénient, on ramène constamment le liquide à sa température initiale, au moyen d'un courant d'acide carbonique qu'on fait passer dans un serpentin situé à l'intérieur du récipient principal.

Suivant la nature du liquide alcoolique, et surtout suivant son degré alcoolique, la durée de l'opération varie; c'est ainsi que le traitement d'un cognac de 35° à 40° centésimaux qui durerait trois heures, exigerait six heures environ si c'était de l'alcool titrant de 80° à 90°.

Procédé Eisemann. — L'appareil Eisemann (fig. 139), se compose d'un récipient cylindrique A muni d'un couvercle par lequel passe en son centre, un tube *a* destiné à l'arrivée de l'alcool qui s'échappe par la partie inférieure de ce tube, sous forme de pluie, au moyen d'une tuyère de pulvérisation *b*, et descend dans le fond du récipient A, puis, passe par un tube C en U, adapté à un réservoir collecteur B.

Au moyen d'une soufflerie à jet de vapeur *d*, l'air ozoné, venant par la conduite *e*, est aspiré, monte dans le récipient A, rencontre l'alcool et détruit ses impuretés.

L'air aspiré par la soufflerie *d*, alors exempt d'ozone, est envoyé dans le conduit *f*.

Cet air se mélange à la vapeur de la soufflerie, continue sa route, traverse le serpentin *g* d'où il sort en *h* sous forme d'air et d'eau, par suite de l'échange de température au moyen du liquide alcoolique contenu dans le réservoir B.

Afin d'éliminer complètement l'alcool entraîné par ce mélange, on le sépare en faisant passer ce mélange par le tube *l* dans un vase laveur où il abandonne l'alcool qu'il avait pu entraîner et s'échappe ensuite en *m*.

On extrait l'alcool traité contenu dans le réservoir B, par le tube K situé à la base de ce réservoir.

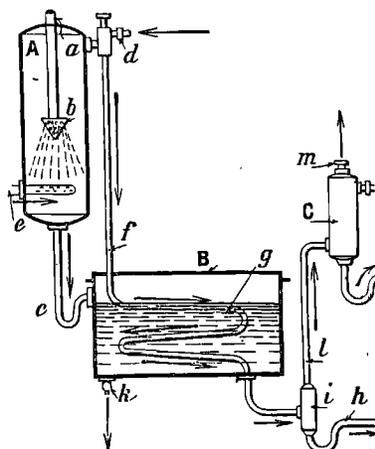


Fig. 139. — Procédé Eisemann de traitement des alcools par l'ozone.

Procédé Truchot et Agron. — L'appareil Truchot et Agron (fig. 140), destiné au traitement des liquides alcooliques pour les purifier et les vieillir, se compose d'un récipient

cylindrique *a* fermé hermétiquement par un couvercle mobile *p*.

Ce récipient *a* renferme une série de disques horizontaux superposés et successivement concaves ou convexes.

Chaque disque concave *K* est relié au disque convexe placé immédiatement au-dessus, et forme ainsi un compartiment;

les disques concaves *K* sont percés d'un ou plusieurs trous *r*.

Les divers compartiments sont fixés sur trois montants *l*, portant des rivets *n*, montants qui sont suspendus par un crochet *q* à une tige coude *d* attachant au couvercle *p* de l'appareil.

Ce couvercle *p* porte extérieurement deux robinets : l'un *b* servant à l'introduction de l'alcool à traiter, l'autre *c* permet au gaz oxygène ozoné en excès de s'échapper du récipient *a* renfermant l'alcool à traiter.

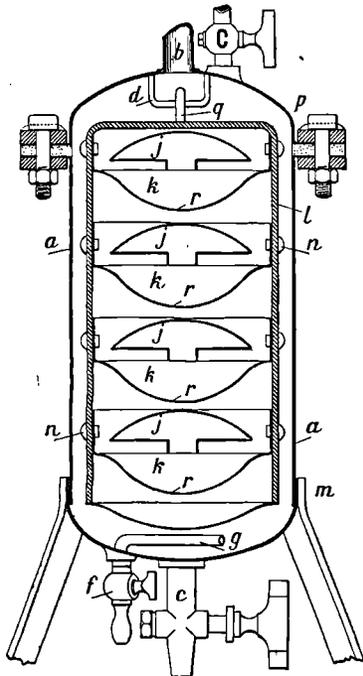


Fig. 140. — Appareil Truchot et Agron pour le traitement des alcools par l'ozone.

A la base de l'appareil *a* se trouvent deux autres robinets, l'un *e*, pour la sortie de l'alcool traité, l'autre *f*, pour l'entrée de l'oxygène ozoné qui pénètre dans un tube *g*, s'étalant en cercle et percé de trous.

Pour prévenir toute entrée de liquide dans le tube à gaz, ce tube est placé à une certaine distance du fond du récipient.

Lorsqu'on veut faire fonctionner l'appareil, on introduit l'alcool à traiter par l'ouverture *b* dans le récipient *a*, puis

on met en communication ce récipient *a* avec la source d'oxygène ozoné.

Cet oxygène ozoné pénètre par le robinet *f* au moyen du tube circulaire *g* percé de trous.

L'alcool en tombant du robinet *b*, s'étale sur la surface convexe du tube supérieur, passe sur le second disque concave *K*, qui, faisant entonnoir, le rassemble pour le laisser s'échapper par l'ouverture centrale sur le compartiment suivant.

La marche de l'alcool se reproduit ainsi jusqu'au bas de l'appareil, et, dans sa descente, l'alcool rencontre l'oxygène ozoné.

Par le robinet *e*, on recueille l'alcool traité.

Procédé Calmant. — Calmant a proposé un procédé basé sur l'action de l'ozone qui s'applique spécialement à l'épuration et au vieillissement des eaux-de-vie, du cognac, du whisky et du genièvre.

Dans ce procédé, on fait d'abord agir l'oxygène ozoné, puis on filtre sous pression sur du charbon, sur du sable, du kaolin, de la pierre ponce ou du noir animal.

La pression doit être de 3 à 6 atmosphères, et les filtres doivent contenir du charbon pur, non alcalin, mélangé avec du sable lavé ou de la pierre ponce.

Par le charbon, on obtient l'épuration.

Non-seulement le charbon sert à enlever le mauvais goût, mais encore il sert d'agent condensateur ou fixateur d'ozone ou d'oxygène sur le liquide alcoolique à oxyder, en vue d'une réaction chimique intime sur les huiles essentielles, les éthers et aldéhydes, etc., afin d'obtenir rapidement le vieillissement des alcools ou des eaux-de-vie.

Les réactions chimiques qui se passent seraient analogues à celles qui ont lieu dans le vieillissement naturel avec le temps.

Les produits toxiques seraient transformés en corps non toxiques et semblables à ceux donnant le bouquet et le goût des spiritueux vieux ; l'alcool du liquide en traitement se transformerait en aldéhyde qui en présence de l'alcool et de l'oxygène ozoné fournirait de l'acétal donnant un bouquet.

L'aldéhyde, corps toxique, en s'oxydant se transforme en acide acétique, qui, en réagissant sur l'alcool fournit de l'acétate d'éthyle, réaction se produisant dans le vieillissement naturel des alcools.

CHAPITRE VI

DE L'OZONE DANS L'AMÉLIORATION, LE VIEILLISSEMENT ET LA CONSERVATION DES VINS

Le vin est le produit résultant de la fermentation du jus de raisin.

Cette modification du liquide fermentescible ou jus de raisin se fait sous l'influence d'un petit être vivant et organisé ou ferment spécial appelé levure ou saccharomyces qui se trouve disséminé à la surface des grains de raisin.

Pendant la fermentation, le sucre se transforme en alcool et en acide carbonique



Pasteur a montré qu'il y avait différentes sortes de levures et des distinctions à établir; ces levures sont caractérisées par des dimensions et des formes particulières.

Pour le raisin, la levure ordinaire du vin est connue sous le nom de saccharomyces ellipsoïdeus (fig. 141), et celle qui produit les fermentations secondaires proprement dites est appelée saccharomyces pastorianus; ces saccharomyces forment eux-mêmes de nombreuses variétés.

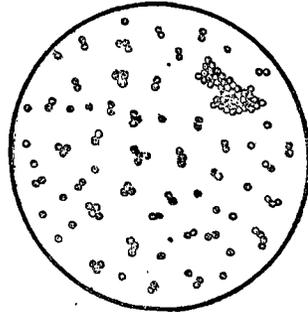


Fig. 141. — Saccharomyces ellipsoïdeus.

Cependant des microorganismes autres que les saccharomyces ellipsoïdeus et pastorianus peuvent également exercer leur influence et provoquer des actions fermentescibles particulières et nuisibles.

Nous donnons (fig. 142) la représentation de saccharomyces pastorianus, et (fig. 150 II) le saccharomyces conglomeratus qu'on trouve dans les lies de vin et sur des raisins en pourriture. Le saccharomyces apiculatus (fig. 150 V), se rencontre d'une façon particulière dans la première phase de la fermentation du jus de raisin.

Dans la fabrication de la bière, c'est le saccharomyces cerevisiæ qui intervient, mais il se divise en levure haute et levure basse, comprenant elles-mêmes des variétés différentes.

Si l'on considère un vin d'une région déterminée, l'examen microscopique du raisin révélera une levure d'une espèce propre à ce cépage remarquable par ses vins caractérisés par un bouquet et un goût particuliers.

De là, la possibilité d'améliorer des vins, en produisant la fermentation des moûts par des levures d'une race bien déterminée qui donnent à ce vin le bouquet du vin de choix dont provient la levure employée.

Pour arriver à ce résultat, il suffit de séparer les levures, d'en faire le choix et de cultiver ensuite l'espèce de levure choisie pour obtenir des levures pures et de faire usage de cette levure cultivée pour la fermentation.

Si l'on veut améliorer un vin par une levure pure d'une espèce déterminée appartenant à un cépage apprécié, on peut procéder de deux façons :

Aussitôt le moût de raisins obtenu, on ajoute une quantité suffisante de levure pure, l'action de cette levure prédomine sur celle produite par les levures qui s'y trouvaient au préalable naturellement, et l'on peut communiquer ainsi au vin le goût de celui du cépage fin.

Il est évident que le résultat serait meilleur, si l'on commençait par se débarrasser des levures impures sauvages ou non cultivées qui résident dans le moût, de telle sorte que les levures cultivées ou pures puissent, seules agir dans la fermentation.

On peut obtenir ce résultat en stérilisant le moût au préalable, ce qui amène la destruction non-seulement de ces le-

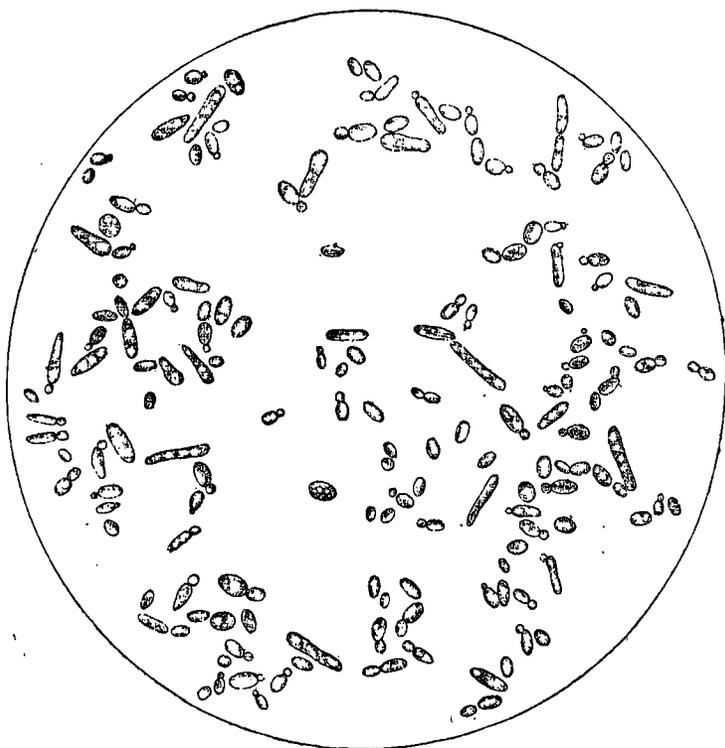


Fig. 142. — *Saccharomyces pastorianus* en cultures suivies.

vures impures mais encore des microorganismes qui s'y trouvent et sont de nature à entraîner des troubles dans la fermentation et par suite à nuire à la qualité du vin.

Cette stérilisation peut être obtenue par des produits antiseptiques, par la chaleur, par la filtration ou par l'ozone.

Dans ce but, on opère comme en distillerie, il suffit

d'acclimater une levure choisie dans un milieu antiseptique, tel que du bisulfite de calcium ou de potassium en particulier, et d'ajouter au moût de raisin à faire fermenter une quantité déterminée de cet antiseptique qui empêchera le développement de levures sauvages et autres organismes.

Par l'introduction de la levure choisie, et cultivée dans cet antiseptique, dans le moût de raisin on obtiendra une fermentation régulière et convenable, devant apporter la qualité de vin recherchée.

Dans cet ordre d'idée, M. Mouline a proposé de stériliser les moûts avant la fermentation, au moyen de l'eau oxygénée en employant 3 litres d'eau oxygénée par 10^lect. de vin.

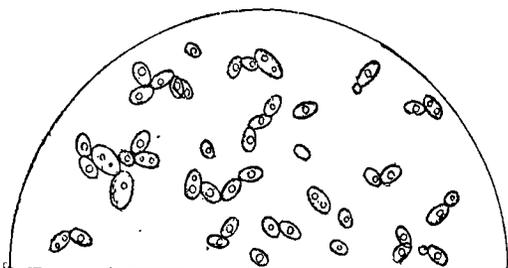


Fig. 143. — *Mycoderma vini*.

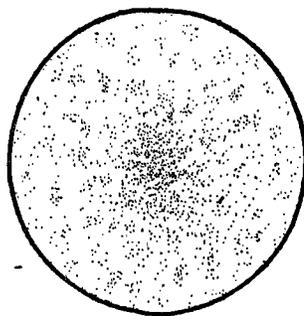


Fig. 144. — *Mycoderma aceti*.

Après cette action stérilisante on détruit l'eau oxygénée par un chauffage du moût à 60° C, et on l'ensemence ensuite avec des levures sélectionnées.

Sous l'influence de certains microorganismes, qui peuvent exister dans le moût, dès le début de la fermentation, les vins sont soumis à diverses altérations.

Ces germes nuisibles peuvent être également apportés dans le vin par l'air atmosphérique qui les tient généralement en suspension, par le contact des récipients contaminés, ou par diverses manipulations réalisées avec le manque de précautions désirables.

Les organismes qui provoquent les maladies des vins étant

complètement différents d'aspect et de grosseur des cellules produisant la fermentation normale dans l'obtention du vin, on peut les reconnaître facilement. Les maladies des vins sont l'acescence ou acétification, la pousse, l'amertume, la tourne ou çassure et la graisse.

Nous reproduisons les microbes pathogènes industriels des maladies principales des vins.

Si l'on expose du vin dans un endroit humide, lorsqu'il est étendu, peu acide et contenu dans un récipient insuffisamment rempli, on obtient généralement à la surface un voile blanc formé par un microorganisme appelé fleur de vin ou *mycoderma vini* (fig. 143) qui fixe l'oxygène de l'air

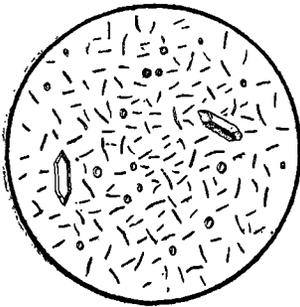
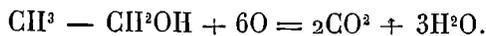


Fig. 145. — Maladie de la pousse.



Fig. 146. — Maladie de l'amertume.

sur l'alcool du vin et le transforme en eau et en acide carbonique

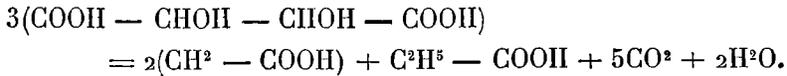


L'acescence ou acétification est provoquée par le *mycoderma aceti* (fig. 144) qui rend le vin aigre et piqué en transformant son alcool en acide acétique et en eau



Le ferment de la pousse (fig. 145) rend le vin mousseux, lui fait perdre son goût et sa couleur, et transforme la glycérine, le sucre et l'acide tartrique en acides acétique, propio-

nique, carbonique et en eau



Le ferment de l'amertume (fig. 146) rend le vin plat, fade, puis amer.

Par l'emploi de l'ozone on pourrait éviter certains inconvénients qui résultent de l'emploi du chauffage, l'ozone dans le moût de raisin agirait comme un microbicide puissant, en détruisant les levures diverses et les différents germes qui s'y trouvent, susceptibles de troubler la marche de la fermentation et de provoquer dans la suite des maladies au vin.

On opère, en envoyant un courant d'ozone dans la masse du liquide pendant un temps plus ou moins long, suivant le volume du moût à traiter et sa nature.

On laisse reposer un peu, puis on prépare un levain en introduisant dans une centaine de litres environ de moût stérilisé la quantité de levure nécessaire pour obtenir la fermentation convenable du volume totale du moût à faire fermenter.

Lorsque le levain, préparé avec la levure pure, est en pleine activité, on l'envoie dans la grande cuve contenant le moût stérilisé et on laisse la fermentation se poursuivre.

Que cela soit de l'ozone ou un autre corps antiseptique !

Il serait à souhaiter qu'une semblable manière d'opérer soit propagée, on aurait par l'application de ce principe moins à redouter d'oscillations dans le rendement, la qualité et la vente des vins et moins de crises viticoles.

Si l'on considère la fermentation, telle qu'on la pratique généralement, c'est-à-dire la fermentation sans préparation de levain, il est nécessaire de favoriser l'action de l'oxygène, surtout au commencement de la fermentation, pour donner à la levure toute l'activité dont elle a besoin.

Ce résultat favorable est obtenu en oxygénant le moût, en y envoyant de l'oxygène pur ou de l'air stérile, et dans cette action on favorise non-seulement le développement des saccharomyces, et par suite, la rapidité de la fermentation, mais encore l'élaboration de ses sécrétions et l'amélioration des vins.

Cette question de l'aération du moût doit être envisagée par le viticulteur comme de la plus haute importance pour sa fabrication.

Si l'on peut obtenir des vins meilleurs en détruisant les levures sauvages et germes nuisibles des moûts avant la fermentation, et en faisant usage de levures pures de choix et appropriées pour faire fermenter ces moûts et obtenir le vin, on peut aussi améliorer le vin une fois fabriqué.

Par l'action de l'ozone sur les vins, non-seulement ils s'améliorent, mais ils vieillissent et se conservent mieux.

On arrive en envoyant de l'ozoné dans des vins après fabrication, à leur enlever le goût désagréable.

L'oxygène, et par conséquent l'ozone qui n'est qu'une modification allotropique de l'oxygène, exercent une action bien-faisante sur le vin.

Si l'on prend une pièce de vin de Bourgogne de 228 litres, on constate qu'il y a une perte annuelle d'environ 10 litres de vin, par évaporation, qui sont remplacés par un même volume d'air.

L'oxygène de cet air se fixe sur le vin, et on pourrait calculer, étant donné qu'un litre d'air renferme normalement 0^{sr},2973 d'oxygène, la quantité minimum d'oxygène absorbée par le vin pendant son vieillissement pour 1, 2, 3, 4 et 5 années.

Pasteur a admis que c'était une oxydation qui faisait vieillir le vin, lui enlevait ses principes, et provoquait, en grande partie, les dépôts des bouteilles et des tonneaux.

Ses expériences ont prouvé que l'oxygène vieillit les vins

nouveaux, les adoucit, leur enlève la verdure et que concurremment il forme des dépôts abondants.

Ces dépôts sont de plusieurs sortes, les uns ne sont pas adhérents, les autres sont adhérents et constitués par la matière colorante d'abord dissoute qui devient ensuite insoluble par oxydation.

Ces divers dépôts résultent de la fixation de l'oxygène, plus ils deviennent importants, plus la couleur du vin change et le vin gagne en bouquet.

Le bouquet des vins doit sa formation aux éthers tels que : l'éther éthylacétique, éthyltartrique, éthylsuccinique, éthylpropionique, éthylbutyrique et éthylœnanthique obtenus par l'action des acides libres sur les alcools des vins, et aux alcools supérieurs, aldéhydes, acides libres, et à certaines essences qui paraissent préexister dans le grain du raisin.

Nous avons vu aussi précédemment que le bouquet des vins serait dû aux substances produites par les levures pendant la fermentation, et qu'il suffisait, pour obtenir des vins de bouquets variés, de faire fermenter des moûts stérilisés par des levures de provenances diverses cultivées et choisies, mais correspondantes au bouquet à obtenir.

Le vin nouveau qui en vase clos ne dépose pas, ne change pas, ne prend pas de bouquet, se modifie d'une façon considérable par l'oxygène.

Par l'oxygénation, le vin dépose beaucoup, perd complètement le goût de nouveau, prend une couleur de 10, 20 ans et plus ; acquérant par cela même la coloration et le goût des vins qui ont voyagé.

L'agitation du vin développant puissamment le bouquet, certains viticulteurs vieillissaient rapidement leur vin par agitation en les faisant voyager sur des navires.

Par l'ozone, ces effets de vieillissement s'obtiendraient rapidement, et il se produirait en même temps une destruc-

tion des germes nuisibles auxquels le vin donne asile, et qui sont la source de son altération.

L'oxygène, au contraire, n'a pas une action assez énergique, il n'amène pas la destruction des microbes et des végétations cryptogamiques ; de plus son action sur l'alcool du vin est lente.

L'ozone opèrerait le vieillissement des vins en quelques heures, en les purifiant, les bonifiant et leur enlevant toute acreté, et le bouquet acquis par le vieillissement naturel qui est dû à l'oxygène de l'air, s'obtiendrait artificiellement et rapidement avec l'ozone.

Pour pratiquer l'opération, il suffirait d'envoyer un courant d'ozone dans les tonneaux contenant le vin en quantité variable de 20 à 40 litres d'oxygène par hectolitre, suivant le cas.

On laisse reposer le vin, et au bout de 24 heures, il se forme un dépôt qui augmente chaque jour.

Deux à trois mois après l'ozonisation, le vin a acquis l'âge et le bouquet d'un vin ayant séjourné plusieurs années dans les caves.

Par le vieillissement rapide des vins au moyen de l'ozone, on économiserait des frais d'entrepôt qui immobilisent pendant des années des capitaux importants, on éviterait des frais de main-d'œuvre et des pertes de liquide par évaporation.

Dans la pratique, on déterminera sur une petite quantité du vin à traiter, avec les appareils producteurs d'ozone, qu'on aura à sa disposition, les proportions d'ozone nécessaires pour obtenir les résultats cherchés ; cette quantité d'ozone étant déterminée, on la rapportera au volume total du liquide à traiter dans l'opération faite en grand.

Il y a lieu de ne pas pousser l'oxydation des vins par l'ozone, d'une façon exagérée, car dans ce cas on s'exposerait à produire une acétification du vin qui pourrait tourner en vinaigre, si l'on ne déterminait pas la quantité d'ozone

nécessaire suivant la nature, le volume du vin à traiter et le résultat à obtenir.

Pour la même raison, on devra éviter les élévations de température du vin pendant le passage du courant d'ozone, et au besoin, refroidir les récipients ou cuves qui le contiennent pour avoir une température constante.

Si on cherchait à boire le vin, immédiatement après son ozonisation, on trouverait qu'il est détestable, car il sent l'ozone; il ne prendra ses qualités véritables que quelques semaines après l'opération.

Dans la préparation de l'ozone, on emploiera, de préférence, de l'oxygène qu'on soumettra à l'action de l'effluve électrique dans un ozoneur; les ozoneurs pour petites applications peuvent être utilisés suivant le volume des vins à traiter.

Pour le vieillissement des vins, nous avons dit qu'on pouvait employer de simples tonneaux, ou cuves, mais il est évident que les appareils, décrits précédemment dans le chapitre relatif au traitement des alcools, eaux de vie et spiritueux, peuvent aussi être utilisés dans le cas présent en les employant convenablement.

Il convient de noter qu'en viticulture comme dans tous les problèmes industriels, des questions économiques extrêmement variables interviennent, qui pourraient à première vue faire rejeter d'une exploitation déterminée un système de traitement, si comme nous l'avons dit en ouvrant la troisième partie de cet ouvrage, on négligeait de se rappeler que tout est perfectible.

CHAPITRE VII

DE L'OZONE DANS LA FABRICATION ET LA CONSERVATION DU VINAIGRE

Le vinaigre n'est autre chose qu'un mélange d'eau et d'acide acétique provenant de l'oxydation lente des boissons alcooliques, sous l'influence d'un ferment spécial appelé *mycoderma aceti* (fig. 147).

La valeur du vinaigre ne dépend pas uniquement de la

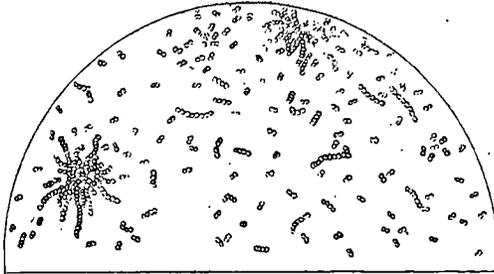


Fig 147. — *Mycoderma aceti*.

proportion d'acide acétique qu'il contient mais aussi d'un grand nombre de principes spéciaux qui se trouvaient dans les liquides ayant servi à sa fabrication.

C'est ainsi que les vinaigres qui possèdent un goût, un arôme et un bouquet particulier très accentués, masquant le goût cru de l'acide acétique, sont les plus estimés.

Dans la fabrication du vinaigre, le principe même de la transformation des liquides alcooliques en acide acétique

réside dans une oxydation



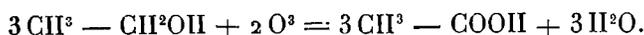
Dans cette oxydation, l'oxygène est pris à l'air par l'être microscopique, mycoderma aceti et fixé sur l'alcool.

Si l'on pratique une oxydation suffisante de l'alcool, on peut arriver à produire de l'acide acétique et obtenir du vinaigre lorsqu'on opère avec des boissons fermentées.

Par la mousse de platine, on peut encore obtenir de l'acide acétique, il suffit d'humecter la mousse de platine avec de l'alcool et de l'exposer à l'air ; un léger dégagement de chaleur se produit, et l'acide se forme en même temps.

Cette transformation de l'alcool en acide acétique est due aux propriétés spéciales que possède la mousse de platine de condenser l'oxygène de l'air dans ses pores et de provoquer l'oxydation.

On comprend alors que, sous l'influence de l'ozone, qui n'est autre que de l'oxygène condensé, l'alcool soit transformé en acide acétique



La glycérine qui se transforme en acide formique avec des oxydants énergiques tels que l'acide nitrique et l'acide chromique, donne de l'acide acétique sous l'influence de l'ozone.

Widemann, en 1871, appliqua l'air ozoné à la fabrication du vinaigre, et installa une usine de plus de 90 barils de 40 gallons par jour.

Par addition au whisky de maïs, d'environ 7 fois son poids d'eau, la transformation en vinaigre s'obtient en faisant passer un courant d'air ozoné.

Depuis cette époque, des recherches ont été faites sur cette question, et les conditions primitives de production de l'ozone ont été améliorées.

On a constaté que l'air ozoné favorisait le rendement en acide acétique lorsqu'on le faisait passer dans un milieu d'alcool et d'acide acétique.

En envoyant de l'air ozoné sous pression, dans des appareils spécialement disposés, où le moût à acétifier coule le long de ficelles pour augmenter la surface de contact, ou est projeté sous forme de pluie dans l'appareil, on obtient du vinaigre en maintenant une certaine pression, et l'ozonisation très faible.

Dans la fermentation naturelle par le mycoderma aceti, certaines règles sont à observer dans la fabrication du vinaigre.

Il faut une température de 25°, de l'air en abondance, le mycoderma aceti vit en couche mince à la surface du liquide ou sur un support qui le place au contact de l'air.

Dans ces conditions, une ozonisation modérée avec de l'air faiblement ozoné pourrait probablement favoriser l'activité de la fermentation.

Outre les conditions que nous venons d'énoncer, il est nécessaire que le liquide ne soit pas trop riche en alcool et en acide acétique, et que la fermentation ne soit pas poussée jusqu'à la disparition complète de l'alcool.

On sait en effet que tant qu'il reste de l'alcool dans le liquide, le mycoderma aceti n'éprouve aucune combustion, et il se forme de l'acide acétique, mais aussitôt qu'il n'y a plus d'alcool, l'oxygène de l'air est fixé par le mycoderma aceti sur l'acide acétique qui est transformé en eau et en acide carbonique



Il est tout naturel d'admettre que si les conditions dans lesquelles on se place ont une influence considérable dans les résultats de la fabrication naturelle du vinaigre par le mycoderma aceti, certaines conditions peuvent avoir une

importance de même ordre lorsqu'on fait appel au concours de l'ozone.

En dehors de la pression et de l'état même de l'ozone, il intervient des questions de température de concentration du liquide alcoolique qui ont une grande importance.

Toutes ces conditions spéciales, contrôlées par des observations méthodiques doivent être prises en considération dans les recherches et études à poursuivre sur la fabrication du vinaigre par l'ozone, pour observer une marche rationnelle.

Si l'ozone peut être employé dans la stérilisation des cuves et dans la préparation du vinaigre, il peut être utilisé d'une façon efficace dans sa conservation.

Comme tous les produits de fermentation, le vinaigre est susceptible de s'altérer par suite de phénomènes biochimiques qui se produisent par l'apport de microorganismes nuisibles.

Il y a donc lieu de les détruire avant de livrer le vinaigre au consommateur.

Cette destruction des germes organisés peut se faire par le chauffage, mais celui-ci produit une certaine altération du bouquet; une stérilisation du vinaigre par de l'oxygène ozoné donnerait de bons résultats, le vinaigre se conserverait bien et ne garderait pas un goût préjudiciable que lui apporte trop souvent le procédé par chauffage.

L'ozone pourrait encore trouver son emploi dans la stérilisation préalable du liquide alcoolique, puis, en faisant agir sur ce liquide stérile des cultures pures de *mycoderma aceti*, dans des cuves fermées, mais aérées au moyen d'oxygène ou d'air stérile, on obtiendrait une fermentation acétique à l'abri de toute contamination possible.

De cette façon, le vinaigre obtenu serait produit dans de meilleures conditions de qualité et avec une marche plus régulière que dans certains procédés.

CHAPITRE VIII

DE L'OZONE EN BRASSERIE

L'ozone peut être utilisé avantageusement pour l'amélioration et la conservation de la bière, boisson que l'on obtient en faisant fermenter la décoction ou l'infusion d'orge germée additionnée des principes amers et aromatiques du houblon.

Dans les brasseries alcooliques, on utilise le *saccharomyces cerevisiæ* ou levure de bière; ces levures se divisent en levures haute et basse (fig. 148) et (fig. 149), qui comprennent elles-mêmes des variétés diverses.

A côté des *saccharomyces cerevisiæ* peuvent exister d'autres ferments ou bactéries, susceptibles de produire des altérations ou de donner des maladies aux bières.

On doit éviter la présence de levures sauvages, c'est-à-dire celles qui donnent aux bières des manifestations anormales, des troubles et goûts amers.

Nous représentons (fig. 150) divers *saccharomyces*, le *saccharomyces exiguus* (fig. 150 III) est une levure de fermentation secondaire de la bière, mais ne donne pas lieu à une maladie.

Le *saccharomyces ellipsoïdeus* ou ferment du vin trouble la bière et lui donne un goût vineux.

Avec le *saccharomyces pastorianus* I, la bière prend un goût d'amertume et une odeur désagréable, elle peut se troubler et filtrer difficilement.

Le *saccharomyces pastorianus* III provoque un trouble de la bière.

Nous avons représenté (fig. 142) des *saccharomyces pastorianus* en cultures suivies.

En dehors des *saccharomyces*, le *mycoderma aceti* (fig. 147), le ferment butyrique (fig. 134), le ferment lactique (fig. 133), les moisissures et les mucors sont autant de microorganismes capables d'altérer la bière.

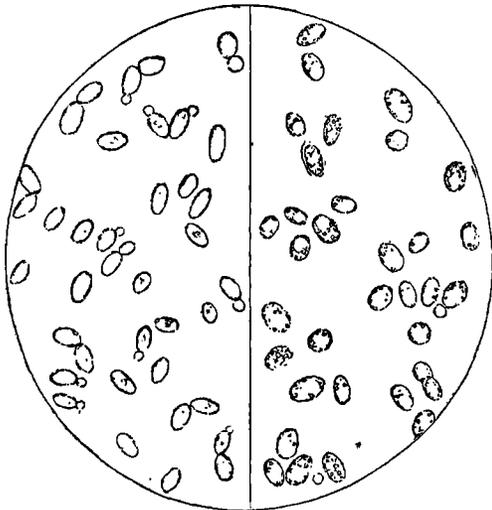


Fig. 148. — Levure basse (*Saccharomyces cerevisia*).
 Globules jeunes pendant la fermentation
 Globules vieilliss et granuleux, après la fermentation terminée.

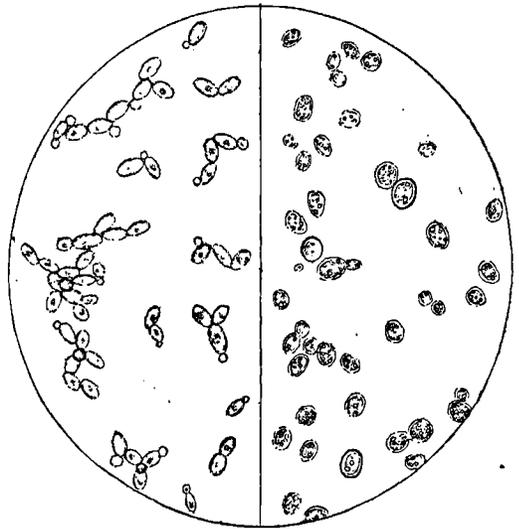


Fig. 149. — Levure haute (*Saccharomyces cerevisia*).
 Globules jeunes et turgescents
 Globules flétris et granuleux.

Nous avons constaté malheureusement dans certaines brasseries la présence de ces germes nuisibles, au cours de la fabrication de la bière, il est cependant indispensable de s'en préserver pour obtenir des produits parfaits, se conservant bien, et présentant une qualité régulière.

Ces divers microorganismes peuvent exister, soit dans le moût de bière avant la fermentation, soit dans la levure ou

saccharomyces cerevisiæ qu'ils souillent en provoquant ensuite la mauvaise fermentation du moût.

Enfin, si la bière fabriquée n'est pas déjà infectée par ces microorganismes nuisibles au cours de la fabrication, elle peut s'infecter une fois obtenue, et par suite, la bière s'altère et devient d'une conservation défectueuse.

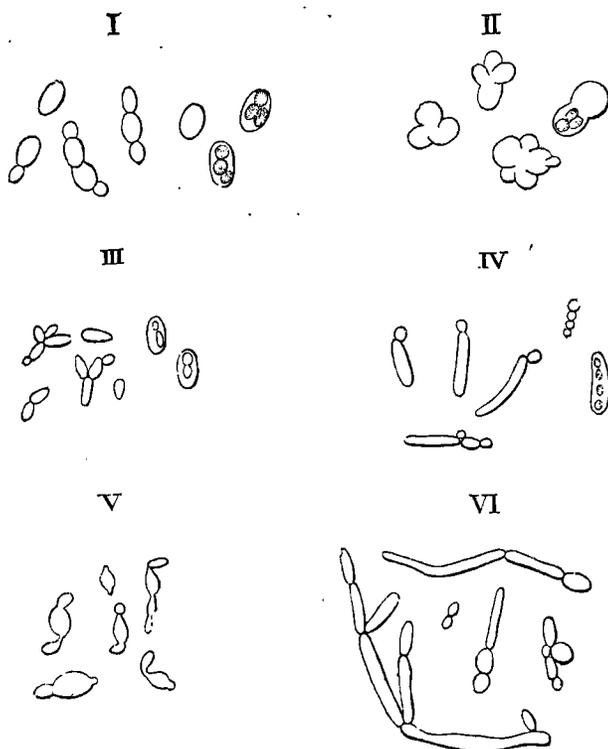


Fig. 150. — Saccharomyces divers.

- | | |
|--|--|
| I. — <i>Saccharomyces ellipsoïdeus</i> . | V. — <i>Saccharomyces apiculatus</i> ou
<i>Carpozyma apiculatum</i> . |
| II. — <i>Saccharomyces conglomeratus</i> . | VI. — Levure membraneuse de M. Bon- |
| III. — <i>Saccharomyces exiguus</i> . | troux. |
| IV. — <i>Saccharomyces Reessii</i> . | |

Par suite de ses propriétés germicides énergiques, l'ozone peut être utilisé pour la stérilisation de l'eau que les brasseurs emploient dans la fabrication de la bière, eau qui est toujours capable de provoquer son altération et sa conser-

vation, par suite des nombreux germes nuisibles qui s'y trouvent généralement.

Toute l'eau dont on se sert en brasserie pour la fabrication, le lavage des récipients des tonneaux et des bouteilles peut être stérilisée par l'ozone.

Dans le chapitre spécial à la stérilisation des eaux par l'ozone, nous avons examiné cette question particulière.

Le moût de bière, une fois fabriqué, peut être aussi stérilisé au préalable par l'ozone, il ne suffit plus ensuite que de l'ensemencer avec une culture de levure pure choisie et appropriée à la nature de la bière qu'on veut obtenir.

Au point de vue de la préparation de la levure, Moller, en Autriche, a employé le courant électrique. Son procédé consiste à stériliser le moût par un courant électrique, puis à l'ensemencer avec de la levure soumise aussi au préalable au courant électrique.

Dans ce procédé, le courant électrique aurait une action variable et atteindrait plus ou moins rapidement certaines races de levure ainsi que les ferments étrangers. Lorsque les diverses bactéries sont tuées dans le levain ainsi préparé, on l'envoie dans le moût également stérilisé par le courant électrique.

Il est probable que dans cette voie, on pourrait aussi appliquer l'ozone à des doses très faibles pour stériliser la levure en détruisant les bactéries susceptibles de la souiller et d'amener des troubles dans la fermentation.

De même, comme on le fait pour les vins, les eaux-de-vie et spiritueux, il serait sans doute possible de hâter la maturité de la bière par l'ozone, les expériences de P. Kropf tendraient du reste à le prouver.

Nous avons constaté qu'une fois la bière terminée, elle subit souvent des troubles par agitation et aération; on pourrait donc recourir à l'ozonisation pour produire rapidement

cette oxydation et réaliser ainsi un produit où les troubles dus à cette cause ne seraient plus à craindre.

De plus, outre l'amélioration de la bière par l'ozone, ce gaz ayant amené la stérilisation de cette boisson, on obtiendrait par cela même une bière dans un bon état de conservation.

En dehors des bouteilles, la question de stérilisation des tonneaux et des cuves est d'une grande importance et se pose journellement pour le brasseur, car il convient qu'il apporte tout son soin à ce que la bière qui sort bonne et belle de son usine n'arrive pas contaminée, et par suite, défectueuse chez le consommateur.

En ce qui concerne les fûts destinés à la bière de fermentation haute, si le fût est neuf, la désinfection est facile, il suffit dans ce cas d'un passage au jet de vapeur.

Si le fût est vieux, on n'emploie plus la vapeur et on a recours à un désinfectant qui n'est pas sans avoir d'inconvénient.

Lorsque ce sont des fûts à pression, pour recevoir la bière à fermentation basse, on les goudronne à haute température, et pour les essayer, on les soumet à l'air ou à l'eau sous pression, mais bien entendu, il faut avoir soin de faire une filtration préalable.

L'envahissement des tonneaux par des moisissures, des germes qui se fixent sur les bois de ces tonneaux, peuvent entraîner des pertes considérables, surtout si le bois est devenu spongieux, aussi Andréoli et Wood Smith ont-ils pris en considération l'emploi de l'ozone pour la stérilisation des fûts de brasserie.

Si les tonneaux sont excessivement infectés, on les soumet à l'action d'une solution d'hypochlorite de soude ou de magnésie en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique si c'est nécessaire; de cette façon un dégagement de chlore se produira, puis, après avoir bondé le fût on l'agitiera quelques instants.

Le fût est alors lavé à l'eau ozonée, et on envoie dans cette eau contenue dans le tonneau un courant de gaz ozone jusqu'à ce que toute trace de chlore ait disparu.

Dans le cas où le tonneau est faiblement infecté, après avoir lavé, rincé et échaudé ce tonneau, on le soumet à l'action d'un courant d'air ozoné, au moyen d'un tube amenant le gaz stérilisant qui pénètre dans l'intérieur.

Lorsque le tonneau se trouve être cependant un peu plus infecté, on le remplit partiellement d'eau, et on fait barboter quelques instants un courant d'ozone.

CHAPITRE IX

DE L'OZONE EN CIDRERIE

Le cidre, boisson qui résulte de la fermentation du jus de pomme, doit sa fabrication régulière, sa qualité et sa conservation à l'observance de certaines règles, malheureusement trop souvent encore négligées et qui, cependant, sont communes aux industries des fermentations et, en particulier, à la brasserie.

Sous l'influence d'une catégorie de levure : les *Saccharomyces apiculatus* (fig. 150, V), le jus sucré, exprimé de la pomme, est transformé par ces microorganismes en cidre ; pendant la fermentation, il se produit de l'acide carbonique et de l'alcool, au détriment du sucre fermentescible.

Suivant la variété de levure employée, on obtiendra un cidre de telle ou telle qualité, répondant à un goût déterminé et les germes autres seront susceptibles d'apporter des troubles dans la fabrication.

Ce qui a été dit en général pour les levures de vin peut s'appliquer au cidre, et il semblerait même que le bouquet qui est le résultat de certaines levures de cidre se développerait bien mieux dans le jus de pommes que le bouquet fourni par la levure de vin dans le jus de raisin.

Comme en brasserie, en vinification et en distillerie, l'ozone pourrait trouver son utilisation.

Depuis le commencement jusqu'à la fin des opérations on doit chercher pour obtenir du cidre régulièrement bon, à

opérer dans des milieux stériles avec des levures pures choisies spécialement qu'on se propose d'employer.

Si l'on opère ainsi on évitera les maladies auxquelles le cidre est si fréquemment sujet et qui sont analogues à celles du vin.

Ces maladies : l'acescence, la graisse et la pousse étant provoquées par des microorganismes qu'il s'agit de combattre.

L'acescence est provoquée par le *mycoderma aceti* (fig. 147), la graisse est caractérisée par la nature filante, huileuse ou grasse des cidres lorsque ceux-ci ne sont pas assez alcooliques; cette maladie, comme pour les vins blancs, se produit sous l'influence d'organismes analogues.

Quant à la pousse, elle se manifeste chez les cidres faibles par un petit être organisé, mycoderme en filaments assez longs et cylindriques (fig. 145).

Si l'on recherche des pommes d'espèces particulières, pour produire du cidre, il convient aussi de les choisir les plus propres possibles; même sous un aspect de propreté, elles sont souillées de microorganismes divers qui les recouvrent et viennent apporter leurs actions nuisibles dans la fabrication du cidre et dans sa conservation.

En Allemagne et en Suisse, depuis longtemps, on procède au lavage à l'eau des fruits à cidre pendant quelques minutes; en France, cette pratique semble avoir été négligée jusqu'à présent.

Cette manipulation doit cependant être considérée comme indispensable à la qualité et à la conservation du cidre.

Mais ce lavage doit être effectué convenablement, sous peine d'apporter lui-même de nouvelles causes d'altération de la boisson en cours de fabrication; l'eau employée doit être propre, non souillée de germes et il convient de la rejeter, au fur et à mesure des lavages, autant qu'il est nécessaire.

L'ozone, dans ce cas, pourrait trouver son application dans les exploitations cidricoles, où la préférence serait donnée à de l'eau stérile pour terminer le lavage.

Le jus de pommes obtenu, soit par pressurage, soit par diffusion, doit être stérile comme en brasserie, et l'ozone pourra être employé à cet effet.

Il convient de remarquer que le cidre, qui régulièrement, devrait être fabriqué avec du pur jus de pommes, sans aucune addition d'eau, n'est généralement pas obtenu de cette façon.

En dehors de la mère-goutte ou cidre de première pression, on obtient des cidres variés par additions volontaires d'eau.

Même dans la fabrication du cidre, que certains cependant appellent du pur jus, il est une pratique condamnable consistant, après avoir réduit les pommes en pulpe, et abandon à l'air avant pressurage, à ajouter de l'eau sous prétexte de faciliter la sortie du jus.

Il résulte de ces additions d'eau, des causes d'altération qui sont la conséquence de l'apport par ces eaux de germes étrangers nuisibles à la qualité du cidre et à sa conservation.

Dans un de nos ouvrages, *l'Eau dans l'industrie* (1), nous avons examiné l'influence des différents apports chimiques et organisés de l'eau dans le cidre.

Si le fabricant désirait employer de l'eau dans un but qu'il apprécierait pour des raisons particulières, on ne saurait trop insister sur la nécessité d'employer de l'eau propre, mais encore stérile, et dans ce but, l'ozone peut être utilisé.

Une fois le jus de pomme ou moût rendu stérile, on l'ensemencera avec un levain préparé lui-même avec des cultures de levure pure choisies, et cette opération sera conduite d'une façon aseptique.

(1) *L'Eau dans l'industrie*, 1900. V. Dunod, Edit. Paris.

La fermentation du moût ainsi pratiquée se poursuivra avec la levure de choix à l'abri des germes infectieux.

Au moment de la mise du levain préparé avec les levures pures, on doit faire pénétrer de l'air ou oxygène dans le moût, afin de permettre à la levure, microorganisme aérobie, de se développer normalement, mais cet air doit être rendu stérile, afin qu'il n'apporte pas dans le moût des germes nuisibles ; cette stérilisation de l'air peut se faire par filtration sur un tampon d'ouate stérile d'épaisseur suffisante, ou par un traitement convenable à l'ozone.

La levure, une fois reproduite suffisamment, l'entrée de l'air doit être interrompue, car les saccharomyces, microorganismes qui se multiplient à la faveur de l'air, demandent à être placés à l'abri de l'air, c'est-à-dire qu'ils vivent et végètent en anaérobie pour s'emparer de l'oxygène du sucre du jus de pomme et le convertir en alcool et en acide carbonique.

L'apport continu d'air ou d'oxygène retarderait l'action de la levure pendant cette période utile de travail ou de fermentation.

Par les soutirages et la mise en fût ou en bouteille, des rentrées d'air produites par ces manipulations amènent dans le moût des germes qui sont de nature à provoquer des maladies aux cidres, et à nuire à leur qualité et à leur conservation.

Dans le but d'éviter ces accidents, il faut avoir soin d'empêcher toute rentrée d'air non stérile, ce qui provoque dans la pratique certaines difficultés, ou de stériliser le cidre une fois obtenu.

La stérilisation par la chaleur du cidre fabriqué, comme celle du moût avant fermentation, demande de grandes précautions, et un goût de cuit prononcé est généralement la conséquence de cette stérilisation.

Cette stérilisation par l'ozone, pratiquée méthodiquement

pourrait être effectuée d'une façon analogue à celle de la bière, et de même que pour la bière et le vin, la maturité du produit fabriqué devra aussi trouver son accélération dans cette influence oxydante.

Quant aux tonneaux et cuves destinés à contenir le cidre, ou aux appareils utilisés dans les diverses manipulations, ils réclament la plus grande propreté, à cet effet la stérilisation de ces divers objets ne doit pas être négligée ; l'ozone pourra trouver encore dans ce cas son application, et le manuel opératoire à employer sera analogue à celui décrit à propos de la brasserie.

CHAPITRE X

DE L'OZONE EN DISTILLERIE

Après avoir fait fermenter, le moût sucré provenant des fruits, de la betterave, des matières amylacées, tels que les grains et les pommes de terre, on soumet ce moût à la distillation, et on recueille des flegmes qui renferment surtout de l'alcool éthylique.

Cet alcool éthylique ne se trouve pas seul dans les flegmes, et on y rencontre aussi d'autres alcools à poids moléculaires plus élevés, appelés alcools supérieurs.

En dehors des alcools figurent des produits d'oxydation tels que : les aldéhydes, les acides et les éthers.

Bien que la majeure partie des flegmes soit constituée par de l'alcool éthylique, et qu'on puisse purifier dans certaines conditions cet alcool impur par une rectification, on a avantage à ne soumettre à la distillation que des moûts fermentés ou vins qui contiennent le moins possible d'alcools supérieurs.

Or, M. Lindet, dans ses savantes recherches, a montré que la production d'alcools supérieurs, était relativement faible, avec une fermentation active par suite d'un ensemencement abondant d'une température relativement basse ou de l'addition de substances azotées comme les drèches stérilisées. Les alcools supérieurs qui se trouvent dans les moûts fermentés ou vins augmenteraient d'une façon régu-

lière pendant la fermentation, mais c'est surtout au moment où la fermentation se termine que ces alcools supérieurs se produiraient.

Aussitôt cette fermentation principale finie, des ferments secondaires qui se trouvaient au début dans le moût sucré, mais qui n'avaient pas pu agir à cause du milieu pris déjà par les premiers ferments, feraient alors sentir leur action en formant les alcools supérieurs.

Dans la pratique, pour obtenir des moûts sucrés fermentés ou vins les plus purs possibles il suffirait : 1^o d'employer des moûts stériles dépourvus de ferments secondaires ; 2^o d'employer des cultures de levure pure ; 3^o de distiller le liquide aussitôt la fermentation alcoolique terminée.

Pour obtenir des moûts sucrés stériles, on pourra se servir de l'ozone pour leur stérilisation.

Ce moût une fois stérile, on l'ensemencera aseptiquement avec un levain de cultures pures, levain qu'on préparera de même en se servant d'un moût sucré stérilisé.

Ces stérilisations du moût pourront être pratiquées au moyen de l'ozone.

Lorsque la levure sera en pleine activité, on enverra le levain de levure de choix et pure dans la cuve contenant le moût sucré stérilisé à transformer en liquide alcoolique.

De préférence, on laissera se poursuivre la fermentation d'une façon aseptique, et on distillera aussitôt qu'elle sera terminée.

Naudin et Schneider ont fait des essais de désinfection des alcools mauvais goût par l'électrolyse des flegmes.

En produisant un courant d'électricité statique à l'intérieur de l'alambic, durant la distillation, de façon qu'il traverse le mélange d'air et des vapeurs d'alcool, selon Kuess, il se formerait de l'ozone qui pasteuriserait les vapeurs d'alcool, les ferments acides ou autres seraient détruits.

Par l'utilisation d'un courant dynamique à bas voltage et

à haut ampérage il y aurait non-seulement chauffage de l'alambic, mais encore production d'air ozoné utilisé à la destruction des microorganismes nuisibles des matières soumises à son action.

Dans le chapitre spécial aux alcools, eaux-de-vie et spiritueux, nous avons donné des indications sur l'amélioration et la purification de ces produits par l'ozone.

En tant que distillerie, il est à retenir que toutes les opérations peuvent amener des infections, soit par des levures autres que celles qu'on se proposait d'employer dans la fermentation du moût, soit par des ferments lactique, butyrique, acétique ou autres germes nuisibles qui sont susceptibles de provoquer des troubles graves dans la fabrication, ainsi que nous l'avons souvent constaté, non-seulement sur la qualité des produits obtenus, mais aussi sur le rendement.

Pour ces motifs, les distillateurs ne prendront jamais trop de précautions, et il est nécessaire d'opérer en milieux stériles, aseptiquement, avec des levures pures.

L'ozone pourra trouver son utilisation rationnelle dans les opérations de stérilisation des moûts et de préparation des levures pures choisies.

Avec la levure pure L 293 de l'Institut Pasteur, nous avons pu obtenir des résultats des plus satisfaisants.

Par l'emploi de certaines levures pures choisies, on peut arriver à fabriquer des alcools ayant un goût et un arôme particuliers ne contenant pas de furfurol, de traces d'alcool amylique, et d'aldéhyde ordinaire.

CHAPITRE XI

DE L'OZONE EN SUCRERIE

Des méthodes en général. — L'ozone peut être employé en sucrerie comme conservateur épurant et décolorant.

Afin de suivre le rôle de l'ozone et son application en sucrerie, nous allons présenter rapidement le travail de sucrerie tel qu'il se pratique.

Dans le travail de sucrerie, les betteraves après leur réduction en lamelles ou cossettes, sont introduites dans les diffuseurs et baignées par l'eau ; le jus sucré s'extrait grâce aux phénomènes de diffusion ou d'osmose qui s'établit entre les cellules et le liquide extérieur.

Le jus de betterave ainsi obtenu est un liquide trouble plus ou moins coloré, il ne peut être évaporé car il renferme diverses impuretés pectiques albumineuses, etc., qui le transforment en gelée et constituent un obstacle à l'extraction du sucre.

De plus, au contact de l'air, le jus se fonce, devient presque noir et laisse déposer des flocons noirâtres.

Dans ces conditions, si on abandonnait ce jus à lui-même, il s'établirait des fermentations nuisibles qui transformeraient le sucre cristallisé en glucose ou sucre incristallisable, ce qui diminuerait par conséquent le rendement en sucre, et par suite les bénéfices.

Il est donc nécessaire d'épurer ou de purifier le jus, le plus rapidement possible, afin d'enlever la plus grande partie des

impuretés et d'empêcher les ferments de lui faire subir des altérations.

L'épuration des jus de sucrerie peut se faire avec un oxyde alcalino-terreux tel que la chaux ou la baryte cristallisée, cette dernière étant parmi les alcalino-terreux un excellent agent déféquant.

On utilise encore l'électrolyse et l'ozone dans la méthode par les alcalino-terreux ; en ajoutant au jus chauffé dans des chaudières une certaine quantité de chaux éteinte, on procède à l'épuration ou défécation.

Cette chaux coagule certains principes contenus dans le liquide, le coagulum se précipite et dépose en clarifiant le liquide.

Il se forme pendant la défécation une combinaison du sucre et de la chaux en sucrate calcique, il est donc nécessaire de séparer ce sucre de la chaux ; pour cela on procède à la carbonatation qui consiste à envoyer un courant d'acide carbonique dans le liquide, le sucrate de chaux est décomposé, il se forme du carbonate de chaux qui précipite et le sucre est mis en liberté.

On obtient ainsi un jus clair qu'on décante, et qui actuellement, dans la majorité des sucreries est soumis à une deuxième carbonatation.

Pour cela, le jus clair est passé au filtre presse envoyé à la seconde carbonatation en ajoutant de la chaux, puis en lui faisant subir l'action de l'acide carbonique.

On sépare ensuite le précipité calcaire et organique du liquide sucré par filtration au filtre presse, et le jus ainsi obtenu subit une autre filtration dans les filtres à noir.

Le jus sucré, à la suite de ces diverses opérations est suffisamment pur pour être évaporé et cuit.

Lorsqu'on se sert de la baryte, corps beaucoup plus actif que la chaux, qui est utilisée avec grand avantage à la seconde carbonatation, et qui permet de précipiter toutes les impure-

tés que la chaux n'a pu enlever, on doit employer de la baryte aussi pure que possible, comme la Baryte cristallisée de Comines par exemple.

En 1848, William Hood Clément fit des essais d'épuration de mélasse à haute température par électrolyse, puis Pierron, en 1867, mais leurs résultats ne donnèrent pas de résultats pratiques.

Depuis, on s'est efforcé d'utiliser le courant électrique pour l'épuration et la décoloration des jus sucrés; Maumené, Collette et Gramme en 1875, puis Despeissis en 1883 opérèrent sur les mélasses par voie électrodialytique.

Maigrot et Sabates en 1889 ont appliqué l'électrolyse aux jus et mélasses de cannes; ce n'est que quelque temps après que Fahrig et E. Hagen proposèrent l'ozone pour l'épuration des jus sucrés, ensuite vinrent Villon, le Dr Foveau de Courmelles, Verley et la *The Electric Rectifying and Refining Company*.

Maumené, en 1875, constata qu'un litre de jus de betteraves peut absorber plusieurs litres d'oxygène ozoné renfermant de 35 à 36 milligrammes d'ozone par litre sans produire l'altération du sucre.

La couleur du sucre est détruite, l'odeur de l'ozone disparaît, et lorsque son odeur persiste le sucre commence rapidement à s'intervertir.

Fr. Peters a cherché à se rendre compte des résultats produits dans le traitement des solutions sucrées en faisant des essais comparatifs avec l'ozone seul, le courant électrique seul et enfin avec l'ozone et le courant électrique.

L'ozone était produit par un tube à ozone Siemens dont les obturations étaient réalisées avec de l'eau.

A la suite du tube Siemens, on avait placé un large tube muni de douze petits tubes étroits en verre recourbé formant étoile horizontale. Par ces petits tubes, l'ozone s'échappait et circulait convenablement dans le liquide.

La cathode était formée de charbon spécial aggloméré qu'on plaçait verticalement au milieu du vase; deux anodes, l'une en zinc, l'autre en aluminium, étaient disposées de chaque côté de la cathode.

Les électrodes placées à 5 centimètres l'une de l'autre présentaient une surface d'immersion dans le liquide sucré de 72 centimètres carrés, soit en totalité 144 centimètres cubes, et le courant avait une intensité de 0,72 à 0,86 ampères correspondant à 50 ou 60 ampères par mètre carré.

La mesure de l'état de décoloration du sirop se faisait en prenant un centimètre cube de sirop avant traitement, puis en l'étendant à 200 centimètres cubes.

Dans le cas où c'était utile, les solutions sucrées étaient filtrées, et ensuite on faisait la comparaison des teintes dans des verres cylindriques bien calibrés, gradués de 0 à 200.

Pour essayer l'action du traitement, le sirop très fortement coloré était étendu à 35°,8 B^é, puis 100 centimètres cubes du liquide ainsi obtenu furent pris et étendus encore à 1 500 centimètres cubes.

On obtenait ainsi 1 litre et demi d'un liquide sucré fortement coloré et trouble; l'analyse donna pour sa composition :

Densité	1,0260
Sucre.	1,42
Matières sèches	5,99
Cendres	0,66
Matières organiques	3,91
Pureté	23,71
Coefficient salin	2,15
Coefficient organique	0,36
Coloration	200,00

Action de l'ozone. — Après avoir fait agir l'ozone pendant trois heures, le liquide filtré ne laissait presque pas de

résidu sur le filtre et présentait la composition suivante :

Densité	1,0258
Sucre.	1,56
Matières sèches	6,06
Cendres	0,66
Matières organiques	3,84
Pureté	25,74
Coefficient salin.	2,36
Coefficient organique	0,41
Coloration	130

Au point de vue de la décoloration, elle était donc de 35 %.

L'épuration n'a pas été importante, la pureté ne s'étant élevée que de 8 $\frac{1}{2}$ %; le coefficient organique de 14 % et le coefficient salin de 10 %.

Action du courant électrique. — En faisant passer pendant trois heures un courant électrique, une écume abondante se produisit, l'intensité moyenne de ce courant était de 0,9 ampère, son intensité par mètre carré d'anode de 62,5 ampères et la force électromotrice indiquait 6 volts.

En séparant par filtration le sirop de l'écume, l'analyse donna :

Densité	1,0240
Sucre.	1,61
Matières sèches	5,61
Cendres	0,59
Matières organiques	3,41
Puretés	2,870
Coefficient salin	2,73
Coefficient organique	0,47
Coloration	50

Ici la décoloration obtenue avec le courant électrique a été de 75 % au lieu de 35 % par l'ozone seul dans les conditions où il avait été employé.

L'épuration est aussi plus avantageuse, la pureté s'est élevée de 21 %, le coefficient organique de 31 % et le coefficient salin de 27 %.

Action combinée de l'ozone et du courant électrique.

— L'essai dura trois heures, il se produisit une grande quantité de mousse et d'écume, et le siròp après filtration présentait la composition suivante :

Densité	1,025
Sucre	1,78
Matières sèches	5,52
Cendres	0,35
Matières organiques	3,39
Pureté	32,25
Coefficient salin	5,10
Coefficient organique	0,53
Coloration	10,00

Par ces résultats, la décoloration produite est de 95 %, la pureté est augmentée de 36 %, le coefficient organique de 47 %, le coefficient salin de 137 %.

Si maintenant on examine les divers résultats obtenus dans les trois essais, on constate que l'action simultanée du courant électrique et de l'ozone n'a guère donné une décoloration plus grande du liquide sucré, mais par contre l'épu-

Désignation	Décoloration et augmentation de la pureté %		
	Par l'Ozone	Par l'électrolyse	Par l'Ozone et l'Electrolyse
Décoloration	35	75	95
Pureté	8,5	21	36
Coefficient salin	10	27	137
Coefficient organique	14	31	47

ration obtenue était beaucoup plus énergique qu'avec l'électrolyse seule ou l'ozone seul, en considérant le non sucre organique et inorganique, bien entendu dans les conditions spéciales qui concernent les essais présents, dont nous résumons les résultats dans le tableau de la page 428.

Procédé Fahrig. — Par le procédé Fahrig, on traitait d'abord les jus sucrés par l'ozone obtenu par la décharge électrique, puis les solutions sucrées étaient épurées par voie électrolytique en se servant d'électrodes en charbon séparées par des cloisons poreuses.

Cette méthode est donc un procédé mixte de traitement des jus sucrés par l'ozone et l'électrodialyse avec électrodes inertes.

Procédé Villon. — Villon conserva les jus sortant des presses ou des diffuseurs en envoyant lentement de l'air ozoné.

Pour épurer les jus on opérait à 25° et 30° avec de l'air fortement ozoné, les résultats obtenus auraient été satisfaisants, la précipitation et la décomposition des matières albuminoïdes se seraient produites convenablement.

Pour obtenir un jus clair et à peine coloré, il suffisait d'une filtration.

Si l'on désire poursuivre l'effet de décoloration du sucre, on doit en faire usage lorsqu'on emploie le noir animal.

Les résultats obtenus par MM. E. Beudet, Pellet et Suillard ont été moins favorables sur certains échantillons avec lesquels ils ont opéré; la filtration était lente et le produit filtré peu clair.

Dans ces conditions, ils ont essayé d'ajouter au jus du bioxyde de baryum pour former de l'oxygène naissant pendant la carbonatation, mais leurs expériences n'ont pas été concluantes, les coefficients salins et de pureté baissaient à

mesure qu'on augmentait la proportion de bioxyde de baryum.

Procédé Foveau de Courmelles. — Le Dr Foveau de Courmelles employa l'eau oxygénée et l'ozone pour obtenir la décoloration des jus de betteraves, aussitôt la diffusion, ou encore en opérant sur les produits des presses dans l'appareil à cuire, et sur les mélasses à froid ou à chaud.

Il est souvent nécessaire de compléter l'action de l'eau oxygénée par de la baryte, de la magnésie, de la chaux, de la strontiane, corps alcalino-terreux ; cette action augmente elle-même de rapidité en faisant passer des courants électriques continus au sein du liquide et des substances décolorantes.

Ce procédé fut appliqué à la décoloration des jus de diffusion, des sirops sucrés et des mélasses, dans le département de l'Aisne ; depuis, il a reçu des modifications, et les manipulations ont été simplifiées.

On introduit de l'eau oxygénée, un quart à un litre pour 20 litres de jus sucré, on fait passer un courant d'ozone dans le jus de diffusion, puis on ajoute de la baryte et on envoie de l'acide carbonique.

Une heure après, on constate que sur le bac contenant le jus, il se forme une masse noirâtre à la surface et que le liquide est décoloré ; les impuretés tombent ensuite au fond du bac, on siphonne alors le jus sucré décoloré qu'on n'a plus qu'à faire cristalliser.

En introduisant dans un tube en U, ou tube formé de deux branches verticales communiquant ensemble, 20 litres de jus de diffusion déféqué et carbonaté, puis en faisant passer le courant continu d'une trentaine d'éléments Daniel, le Dr Foveau de Courmelles a obtenu une action analogue à celle produite par l'eau oxygénée, et il attribue cette action à l'ozone.

D'après cela, il a conclu à une identité d'action, et par suite, à un dédoublement de l'eau oxygénée dans l'expérience citée, dédoublement qui serait dû aux réactions complexes amenant la séparation des éléments insolubles des éléments solubles.

Procédé Verley. — Primitivement, le procédé Verley consistait à décolorer les jus sucrés au moyen de l'ozone, en ajoutant au préalable une certaine quantité d'alcali, afin de chercher à rendre autant qu'il est possible la décoloration permanente.

Pour détruire après l'opération l'alcalinité restante, on se sert d'acide sulfureux de préférence, ou d'un acide quelconque.

Supposons que l'on fasse l'extraction du sucre de betteraves :

On extrait le jus de betteraves suivant les méthodes en usage, puis on l'additionne de 4 % de chaux et on le sature en partie d'acide carbonique, afin de n'avoir plus que 1^{er},5 environ de chaux par litre.

Après passage du jus au filtre, on presse pour séparer le carbonate de chaux formé, et on envoie de l'air ozoné dans le jus ainsi filtré.

Sous l'influence de l'ozone, il y a oxydation des matières ammoniacales, précipitation des albuminoïdes et destruction de la matière colorante.

Le jus alcalin est ensuite traité par un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce qu'il soit complètement neutralisé, puis on pratique sa filtration.

Après avoir travaillé, suivant la méthode ordinaire, le sirop obtenu, on fait cristalliser le sucre.

Dans le cas des sucres de canne, on peut supprimer la première opération, principalement la carbonatation, pour cela on n'a qu'à additionner le jus de canne d'une petite quan-

tité de baryte ou de chaux, de le traiter par l'ozone et de neutraliser ensuite l'alcalinité du jus par l'acide sulfureux ou tout autre acide.

Verley a modifié ainsi son procédé, de façon à décolorer selon lui plus facilement et plus rapidement les jus sucrés, et à les débarrasser de leurs impuretés organiques ainsi que de leur odeur.

Le jus de betterave, préparé d'après la méthode ordinaire, est rendu légèrement alcalin par l'addition d'un alcali ou d'un alcalino-terreux ou par le traitement en usage à la chaux et à l'acide carbonique.

Une alcalinité de 0⁵,₂ environ par litre conviendrait.

Ensuite, on filtre de préférence le jus et on l'amène à une température de 20° centigrades environ, puis on fait barboter un courant d'ozone ou d'air, en maintenant une agitation active du jus en traitement.

Tout d'abord, l'ozone agit rapidement sur les matières organiques mais l'action se ralentit, et l'ozone est alors faiblement absorbé.

Dans ces conditions, il y a avantage à faire passer l'ozone dans une série de réservoirs contenant le jus sucré, de façon à avoir une opération graduelle et continue.

Aussitôt que l'un des réservoirs a été complètement traité, on le sépare, on le vide et le remplit de jus nouveau.

L'ozone entre par le réservoir contenant le jus qui a subi le moins le contact de l'ozone, puis le gaz oxydant diminue de richesse et sort par le réservoir dont le jus a été le plus longtemps à son contact.

Le jus, ainsi traité, se décolore et l'opération doit se faire dans des réservoirs en fer ou garnis de plomb, mais on ne doit pas employer le bois que l'ozone attaque en nuisant de plus à la décoloration du jus par la formation même de matières colorantes.

Quant à l'ozone, avant de l'employer, on doit enlever son

acidité qui résulterait de sa préparation par l'air sous l'influence de la décharge électrique. Pour cela il suffit de faire passer l'air ozoné dans de l'eau de chaux par exemple.

L'épuration du jus est terminée en faisant agir un agent réducteur, et les matières organiques qui se trouvent à l'état libre doivent être éliminées.

Pour procéder à cette élimination, on peut employer un agent réducteur, tel que l'amalgame d'aluminium, le sulfate de peroxyde de chrome, de manganèse, et pendant la réduction on produit une agitation du liquide.

On peut aussi électrolyser le jus pour effectuer la réduction, la cathode étant alors formée par un métal oxydable.

Dans son procédé, décrit précédemment, Verley employait après l'ozonisation, l'acide sulfureux qui est un agent réducteur et qui n'agissait ainsi que par son action réductrice; étant donnée cette considération, il pourrait y avoir avantage à employer les agents réducteurs cités, à la place de l'acide sulfureux.

Si cependant on désirait employer l'acide sulfureux, on traiterait le jus alcalin, préparé suivant les indications données précédemment, par un courant d'acide sulfureux pour le rendre acide, jusqu'à ce que l'acidité du jus atteigne environ 10 grammes par litre, ensuite cette acidité serait neutralisée par la baryte et le jus, ainsi traité, finalement chauffé vers 50°.

A titre documentaire, nous rappellerons, sans entrer dans la discussion à laquelle a donné lieu ce procédé, que Verley a fait une installation de son système à Noyon pour le traitement de 200 tonnes par jour dont il a donné un compte rendu à l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France.

Cette installation comprenait une machine de 100 chevaux, un alternateur susceptible de fournir un courant de 300 ampères et 250 volts ou 75 000 watts.

Le courant était divisé en dix courants dérivés actionnant chacun un transformateur.

Les transformateurs produisaient un courant de 12 000 volts de tension, et chaque transformateur faisait fonctionner un groupe de 10 ozoneurs du système Verley, soit en tout 100 ozoneurs.

Ces ozoneurs étaient placés sur des étages à claire voie, et l'air pouvait ainsi circuler tout autour pour assurer le refroidissement des appareils.

Un tube de verre, par lequel se produisait l'aspiration de l'ozone, communiquait avec un collecteur en plomb et un petit indicateur muni d'un robinet servait à régulariser l'écoulement du gaz pour chaque appareil.

Le collecteur qui reliait tous les ozoneurs, et qui recevait leur production d'ozone, communiquait avec une colonne de coke imprégnée de lessive de soude caustique pour retenir les vapeurs nitreuses qu'était susceptible de renfermer l'ozone obtenu par l'air soumis à l'action des décharges électriques.

L'ozone, ainsi purifié, sortait du dénitrificateur et se rendait dans une série de trois cuves en tôle de 70 hectolitres chacune munies d'agitateurs mécaniques.

Dans les cuves étaient disposés des faux fonds percés de trous, les bras des agitateurs se mouvaient entre ces faux fonds ; on facilitait et prolongeait ainsi le contact de l'air ozoné avec le jus sucré.

Pendant que deux cuves sont en travail, la troisième est en vidange ou en remplissage ; l'air ozoné traversait successivement ces cuves, agissait graduellement, et à leur sortie le courant gazeux était aspiré par une pompe qui faisait en même temps l'aspiration de l'air ozoné dans tout le système.

A Noyon les expériences auraient été conduites ainsi :

Dans les cuves, on introduisait 40 hectolitres de sirop de

20°Bé à 25°Bé, sortant du triple effet, et avant de le traiter par l'ozone, pour éviter son attaque par ce gaz, on refroidissait le sirop à 20° environ.

L'alcalinité du sirop était de 1 gramme à 0^{sr},5 de chaux par litre.

Tout d'abord le sirop se colorait et l'ozone était entièrement absorbé, l'alcalinité diminuait et la coloration augmentait.

Une heure à une heure et demie après, l'ozone s'échappait de la première cuve pour passer dans la seconde, et pendant ce temps le sirop diminuait de coloration dans la première cuve.

Quand ce sirop était revenu sensiblement à sa couleur primitive, le courant d'ozone était arrêté sur la première cuve et dirigé sur la cuve suivante.

Après sa sortie des cuves, le sirop était maintenu froid et saturé par un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce que l'acidité du sirop atteigne 1 gramme et demi à 2 grammes par litre, puis cette acidité était neutralisée à froid par la baryte pour avoir une alcalinité de 0^{sr},3 à 0^{sr},5 par litre.

Le sirop alors réchauffé à 80°, était envoyé à un filtre presse spécial où le sulfite de baryte extrêmement ténu et chargé de matières organiques pouvait se séparer.

Selon son auteur, le sirop obtenu était brillant, en grande partie décoloré, possédant une bonne fluidité et ne paraissant pas plus visqueux que du jus de deuxième carbonatation.

Dans ces conditions, et également selon son auteur, la durée de la cuite était diminuée dans de grandes proportions, le quotient de pureté et le quotient salin augmentés chacun de 2° ou 3°; la proportion du sucre cristallisable extrait de la betterave était plus grande et la proportion de mélasse diminuée.

Procédé de la Société The Electric Rectifying and Refining Company. — Dans ce procédé, on se propose de clarifier, de décolorer les mélasses et autres solutions sucrées, en supprimant complètement l'usage des filtres presses et du noir animal.

Ce procédé consiste à éliminer les matières organiques et autres impuretés contenues dans les matières sucrées, et à faire leur clarification et décoloration en soumettant le liquide à l'action électrolytique et de l'ozone, ainsi qu'à l'action combinée de l'ozone et des composés oxygénés développés par l'électrolyse.

On introduit le jus sucré à traiter dans un réservoir étanche, dans lequel on peut faire le vide ; pour cela, on le fait communiquer avec une pompe à vide par une tuyauterie munie de clapets et disposée convenablement.

Ce réservoir communiquant d'autre part avec un ozoneur, qui donne le courant d'ozone nécessaire au traitement, est muni d'électrodes reliées à une source électrique nécessaire pour produire l'électrolyse du liquide.

Le circuit électrique étant fermé, le courant traverse le liquide, et sous l'action électrolytique les gaz dégagés attaquent les matières organiques et autres qui précipitent et se déposent.

Cette action électrolytique est favorisée par la nature des électrodes, ces électrodes sont en aluminium et les gaz dégagés par l'électrolyse attaquant l'aluminium forment de l'hydrate d'aluminium qui est un agent de décoloration pour le liquide sucré.

La plaque positive est formée d'une grille en aluminium ou d'un conducteur d'aluminium plissé ou ondulé.

Dans l'action électrolytique, l'hydrate d'aluminium se dépose sur la cathode, et fait sentir par conséquent son action décolorante sur le liquide en traitement, l'hydrate d'aluminium est recouvert en lavant les plaques à l'eau.

Au lieu d'électrodes en aluminium, on obtiendrait aussi des résultats favorables en employant des électrodes en zinc et en oxyde de zinc lorsqu'on ne recherche pas une complète décoloration.

A cause de son insolubilité dans l'eau et dans les liquides sucrés, l'oxyde de zinc peut s'enlever facilement.

Le courant électrique employé varie de 5 à 10 volts, et en quantité de 50 à 60 ampères par mètre carré d'électrodes, le temps de traitement est variable suivant la nature et le volume du liquide à traiter.

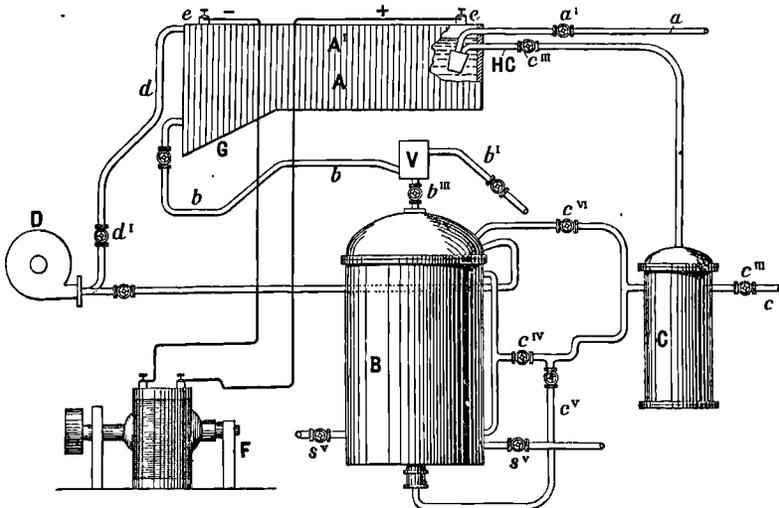


Fig. 151. — Dispositif pour le traitement des sucres par l'ozone par le procédé de la *The Electric Rectifying and Refining Company*.

Après le traitement électrolytique, l'air du réservoir est aspiré par la pompe à vide ; lorsque le vide est suffisant, on envoie le courant d'ozone par le fond et les côtés du réservoir afin d'obtenir un contact intime avec le liquide.

Plus le vide est complet, plus le traitement est rapide, le liquide sur lequel on opère ne doit pas dépasser $40^{\circ}\text{B}^{\circ}$, sans cela le travail et la décoloration seraient trop longs.

Ce procédé permettrait de faire un traitement en 4 et 10

minutes, en produisant l'électrolyse en même temps qu'on fait traverser le liquide par le courant d'ozone ; dans le cas où l'on pratique le traitement par l'ozone après l'action électrolytique la durée de l'opération est un peu moindre.

Nous représentons (fig. 151) un dispositif employé pour le traitement des jus sucrés par le procédé de la *The Electric Rectifying and Refining Company*.

Un réservoir A muni d'un couvercle A', est destiné à recevoir le liquide à traiter qu'on lui envoie par un tuyau a muni d'une valve a'.

Le tuyau a se termine de préférence sous forme d'injecteur auquel aboutit un tuyau c, provenant d'un réservoir C contenant le gaz ozone qui provient d'une source quelconque, ozoneur, par un tuyau C' muni d'une valve c'.

Une pompe à vide D est reliée au réservoir A par un tuyau d muni d'une valve d'.

Dans le réservoir A sont disposées entre des guides p, des électrodes ; les anodes sont marquées en E et les cathodes en E'.

Les cathodes sont reliées par des plaques e¹¹ et les anodes par les plaques e¹¹¹.

Les électrodes peuvent être soulevées et déplacées par une bande v qui les entoure, et qui est munie d'un anneau l.

Un réservoir secondaire B situé à un niveau inférieur à celui du réservoir A reçoit le liquide qui passe de A dans B.

Ce réservoir B est relié à la pompe à vide D par un tuyau muni d'une valve.

Un réservoir V, situé à la partie supérieure du réservoir B, communique avec celui-ci par un tuyau b^m et le réservoir V, d'autre part, est relié au récipient A par un tuyau b.

Par ce dispositif le liquide va de V dans le réservoir B, en entrant sous pression, et passe dans la partie supérieure à l'intérieur du réservoir B.

Afin d'augmenter cette pression on relie de préférence le haut du réservoir B par un tuyau b^1 , muni d'une valve, avec une source d'air sous pression.

En même temps que le pulvérisateur laisse couler le liquide, un agitateur à palettes, situé au bas du réservoir B, est mis en mouvement.

L'ozone contenu dans le réservoir spécial C, est envoyé par le tuyau c^iv dans le réservoir B où se trouve le jus sucré en traitement.

CHAPITRE XII

DE L'OZONE DANS LE BLANCHIMENT

§ I. — BLANCHIMENT DES FIBRES TEXTILES, TISSUS, PATES A PAPIER ET PAILLES PAR L'OZONE

Dans le blanchiment des fibres textiles et tissus, on procède à une série d'opérations qui ont pour but, non-seulement de décolorer les fibres, mais aussi de les débarrasser de toutes les matières étrangères.

Le blanchiment ou décoloration comprend la destruction des matières colorantes naturelles ou accidentelles qui peuvent être fixées sur les fibres, à la suite de phénomènes d'oxydation directs ou indirects.

Nous n'avons pas à examiner ici les nombreux procédés de blanchiment qui ont été proposés, nous avons du reste fait l'examen de certains d'entre eux au cours de diverses études dans les périodiques techniques : *Génie Civil* ⁽¹⁾ et *Revue de Chimie industrielle* ⁽²⁾.

Cependant, nous rappellerons que pour obtenir cette décoloration, on fait appel à l'oxygène de l'air, au chlore, à ses différents états (chlorure de chaux, hypochlorite de soude, de potasse, etc.), au chlorate de potasse, au

(¹) *Génie civil*, 4 janvier 1902, t. XL, n° 10.

(²) *Revue de Chimie Industrielle*, septembre 1899, t. V, n° 117.

bichromate de potasse, au permanganate de potasse, au ferricyanure de potassium et au bioxyde de baryum.

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène, les peroxydes alcalins, les persulfates et les traitements électro-chimiques sont aussi employés.

Le produit dénommé ozonine, employé dans le blanchiment, serait composé de 125 parties de résine, 200 parties d'huile de térébenthine, 25 parties d'hydrate de potassium dissous dans 40 parties d'eau et 90 parties d'eau oxygénée.

On pourrait remplacer l'eau oxygénée par un peroxyde alcalin tel que le peroxyde de sodium.

Primitivement, le blanchiment des fibres textiles et des tissus était obtenu en exposant à l'air les matières textiles sur le pré, dans cette action, l'oxygène de l'air, ou mieux, l'ozone intervient en oxydant les matières colorantes et les rend solubles dans l'eau ou dans les dissolutions alcalines.

Ce blanchiment obtenu par l'air, par l'oxygène ozoné même, nécessite l'action de la lumière solaire, si l'on considère les essais entrepris sur ce sujet par MM. A. et P. Buisine.

Il était tout naturel que l'ozone étant un oxydant énergique, jouant un rôle important dans les phénomènes de blanchiment naturel par abandon sur le pré, on fasse l'application de l'ozone spécialement fabriqué au blanchiment des fibres textiles.

Cet ozone peut être produit, soit par un générateur spécial, soit dans le sein même des bains où se trouvent les matières à traiter en faisant usage de substances chimiques appropriées.

Si l'on soumet des fibres textiles à l'action prolongée de l'ozone seul, jusqu'à ce que le blanchiment réalisé soit bon, on constate que les fibres sont devenues cassantes et que leur résistance est de beaucoup diminuée.

Si au contraire, au lieu d'ozone produit artificiellement, on fait agir sur les fibres du chlorure de chaux seul, en suppri-

mant le séjour sur les prés, le blanchiment obtenu est insuffisant, mais la solidité des fibres est moins éprouvée que par l'ozone.

Il convient de rappeler que dans la pratique du blanchiment au chlorure de chaux, on combine l'action de cette substance avec celle du séjour à l'air par étendage sur le pré.

Considérons les diverses phases du blanchiment obtenu sur les fibres par l'action de l'ozone seul produit artificiellement.

On constate que le blanchiment se poursuit uniformément et croît avec la durée du contact de l'ozone avec les fibres, mais à un moment, cette action se ralentit et décroît pendant que la destruction des fibres augmente de plus en plus.

Il y a donc dans la pratique même, à saisir le moment où le blanchiment est suffisant et à arrêter dès lors l'action de l'ozone pour éviter cette destruction des fibres.

Si à ce moment, après enlèvement des fibres du contact de l'ozone, on vient à les plonger dans une dissolution faible de chlorure de chaux, l'activité blanchissante qui avait ralenti, et même cessé, renaît de nouveau. Cette activité augmente avec une intensité beaucoup plus grande que ne serait susceptible de le faire le chlorure de chaux seul avec les fibres qui n'auraient pas été soumises au préalable à l'influence de l'ozone.

On peut donc produire rapidement le blanchiment parfait des fibres textiles, en les soumettant à de courtes ozonisations et à l'action de dissolutions faibles de chlorure de chaux, sans avoir besoin de recourir au blanchiment long au pré, et on constate qu'après ce traitement les fibres ont conservé sensiblement leur résistance primitive.

Des observations analogues faites par M. Fröhlich, les Sociétés Siemens et Halske et la Greiffenberger Bleich-Appretur Anstalt, ont permis de blanchir convenablement des fibres textiles, par l'action combinée de l'ozone et du chlorure de chaux.

Dans la pratique, les fils écrus, après avoir été préparés, suivant la méthode habituelle en les cuisant dans une lessive de soude, sont plongés simplement dans une dissolution concentrée de chlorure de chaux, puis retirés, rincés et essorés.

Les fils encore humides sont placés dans une chambre à ozone pendant quelques heures, puis retirés et placés aussi quelques heures dans une dissolution faible de chlorure de chaux.

Après avoir été retirées de nouveau, les fibres sont rincées, essorées et replacées humides dans la chambre à ozone.

Par cette façon de procéder, on diminue graduellement la force des agents de blanchiment.

Les opérations successives sont répétées jusqu'à ce que l'on ait obtenu l'effet de blanchiment cherché.

La chambre à ozone doit être disposée de façon que toutes les parties des fils puissent être éclairées successivement et uniformément, car l'éclairement, ainsi que nous l'avons vu, joue un rôle important dans les phénomènes de blanchiment.

Comme source lumineuse, on peut prendre la lumière solaire ou les lampes à arc, et pour permettre l'éclairement des matières textiles, on dispose des parois en verre pour laisser passer les rayons lumineux.

Quant aux courants d'ozone, il faut aussi qu'ils agissent successivement et uniformément sur toutes les parties des fibres ; pour cela, on doit d'abord faire arriver l'ozone dans la chambre par le plus d'orifices possibles et convenablement disposés.

Des tuyaux perforés permettent d'atteindre ce but, et pour les préserver de l'influence oxydante de l'ozone, on n'a qu'à les recouvrir d'une substance telle que la paraffine.

En outre, les fibres textiles doivent être remuées et animées de mouvements susceptibles de faire présenter leurs diverses parties à traiter à l'action de l'ozone ; ce résultat peut être

atteint par des tambours ou autres animés de mouvements de rotation et sur lesquels on dispose des fibres.

Si l'on trempe des matières textiles, après les avoir préparées suivant la méthode habituelle, dans certaines solutions faibles d'ammoniaque, d'émulsion d'ammoniaque et de térébenthine, d'essence de térébenthine, de savon de résine à l'ammoniaque, ou d'indigo commercial, et qu'on les soumette à l'action de l'ozone, on constate qu'il se forme des vapeurs blanches qui favorisent le blanchiment.

Ces vapeurs qui résultent de l'oxydation des substances énumérées dont les fibres sont imprégnées, sont constituées, en dehors des substances chimiques elles-mêmes, par des sels d'ammoniaque, azotite et azotate et par des résidus de l'oxydation de l'essence de térébenthine qui favorisent ensuite dans le traitement postérieur au chlorure de chaux l'oxydation et la dissolution produites par le bain de blanchiment faiblement acide.

Bien qu'au contact des vapeurs blanches formées, les fibres textiles subissent un blanchiment intense qui augmente l'effet produit par l'ozone seul, ce blanchiment se poursuit encore lorsqu'on fait agir le chlorure de chaux, ce dernier corps blanchissant possède aussi, dans ces conditions, plus de force que s'il agissait seul.

La Société Siemens et Halske a appliqué l'emploi des substances énumérées plus haut et de l'ozone au blanchiment des fibres textiles.

Dans la pratique, les matières textiles à traiter, après avoir été préparées suivant l'usage, sont plongées dans des dissolutions faites avec les produits chimiques que nous avons cités précédemment.

Après cette opération, on les sort, et une fois essorées, on les place dans la chambre à ozone pendant quelque temps.

Au sortir de la chambre à ozone, les matières textiles sont plongées dans des dissolutions faibles de chlorure de chaux,

puis ces matières sont sorties, essorées, et placées de nouveau dans la chambre à ozone.

Pendant les opérations, on suit les effets du blanchiment, et d'après les résultats obtenus, on arrête ou on continue ces opérations.

Dans le cas où on les continue, les opérations sont poursuivies d'une façon successive en reprenant la première.

Pour blanchir les fibres textiles, on peut encore disposer les matières chimiques indiquées dans le fond de la chambre à ozone ; lorsque le courant d'ozone arrive les vapeurs blanches se produisent, et l'action blanchissante s'exerce sur les fibres.

Dans l'usine de blanchiment de Greiffenberger, l'installation comporte un alternateur muni de son excitatrice.

Une pompe sert à rafraîchir l'air à ozoniser et un ventilateur lance cet air ozoné dans les chambres de blanchiment.

On a soin de dessécher au préalable l'air, avant son ozonisation, afin d'augmenter le rendement en ozone produit sous l'influence de la décharge électrique dans les ozoneurs.

L'ozone est dirigé dans la chambre d'étendage, sorte de séchoir où il pénètre par une tuyauterie percée de trous disposée à la partie inférieure de la chambre.

Des orifices sont ménagés, de distance en distance, dans le plafond de cette chambre pour laisser échapper l'air.

Avant d'introduire les fils et les tissus dans la chambre à ozoner, après avoir été préparés selon la méthode générale, on les plonge dans une dissolution très étendue d'acide chlorhydrique.

L'ozone est ensuite envoyé dans la chambre :

Dans la pratique, deux chambres sont affectées au traitement, et on envoie alternativement, de demi-heure en demi-heure, de l'ozone ; en opérant de cette façon, on évite une perte de temps, et l'ozone agit graduellement.

Tant qu'il y a des tissus dans la chambre, en temps nor-

mal on peut y pénétrer, on sent seulement une odeur très forte d'ozone ; mais si les tissus ont été enlevés, l'action de l'ozone qui s'exerçait auparavant sur les fibres textiles se reporte très intense sur l'organisme, en particulier sur les membranes pulmonaires, et on ne peut par conséquent séjourner dans les chambres.

On combine avec le traitement à l'ozone celui au chlorure de chaux, en suivant les observations indiquées précédemment, et le blanchiment est arrêté lorsqu'on a atteint le résultat cherché.

Cette méthode de blanchiment à l'ozone est plus ou moins rapide, suivant la nature et l'état de la fibre à traiter, elle apporte une économie en temps et le blanchiment est supérieur à celui fourni par l'ancien procédé d'étendage des matières textiles sur les prairies.

Quant au prix de revient de la matière première ozone, il varie suivant l'appareil ozoneur employé et certaines conditions physiques et chimiques.

La consommation de l'ozone comme corps blanchissant est également variable suivant la nature, l'état, l'exposition et le volume des matières textiles à traiter, ainsi que suivant les substances chimiques dont on coordonne l'usage avec l'action même de l'ozone.

Suivant les remarques et les méthodes décrites précédemment, les matières textiles diverses : lin, chanvre, jute, coton, pâtes à papier, peuvent être blanchies d'une façon analogue.

Pour les tissus de lin, on peut employer la méthode préconisée par M. L. Tailfer, comme l'indique l'*Industrie textile*.

On commence par faire un lessivage du tissu de lin avec 15 grammes par litre de soude caustique à 38° et 15 grammes par litre d'huile ozonisée.

Après un séjour de 12 heures au bouillon, on lave, on passe en acide, et finalement, on procède au lavage.

Un bain de blanchiment au peroxyde de sodium est ensuite

préparé ; il est composé de la façon suivante :

Eau.	1 000 litres
Huile ozonée.	5 kg.
Peroxyde de sodium.	7 ^{kg} ,500
Acide sulfurique à 66°	10

Ce bain est rendu alcalin, puis, on plonge les toiles de lin et on chauffe entre 80° et 90°. Au bout de 4 heures, après avoir remué convenablement pendant la durée du traitement dans le bain de blanchiment, les pièces sont sorties, lavées, passées en acide, et enfin on termine par un lavage.

On recommence les opérations jusqu'à ce qu'on ait obtenu le blanc cherché.

Pour les pâtes à papier, l'ozone produit d'excellents résultats, non-seulement le blanchiment est parfait, rapide et économique, mais il dispense encore d'employer, comme dans le traitement au chlore et aux hypochlorites, un anti-chlore tel que : de l'hyposulfite de soude et du nitrite de soude pour éliminer les dernières traces de chlore qui sont des plus préjudiciables à la qualité du produit obtenu.

Dans la pratique, on envoie dans les appareils de blanchiment usités, en papeterie, un courant d'ozone dans le bain de chlorure de chaux où l'on place la pâte à papier à blanchir.

En opérant ainsi avec l'ozone, l'action blanchissante du chlorure est augmentée, elle se manifeste plus rapidement, et la quantité de chlorure de chaux mise en œuvre est moins élevée que si l'on faisait usage seulement de cet agent de blanchiment.

La paille peut être blanchie par un bain d'huile ozonée selon M. L. Tailfer.

On place pendant 12 heures les pailles dans une dissolution de 300 grammes de soude Solvay, et 500 grammes d'huile ozonée dans 1 000 litres d'eau, puis on lave.

On prépare un bain de peroxyde de sodium composé de :

Eau.	1 000 litres
Peroxyde de sodium.	5 ^{kg} ,500
Acide oxalique	4
Acide phosphorique.	0, 100
Acide sulfurique à 66°.	4

Le bain ainsi obtenu doit être légèrement acide, il fournit de l'eau oxygénée à 1 vol, et on le rend légèrement alcalin, par une addition d'ammoniaque ou de silicate de soude.

Après avoir chauffé à 30°, les pailles sont plongées dans ce bain pendant 12 heures, puis lavées et passées en acide oxalique dans un bain ayant la composition suivante :

Eau.	1 000 litres
Acide oxalique	2 ^{kg}
Acide sulfurique.	{ de 0 ^{kg} ,030
	{ à 0 ^{kg} ,060

L'acide sulfurique a pour but d'éviter le poudrage de la paille.

Les pailles, après leur passage dans le bain d'acide oxalique pendant 12 heures, sont lavées, séchées et on recommence les opérations jusqu'à ce qu'on obtienne le blanc voulu.

Si l'ozone préparé spécialement par un générateur d'ozone quelconque, en dehors du liquide ou bain contenant les fibres ou matières textiles à traiter, peut être employé à leur blanchiment, de même, certaines substances chimiques telles que les persulfates alcalins, corps susceptibles de dégager de l'ozone dans de certaines conditions au sein même des bains renfermant ces matières textiles, peuvent aussi être employées comme agents de blanchiment.

§ II. — BLANCHIMENT DE LA CIRE, GOMME LAQUE
IVOIRE, OS, PLUMES ET MATIÈRES DIVERSES PAR L'OZONE

Généralement, on blanchit la cire par exposition à l'air, et dans ce cas l'action blanchissante ne se poursuit pas graduellement et uniformément ; l'oxydation de la matière colorante se produit en certains endroits, et elle se manifeste par des points blancs qui s'agrandissent avec rapidité.

Ce blanchiment nécessite l'action de l'air et de la lumière, et sous l'influence des rayons directs du soleil, il s'effectue plus rapidement.

Si dans un récipient où circule l'air, on expose de la cire jaune, on constate qu'elle ne se décolore pas, il en est encore ainsi lorsqu'on remplace l'air par de l'oxygène pur ou même par de l'oxygène fortement ozoné.

Selon les observations de A. et P. Buisine, la cire placée dans l'obscurité ne serait pas non plus décolorée si l'on faisait agir l'ozone à une température élevée, atteignant même 60°.

Au contraire, dans le cas où l'ozone ou l'oxygène ozoné agit sous l'influence de la lumière, le blanchiment de la cire s'effectue très rapidement à la température normale.

L'ozone n'intervient pas seul comme destructeur de la matière colorante par combustion, il est nécessaire qu'il soit rendu actif pour produire le blanchiment, et comme l'air ou l'oxygène, il ne devient actif que sous l'influence des rayons solaires.

La lumière est donc indispensable au blanchiment par l'air ou par l'ozone.

Pour effectuer le blanchiment à l'air dans la pratique, on

ne blanchit pas la cire pure, car elle devient cassante, et le blanchiment se fait mal.

On remédie à cet inconvénient en ajoutant à la cire 3 à 5 % de suif, la cire peut être alors blanchie rapidement ; le suif agit par l'acide oléique, matière très oxydable, qu'il renferme, en s'oxydant ; il entraîne la destruction des matières colorantes et par suite le blanchiment.

Avec certaines essences telles que : l'essence de térébenthine et de lavande, des résultats semblables sont obtenus lorsqu'on les substitue au suif dans la cire à traiter.

Pour décolorer les cires, on peut encore employer le noir animal avec la cire en fusion, le permanganate de potasse, les bichromates en solution acide et l'eau oxygénée.

Les sulfites, hydrosulfites et l'acide sulfureux n'agiraient pas sur la matière colorante des cires.

Quant au chlore et aux chlorures décolorants, ces corps pourraient être employés au blanchiment de la cire ; malheureusement, la propriété que possède la cire d'absorber le chlore fait qu'en employant un semblable traitement elle retient du chlore, se modifie, et devient inutilisable dans ses applications.

On est donc limité dans les méthodes de blanchiment à employer pour la cire ; le procédé par exposition à l'air, sous l'influence des rayons solaires est surtout employé.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer en faisant usage de l'ozone, le blanchiment se poursuit plus facilement, et plus rapidement ; dans la pratique, il suffit dans la cire fondue, additionnée plus ou moins d'un des corps cités à propos du blanchiment à l'air, d'envoyer un courant d'ozone sous l'influence des rayons solaires.

D'une façon analogue, la gomme laque se blanchit par l'ozone, en la plaçant dans un véhicule approprié pour la soumettre à l'ozonisation intime.

Primitivement, pour blanchir l'ivoire et l'os, on découpait

des plaquettes qu'on ponçait avec de la ponce en poudre délayée dans de l'eau, puis on les soumettait à l'action des rayons solaires ; les résultats obtenus étaient lents.

Plus tard, on obtint un blanchiment plus rapide en trempant les plaquettes dans de l'essence de térébenthine ou de l'essence de citron, puis en les exposant à la lumière solaire.

Actuellement, d'après M. Livache, en dehors de ces méthodes, on emploie l'effet de l'eau oxygénée avec la lumière solaire et les résultats obtenus seraient meilleurs.

Lorsqu'on se sert d'essence de térébenthine, d'essence de citron ou de lavande, on peut admettre qu'il se forme de l'oxygène actif ou air ozoné qui intervient favorablement dans l'action blanchissante.

On peut obtenir le blanchiment de l'ivoire, de l'os et des plumes, ainsi que celui de certaines autres matières, en soumettant ces différents corps à l'action combinée de l'ozone et des essences, soit en produisant au préalable une atmosphère de ces essences par oxydation au moyen de l'ozone, soit en passant les corps à blanchir dans les essences brutes, et en les soumettant ensuite à l'influence de l'ozone.

Ces opérations doivent avoir lieu dans des chambres d'ozonisation où les matières à blanchir reçoivent la lumière solaire pendant le traitement, et où elles sont soumises d'une façon uniforme et graduelle à l'action blanchissante.

Quant aux féculs, amidons, léiocomes, dextrines, huiles, nous consacrerons au blanchiment de ces diverses matières, dans des chapitres spéciaux, le développement que comporte le traitement de ces produits.

CHAPITRE XIII

—

DE L'OZONE EN AMIDONNERIE, FÉCULERIE ET FABRIQUES DE DEXTRINES

L'ozone peut rendre de réels services dans les amidonneries, féculeries et fabriques de dextrines.

Convenablement employé, l'ozone est un excellent agent de blanchiment de l'amidon, des fécules et des dextrines.

En ce qui concerne l'amidon de riz, l'industrie livre ce produit suffisamment blanc pour que souvent un traitement spécial de blanchiment devienne inutile, mais il n'en est pas de même des autres amidons, de la fécule et des dextrines diverses.

Ces corps présentent des colorations accentuées, des odeurs prononcées et sont de conservation difficile; l'ozone dans ce cas peut intervenir utilement pour détruire les matières colorantes et les substances qui altèrent le goût ou l'odeur.

Dans la préparation des dextrines, on emploie surtout la fécule de pomme de terre, l'amidon de froment étant moins pur et plus cher que la fécule; il y a avantage à traiter des fécules pures et bien blanches, c'est pourquoi, on a cherché à utiliser les agents de blanchiment connus, en particulier l'ozone, pour obtenir ces résultats.

Si l'on fait agir l'ozone seul sur la matière à blanchir, on obtient de mauvais résultats; d'un autre côté, par l'emploi du chlorure de chaux seul, le blanchiment n'est pas parfait,

et il est difficile et coûteux de faire disparaître des produits traités, le réactif, chlorure de chaux employé.

L'odeur du chlorure de chaux persiste alors, et la fécule blanchie de cette façon ne peut pas servir à la fabrication d'une gomme claire, insipide, et absolument inodore.

De plus, dans le traitement ultérieur de la fécule, la présence du chlorure de chaux est de nature à donner des produits qui en définitive provoqueraient des troubles dans les applications industrielles qu'on se propose de leur réserver.

En combinant simultanément ou successivement l'action du chlore et de l'ozone, les résultats obtenus sont tout autres, non-seulement l'action blanchissante est supérieure, mais elle est encore plus rapide et moins coûteuse.

Siemens et Halske tenant compte de cette remarque ont appliqué cette méthode dans la pratique.

La fécule, obtenue et blanchie par le concours de l'ozone et du chlore, ne peut pas nuire aux opérations ultérieures, elle est modifiée dans son état d'agrégation moléculaire par ce traitement et se désagrège très bien lorsqu'elle est ensuite soumise à la fabrication de la dextrine, soit dans le four de grillage ou dans le cylindre chauffé au bain d'huile à 250°.

Pour traiter la fécule brute par la chaleur et l'ozone, on introduit de l'eau dans une bassine munie d'agitateurs, puis la fécule brute est maintenue à l'état d'émulsion avec l'eau, et ensuite, on envoie simultanément un courant de chlore et d'ozone jusqu'à ce que l'on ait obtenu le résultat désiré.

On peut encore traiter la fécule brute, en saturant l'émulsion de fécule avec un courant de chlore, puis en faisant agir immédiatement après le courant d'ozone.

L'application du traitement électrolytique à la fabrication de la fécule de pomme de terre, à l'amidon de riz, de maïs et autres matières a fait l'objet de recherches spéciales de la part de M. E. Leconte.

Ce procédé a été employé particulièrement pour le riz entier et pour la brisure.

Il consiste à traiter le riz par des solutions de soude caustique, de teneurs de plus en plus faibles, pendant une durée allant en diminuant pour chacune de ces solutions, de la plus riche à la plus pauvre, en ayant soin d'effectuer un lavage à l'eau, après chaque passage du riz dans les solutions de soude caustique. Après le dernier lavage, le riz bien égoutté est porté à la mouture en laissant couler un mince filet d'eau. Au sortir des meules, la masse pâteuse est diluée de 4 à 5° B^s, tamisée, puis additionnée d'une solution de soude caustique pour avoir une alcalinité d'environ 1 gramme de soude par litre de lait d'amidon.

La matière à traiter ainsi préparée est envoyée à l'électrolyse dans un électrolyseur en forme de pyramide renversée contenant des électrodes verticales. Au sortir de l'électrolyseur, les précipités organiques formés par l'électrolyse se déposent dans des tamis, et l'amidon blanchi purifié est ensuite recueilli sur des plans inclinés.

Ce procédé a été perfectionné en épurant l'amidon sur des plans inclinés et en substituant l'acide sulfureux à la soude caustique pour les trempes de riz et des brisures ; l'électrolyse se pratique dans ce cas dans un électrolyseur semblable à celui employé avec le traitement à la soude caustique.

Parmi les dextrines commerciales, le léiocomme ou léiogomme, sorte de fécule torréfiée, contient une forte proportion de dextrine et donne des solutions très visqueuses.

Ce léiocomme est employé comme matière première pour les apprêts des tissus et des toiles qui en consomment de grandes quantités, et comme épaississant des mordants et des couleurs, où il trouve de nombreuses applications dans l'impression des tissus et dans l'industrie des papiers peints.

Dans la fabrication du léiocomme, la fécule est grillée dans une étuve ou au moyen de fours aérothermes analogues à

ceux des boulangers, ou encore à l'aide de tambours métalliques semblables aux brûloirs à café, ou enfin dans des chaudières à double fond à bain d'huile.

Le léïocome est obtenu par une torrédaction entre 225° et 260 degrés; pendant le grillage, la dextrine se colore d'autant plus que la température est plus élevée, et ceci, malgré les dispositions prises pour avoir une température uniforme et une agitation de la matière, afin d'éviter des carbonisations partielles qui coloreraient bien plus encore le produit.

Le léïocome est employé le plus souvent fortement grillé, c'est-à-dire qu'il est très coloré comme l'est aussi l'amidon grillé, et dans ce cas, ces produits ne conviennent pas en impression pour l'épaississement des mordants lorsqu'il s'agit de nuances claires.

On conçoit qu'il y a intérêt à avoir pour certaines applications des léïocomes ou des dextrines claires, blanches, insipides et inodores sans goût désagréable.

Pour blanchir les solutions de dextrines qui varient du jaune au brun, on les traite généralement par du noir animal, opération longue dans la pratique.

Dans la fabrication des léïocomes et des dextrines, Von Siemens a utilisé l'action de l'ozone pendant la torrédaction de la matière première.

La féculé est introduite dans des tambours torrédacteurs munis de tuyaux pour l'entrée et la sortie de l'ozone; on poursuit la torrédaction, comme il est d'usage dans l'industrie, et on fait passer un courant d'ozone ou d'air ozoné, pendant cette opération, dans la matière en traitement.

Les dextrines et léïocomes obtenus sont clairs, la saveur est agréable et l'odeur pénétrante habituelle des dextrines commerciales lorsqu'on les fait dissoudre disparaît.

En traitant directement les solutions concentrées de léïocomes ou de dextrines, soit simultanément soit successivement, par un courant de chlore et d'ozone, comme nous

l'avons indiqué pour le traitement de la fécule brute, on obtient de bons résultats.

Si l'on fait agir successivement le chlore et l'ozone, il convient de saturer faiblement la solution par le chlore.

Le léïocome ou fécule torréfiée se dissout moins que l'amidon torréfié, sa solution est plus gommeuse et dans un grand nombre de cas elle pourrait remplacer la gomme si elle n'était pas si colorée.

Dans la fabrication des dextrines, en employant cette méthode par l'usage combiné de l'ozone et du chlore, on obtient des produits ayant des propriétés physiques et chimiques qui peuvent les faire utiliser à la place de la gomme arabique, et de plus, ces produits bien blancs ne présentent ni goût ni odeur.

CHAPITRE XIV

DE L'OZONE DANS LE TRAITEMENT DES HUILES ET GRAISSES ET LA FABRICATION DES SAVONS

Les huiles au sortir de la presse sont troubles et émulsionnées avec l'eau ; par un repos de quelques jours, l'eau et une partie des matières étrangères se séparent de l'huile et tombent au fond du réservoir qui la contient.

Dans les fabriques d'huiles comestibles, une décantation et une filtration suivent le traitement.

Pour les huiles industrielles, après décantation, une épuration de l'huile est faite avec de l'acide sulfurique, puis, une addition d'eau est pratiquée, et finalement, après repos, l'huile est décantée.

Souvent on fait suivre le traitement à l'acide sulfurique d'une neutralisation par la soude, et l'on emploie certains réactifs oxydants tels que : le permanganate, le bichromate de potasse, l'acide chromique.

Par un traitement ménagé à l'ozone, on peut épurer ou améliorer les huiles de colza destinées à l'éclairage, ainsi que les huiles dites de résine servant à des usages divers.

Dans la pratique, les belles huiles de résine blondes de redistillation sont obtenues par filtration et décoloration solaire sous des lames de verre.

Avec les huiles de résine bleues, on arrive à enlever leur dichroïsme par l'ozone, leur fluorescence disparaît, et leur odeur particulière et désagréable due au toluène qu'elles renferment serait atténuée.

Dans cette voie, l'application serait à faire aux huiles minérales qui sont dichroïques, ces huiles industrielles présentent une fluorescence des plus marquées.

Industriellement, on recherche souvent à enlever cette fluorescence pour rendre ces huiles propres à certains mélanges dans la fabrication courante, dans ce but, nous avons pu masquer aussi cette fluorescence par un traitement de l'huile minérale avec de la nitronaphtaline.

Ainsi qu'on a pu le voir précédemment, les vins, les alcools et spiritueux peuvent être améliorés par l'ozone ; pour les huiles à bouche, dont on fait une grande consommation et dont le goût ainsi que l'arôme varient à l'infini, l'ozone, dans de certaines conditions, doit trouver son emploi en vue de leur amélioration.

Le fabricant a en effet souvent avantage à améliorer certaines huiles dépréciées, telles que, celles qui possèdent le goût de terroir.

Par chauffage de l'huile à bouche à diverses températures, l'huile au cours de diverses expériences n'a pas subi d'amélioration, et au contraire elle a acquis une certaine tendance au rancissement.

Des huiles d'olive de qualité inférieure, de goût âcre et chargées de couleur ont été améliorées par M. A. Levat en employant l'action du produit de l'électrolyse de l'eau.

Pour cela, l'huile à traiter était placée à l'électrode négative d'un voltamètre actionné par une petite machine Siemens, type magnéto, de faible voltage.

A l'électrode négative, de l'hydrogène se formait, l'huile s'éclaircissait, devenait limpide, et le goût âcre disparaissait presque complètement.

On améliore sensiblement l'huile d'olive, en lui procurant plus de moelleux et un goût plus fin, par pulvérisation de l'huile dans une atmosphère d'oxygène ; un résultat semblable est obtenu avec l'eau oxygénée.

Par l'oxygénation ou oxydation, les huiles à bouche seraient donc améliorées d'une façon sensible.

Dans de certaines conditions, l'ozone, au contact de l'huile, n'agit pas seulement sur les substances étrangères, mais encore sur l'huile elle-même, il se produit une oxydation profonde défavorable.

Par une ozonisation ménagée, soigneusement observée, avec l'air ozoné de teneur convenable, les huiles d'olive de mauvaise qualité paraissent susceptibles d'amélioration, mais l'opération doit être méthodiquement conduite.

L'ozone peut trouver son emploi dans l'épuration ou l'amélioration des huiles animales, végétales et minérales, d'éclairage ou de graissage, de la paraffine et de la vaseline.

Un procédé de traitement des pétroles par l'ozone a été indiqué à propos de l'action de ce corps oxydant dans l'industrie des produits chimiques, il pourrait servir de base dans le cas présent.

En savonnerie, l'ozone peut aussi faire l'objet de diverses applications.

Dans les phases de la fabrication du savon, l'empâtage constitue la première partie de la saponification ayant pour but de combiner chimiquement l'alcali au corps gras, opération qui malheureusement s'effectue lentement, aussi a-t-on cherché à l'accélérer.

Par un courant d'air ozoné, on parviendrait à activer l'empâtage des savons.

Des recherches ont été effectuées par différents auteurs pour obtenir des savons dégageant de l'oxygène actif au fur et à mesure de leur emploi ; ces savons permettraient d'augmenter l'action blanchissante, tout en produisant une action anti-

septique. Il est certain que si l'on cherche à agglomérer des peroxydes alcalins, tels que du peroxyde de potassium ou de sodium, à la pâte de savon, au cours de la fabrication, le savon obtenu finalement présentera une certaine instabilité par suite de l'eau qui se trouve dans le savon même.

Le savon ainsi obtenu dégagera son oxygène actif, sans en faire usage, ce qui provoquera la perte du bénéfice de l'effet de l'oxygène actif qu'on aurait pu en retirer dans le nettoyage.

Dans le résultat final, il y a de plus production de soude caustique. Même sous l'influence de l'air, les peroxydes de sodium et de potassium se décomposent par l'action de l'acide carbonique qui se trouve contenu dans cet air.

Des cosmétiques et des produits dermatologiques ont été fabriqués par G. Unna, en mélangeant de la poudre de savon déshydratée avec du peroxyde de sodium et de la paraffine.

Les perborates constituent des agents d'oxydation très énergiques, renfermant de 10 à 16 % d'oxygène actif, suivant qu'on est en présence du perborate de sodium ou du perborate d'ammonium ; mais comme les peroxydes, ils perdent de l'oxygène actif lorsqu'on les expose à l'air, par suite de la présence de l'acide carbonique.

Les propriétés oxydantes de ces perborates ont été utilisées par H. Giessler et H. Bauer en les soustrayant à l'influence de l'air, c'est-à-dire de l'acide carbonique, par incorporation dans du savon.

Ils fabriquent des savons en incorporant de 10 à 20 % de perborates de soude ou d'ammoniaque qui ne se décomposeraient pas même si la masse du savon renfermait 20 % d'eau.

Cette incorporation de sels suroxygénés se fait à l'état pulvérulent ou à l'état pâteux ou huileux par suite du mélange avec un corps gras exempt de glycérine, comme la lanoline, la vaseline ou la paraffine, au moyen d'un simple malaxage avec la pâte de savon ou en pilonnant le savon achevé.

L'oxygène actif des savons aux perborates ainsi obtenu ne se dégagerait pas au contact de l'eau, même à 40°, à moins que le savon ne se trouve dans une grande quantité d'eau, condition qui n'est réalisée que dans l'usage du nettoyage.

Le blanchiment et le nettoyage s'effectuent avec énergie ; les taches de vin rouge, de myrtille, de cerise, de cacao, etc. disparaissent avec ces savons.

Après le blanchiment, le savon ne laisse que du borax, corps antiseptique et susceptible de faciliter l'enlèvement des matières grasses.

En faisant usage de l'ozone, certains dérivés de savon peuvent aussi être obtenus c'est ainsi que la société Siemens et Halske a proposé un procédé ayant pour but la fabrication de ces produits.

Le procédé consiste à traiter la pâte de savon, les solutions de savon ou les préparations de savon telles que les émulsions de savon par un courant d'ozone, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption de ce gaz.

Pour pratiquer l'opération, on prépare une solution de savon dans un dissolvant convenable, et de l'ozone ou de l'air ozoné y est injecté.

Par exemple, dans 5 litres de dissolution de savon à 2 %, on injecte de l'air ozoné pendant 30 minutes environ, et l'opération est terminée dès que l'absorption de l'ozone ne se fait plus.

On pourrait traiter, de la même façon, un mélange de solution de savon et de pâte de savon avec des corps liquides.

Les produits obtenus constituent des dérivés du savon : désinfectants et cosmétiques.

CHAPITRE XV

DE L'OZONE DANS L'OXYDATION DES HUILES SICCATIVES ET LA FABRICATION DES VERNIS LAQUES ET DÉGRAS

Les huiles siccatives possèdent la propriété de se modifier à la température ordinaire sous l'influence de l'oxygène, qu'elles absorbent pour se transformer en une masse élastique et solide.

Dans ces conditions, il était à prévoir que l'ozone pourrait intervenir dans le traitement des huiles siccatives, et servir ainsi dans la fabrication des couleurs, vernis, laques, cuirs vernis, encres pour typographie, lithographie, taille douce, toiles cirées et produits analogues au linoléum.

Les travaux remarquables de M. Livache ont montré qu'en considérant l'huile de lin, la siccativité des huiles ne serait pas due exclusivement à la présence de la linoléine, principe constitué par un acide particulier : l'acide linoléique avec de la glycérine.

Les divers glycérides constituant une huile siccative participeraient tous à la transformation en produit solide, en s'effectuant avec d'autant plus de rapidité et à une température d'autant moins élevée que l'huile présente dans sa composition une teneur plus forte d'une ou plusieurs glycérides ayant une constitution analogue à celle de la linoléine.

Par exposition à l'air, l'essence de térébenthine se résinifie et absorbe l'oxygène, en produisant en même temps un peu de cymène, de l'acide acétique et de l'acide formique.

A la suite de ses recherches mémorables sur le tétratérébenthène, M. Riban a fait connaître une théorie de la fabrication des vernis aux gommes dures.

D'après l'autorité de M. Livache, certains facteurs peuvent intervenir pour exalter la fixation de l'oxygène par une huile siccatrice telle que l'huile de lin.

Ces facteurs comprennent le degré d'épuration de l'huile, le temps qui s'est écoulé depuis son extraction, le degré de chaleur et l'addition de certaines substances.

En ce qui concerne l'addition de certaines substances, l'air par son oxygène, de même que l'ozone, oxydant énergique, et divers oxydes métalliques contribuent à l'augmentation de la siccativité de l'huile siccatrice.

M. Livache estime dans son ouvrage sur les vernis et les huiles siccatrices que le traitement de l'huile par l'ozone mérite d'attirer toute l'attention.

Dans la préparation industrielle des huiles siccatrices, on fait une épuration et une clarification de l'huile, pour cela une filtration mécanique aux filtres presses est d'abord pratiquée, puis une épuration chimique par de l'acide sulfurique concentré, enfin, après lavage à l'eau, insufflation d'air, repos et décantation, une filtration termine le traitement.

Lorsqu'on veut fabriquer des vernis supérieurs, les huiles siccatrices employées doivent être privées de leur couleur jaune qui ne doit en aucune façon persister, afin d'obtenir des vernis bien clairs.

Cette coloration serait due à diverses matières colorantes telles que : la xanthophylle et une chlorophylle ayant toutes deux une couleur jaune, une érythrophylle rouge, ainsi qu'une chlorophylle bleue.

Or, ces matières colorantes sont détruites par oxydation, en présence de l'air sous l'influence de la lumière solaire.

L'ozone agent, d'oxydation intensif, devait produire aussi cette oxydation, provoquer leur décoloration, et servir par suite au blanchiment des huiles siccatives.

Le Dr E. Schrader et Dumeke ont proposé l'emploi de l'ozone, non-seulement pour blanchir la laque d'ambre et autres laques, ainsi que l'huile de lin, mais encore comme siccatif de l'huile de lin ou de térébenthine, et pour la fabrication rapide des vernis blanchis d'huile de lin.

En faisant passer un courant d'ozone dans l'huile contenue dans des vases hauts et étroits, l'action se produit pendant un temps relativement court et l'oxydation s'arrête presque complètement.

Si on expose ensuite à l'air et à la lumière solaire les laques ou l'huile ainsi traitée dans des vases plats, l'oxydation se poursuit dans ce cas, le blanchiment et l'épaississement de l'huile s'effectuent rapidement et la siccativité est augmentée.

Dans la fabrication des vernis, par une addition de quelques centièmes de vernis fini à l'huile de lin prêt à être employé, on peut faciliter la fixation de l'oxygène, et il se forme une action relevant des phénomènes catalytiques.

Dans la pratique, l'huile de lin qui doit servir à la fabrication des vernis est mêlée à une petite proportion de vernis fini, puis, après avoir placé la masse dans des récipients hauts et étroits, on envoie un courant d'air ozoné au moyen d'une pompe.

Pendant l'opération, les vases contenant l'huile sont chauffés par la vapeur, et en peu de temps, on obtient un vernis de couleur blanche ayant la propriété de sécher vite.

Dans son procédé, Pummerer rend incolore, transparente, l'huile, ainsi qu'il en augmente la siccativité, en la soumettant dans des vases clos, soit à la température ordinaire,

soit à des températures variables, à l'action directe d'un courant d'ozone envoyé par des pompes foulantes ou aspirantes qui forcent le gaz à traverser l'huile, d'une façon régulière et aussi longtemps qu'elle en absorbe.

L'huile à oxyder peut être placée dans des récipients chauffés, entre 40° et 50°, au moyen de serpentins, et dans laquelle l'air ozoné serait envoyé, par la partie inférieure du récipient qui la contient, au moyen d'un grand nombre d'ouvertures convenablement disposées pour rendre le contact du gaz oxydant aussi intime que possible avec l'huile en traitement.

Dans certaines fabriques de pianos, l'ozone est employé au séchage des vernis gras.

Dans son procédé de séchage des revêtements laqués, Carl Hoch envoie de l'ozone au moyen de tuyaux disposés convenablement dans un four à laquer au contact des objets qui y sont exposés, et leurs surfaces sont alors léchées par le gaz oxydant.

Généralement, lorsqu'on se sert des procédés ordinaires, on opère vers 300°, au contraire avec l'ozone, on pourrait effectuer le séchage des revêtements laqués vers 35°, ce qui permettrait d'utiliser cette méthode dans le cas où les objets à laquer craignent la chaleur.

Ces dernières années, à la suite de la Mission Lyonnaise en Chine, les fabricants de vernis ont porté leur attention sur certaines huiles de bois siccatives.

L'huile de bois ou Wood-Oil, provenant des provinces méridionales de la Chine, s'extrait des graines oléagineuses qui s'y trouvent en abondance, et fournit un excellent vernis.

L'huile de bois Wood-Oil s'extrait de la graine de l'arbre connu en botanique sous le nom d'*Elæcocca vernicia*, ou *Elæcocca cordata*, ou *Aleurites cordata*, appartenant à la famille des euphorbiacées.

En Chine, cet arbre porte le nom de « Tong-Yeou » et au

Japon le nom d' « Abura giri » ou de « Yana Kiri ». L'huile s'appelle en Japonais « doudouca ».

L'huile d'Elæcocca est de couleur jaune, variable suivant les procédés d'extraction, elle s'épaissit sans perdre sa transparence, absorbe une très forte proportion d'oxygène et est extrêmement siccativè.

Sa constitution chimique comprend des acides gras solides, principalement de l'acide margarolique, susceptibles de s'oxyder à l'air, et des acides gras liquides, formés d'acides élaéoliques.

Sous l'action de la lumière, l'élaéomargarine est transformée en élaéostéarine solide.

L'ozone peut être employé directement en vue de la fabrication des vernis avec l'huile de bois, d'une façon analogue aux méthodes indiquées précédemment.

Certains procédés ont été proposés; pour fabriquer les huiles siccatives, la société *The Commercial Ozone Syndicate* Lt, fait dissoudre les sels de manganèse ou de plomb obtenus avec l'huile de « Tong-Yeou » dans une huile telle que celle de lin, et pulvérise la solution ainsi obtenue dans un jet d'ozone.

Dans la fabrication, on prépare les sels de manganèse ou de plomb de l'huile de « Tong-Yeou », en saponifiant cette huile par un alcali, il se forme alors des sels alcalins des acides contenus dans l'huile qui sont tous solubles dans l'eau.

Les sels alcalins ainsi obtenus sont traités en solution aqueuse par tout sel neutre soluble de manganèse; les sels de manganèse formés avec les acides gras de l'huile de « Tong-Yeou », après précipitation, sont débarrassés de leurs impuretés par filtration, lixiviation et séchage.

Ces sels de manganèse ou de plomb, finalement recueillis, en raison de leurs propriétés éminemment siccatives, sont alors propres à l'application comme siccatif dans la fabrication des huiles siccatives.

Le sel de manganèse ou de plomb préparé avec l'huile de « Tong-Yeou » est dissous dans une quantité suffisante d'une huile telle que celle de lin, puis, après avoir ajouté l'huile de lin restant qu'on se propose d'oxyder, on fait passer un courant d'air ozoné dans la masse.

La viscosité augmente considérablement, on obtient rapidement une huile très siccativante de teinte claire.

Il paraîtrait préférable, dans la pratique, de pulvériser l'huile contenant les siccatisifs ou sels de manganèse formés avec les acides gras de l'huile de Tong-Yeou dans un jet d'ozone à une température d'environ 54° C.

Le dégras ou mélange d'huile de poisson, de matières animales et de potasse, qui s'écoule des peaux chamoisées au dégraissage, forme un résidu important, recueilli précieusement par le chamoiseur.

Ce dégras acheté par les cuiseurs de dégras est revendu après traitement aux corroyeurs qui en font une grande consommation.

Malheureusement, les dégras sont souvent l'objet de nombreuses falsifications, et il peut être avantageux pour le corroyeur de fabriquer lui-même son dégras, afin de connaître la composition du produit qu'il doit utiliser dans le corroyage.

L'ozone lui permet de procéder à l'oxydation des huiles de poisson, de foie de morue, de baleine, etc., et d'obtenir dans sa corroirie même, des produits selon ses désirs pour son industrie.

La propriété oxydante de l'ozone aurait été utilisée dans la fabrication de corps dur au moyen d'huile extraite de poissons, en République Argentine.

Par le passage d'un courant d'ozone dans cette huile, elle se transformerait en une matière dure, très résistante, possédant les propriétés du caoutchouc et des qualités isolantes analogues.

CHAPITRE XVI

DE L'OZONE DANS L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES ET DE LA TEINTURE

Des méthodes en général. — L'action de l'ozone sur l'aniline ou phénylamine, matière première importante employée par l'industrie des matières colorantes, a été examinée précédemment au sujet de l'action chimique de l'ozone et de son utilisation dans l'industrie des produits chimiques.

De même, les résultats obtenus par l'ozone sur l'acide phénique, sur les toluidines ainsi que sur la résorcine et ses isomères ont été consignés dans ce chapitre.

Il convient maintenant d'étudier la production du noir d'aniline et l'influence de l'ozone, ainsi que la préparation de l'indigo synthétique par l'intervention de l'ozone, et de connaître les travaux effectués sur cette question.

Sous l'action de l'ozone, le groupe CH de certaines leucobases se transforme en carbinol correspondant $\text{CH} \rightarrow \text{C}(\text{OH})$, Otto a montré ainsi que des recherches pouvaient être poursuivies dans cette voie pour la préparation des matières colorantes.

On peut préparer des dérivés amidés, imidés et hydroxylés quelconques ainsi que d'amines tertiaires du benzol et de la naphthaline à l'aide de l'ozone, pour teindre les fibres végétales et animales.

Certaines usines qui font usage de l'air ozoné dans la fabrication des matières colorantes ont réussi jusqu'à présent

à ne pas faire connaître les matières colorantes qu'elles obtiennent industriellement.

Production du noir d'aniline et influence de l'ozone.

— Par suite de son insolubilité dans la plupart des réactifs, le noir d'aniline a été employé longtemps à l'impression seul, maintenant on l'utilise aussi en teinture; la première étape de la découverte du noir d'aniline a été marquée par l'obtention de l'émeraaldine et de l'azurine.

Dans les divers procédés, les tissus sont passés, après impression, à la chambre chaude pour faciliter l'oxydation et développer le noir.

L'azurine s'obtient par le passage du tissu traité dans un bain de bichromate de potasse; on se sert aussi des sels de vanadium, sels qui passent facilement par les divers degrés d'oxydation, en les mélangeant en faible quantité aux matières pour l'impression.

On peut obtenir le noir d'aniline, sans faire appel au chlorate de potasse et à un composé métallique, sulfure ou sulfate de fer, nitrate, sulfure ou perchlorure de cuivre, etc., en faisant directement l'oxydation d'un sel d'aniline par l'oxygène naissant; c'est ainsi qu'ont opéré J. Coquillon et Goppelsröder.

Ce noir d'aniline serait le produit d'une déshydrogénation de l'aniline et il en existerait plusieurs termes: le noir vert (noir verdissable du commerce) qui serait le terme inférieur auquel on attribue les formules $C^{24}H^{20}AzH^4Cl$ (Goppelsröder) et $(C^6H^6Az)^3HCl = C^{18}H^6Az^3HCl$ (Nietzki), l'autre noir, le noir bleu (noir inverdissable) serait le terme supérieur et, d'après Nietzki, le chromate de la base.

En passant les fibres dans un bain d'un sel d'aniline, puis en les exposant à l'air ozoné dans une chambre spéciale, on peut obtenir directement le noir d'aniline.

Lorsqu'on soumet le sulfate d'aniline à l'action de l'oxy-

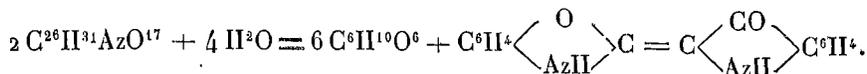
gène naissant produit par électrolyse, on obtient un noir d'aniline avec reflets verdâtres qui devient vert au contact de l'acide sulfurique, et avec les alcalis, d'un noir velouté.

Si le noir d'aniline est obtenu avec l'azotate d'aniline, la coloration prend une teinte noire veloutée par les alcalis, mais brun marron par l'acide sulfurique, ce qui permet de supposer que les deux noirs obtenus avec les deux sels d'aniline, sulfate et azotate, sont différents.

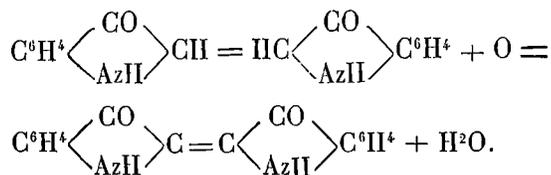
Le chlorhydrate d'aniline donne un noir grumeleux dont le chlore et composés du chlore formés ne doivent pas être étrangers à l'état du noir.

Avec l'acétate d'aniline, on obtient une matière noire soluble dans la masse traitée, et le tartrate d'aniline ne semble pas donner de résultats favorables.

Préparation de l'indigo. — A l'état où il se trouve dans les plantes du genre « *tinctoria indigofera* », l'indigo ne peut être utilisé comme matière colorante. En effet, il existe sous forme d'une substance incolore : l'indican, glucoside qui, sous l'influence de certains phénomènes biochimiques, est susceptible de se dédoubler en une matière sucrée : l'indigucine et en une matière colorante bleue : l'indigotine.



L'indigotine bleue se transforme par réduction, au moment de la fermentation, en indigo blanc, qui par oxydation à l'air régénère et fournit d'une façon définitive l'indigo bleu

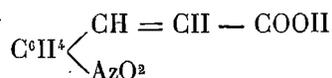


- Actuellement, l'indigo naturel se trouve être en lutte sur

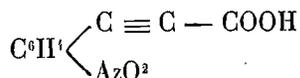
le marché avec l'indigo synthétique qui est représenté surtout par deux usines importantes : la Badische Anilin und Soda Fabrik, qui emploie la naphthaline comme matière première, et la Société chimique des usines du Rhône, qui fait usage du toluène.

Nous n'avons pas à étudier ici les divers procédés qui permettent d'obtenir l'indigoline.

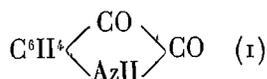
Cependant, il convient, pour suivre l'action de l'ozone dans la préparation de l'indigo, de rappeler que la synthèse de Baeyer a pour point de départ l'acide orthonitrocinnamique.



qui transformé en acide orthonitrophénylpropiolique



donne ensuite l'isatine

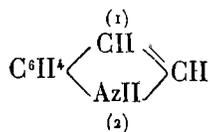


corps qui, par transformations successives, produit l'indigo bleu.

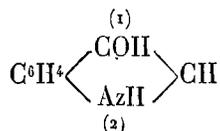
Dans l'urine des herbivores on trouve une substance : l'acide indoxysulfurique, qui se transforme facilement en indigo.

Comme l'acide indoxysulfurique, éther sulfurique de l'indoxyle, l'indoxyle, phénol de la série de l'indol, se transforme par oxydation en indigo sous l'influence de l'oxygène de l'air en solution alcaline.

L'indol



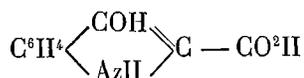
et ses dérivés l'indoxyle



isomère de l'oxyndol

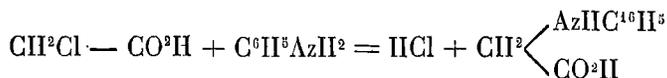


et l'acide indoxylrique

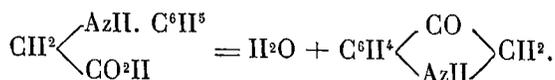


permettent donc d'obtenir l'indigotine.

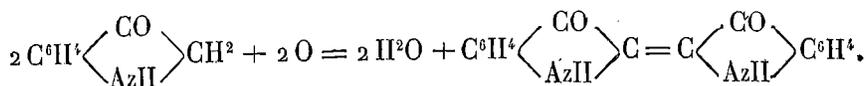
Dans la synthèse d'Heumann, on prépare le phénylglycolle avec l'aniline et l'acide monochloracétique



On chauffe ensuite à 260° avec de la soude qui produit par déshydratation du pseudoindoxyle

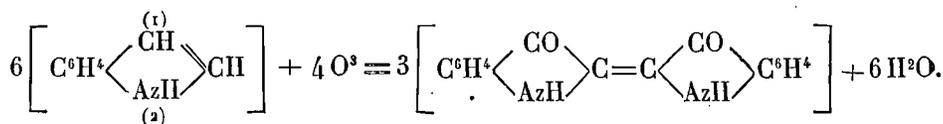


Ce pseudoindoxyle, au contact de l'oxygène envoyé dans la masse, se transforme en indigotine ou indigo,



Etant donnés les phénomènes d'oxydation que nous venons de mettre en évidence et qui concourent à la production de l'indigo, il était naturel que des recherches fussent entreprises, pour obtenir cette matière colorante, en se servant de l'ozone pour réaliser l'oxydation.

Necki, en 1875, obtint de l'indigo bleu par oxydation de l'indol au moyen de l'ozone ; réaction que nous pouvons établir de la façon suivante :



Malheureusement, dans la pratique, on n'obtient qu'un faible rendement en indigo, car il se résinifie presque entièrement.

Pour extraire cet indigo, il faut le séparer de la matière résineuse, opération qui se réalise en dissolvant la résine produite dans l'alcool.

Engler et Janecki répétèrent les expériences de Necki, ils furent arrêtés par le rendement défectueux en indigo et ils essayèrent même d'autres oxydants que l'ozone tels que : le peroxyde d'hydrogène, le permanganate de potassium et l'acide chromique, mais ces substances ne leur permirent pas d'obtenir de l'indigo avec l'indol.

Engler et Wild ont trouvé que sous l'action de l'oxygène rendu actif, l'indol peut être transformé en indigo.

Pour obtenir cet oxygène actif, il suffit de traiter l'oxygène de l'air par des substances activantes appropriées telles que le bisulfite de sodium et le sulfite de sodium.

Le réactif de Caro donne aussi, en présence de l'indol, un bon rendement en indigo, et il s'exerce dans ce cas avec cet acide une action analogue à celle de l'oxygène actif.

Lorsqu'on traite des corps tels que : la résorcine, la benzine, le phénol, l'acide benzoïque en solution aqueuse, ces solutions brunissent en présence des persulfates alcalins, et certaines d'entre elles se carbonisent ou se résinifient.

Suivant qu'on opère en présence d'acide sulfurique extrêmement dilué ou d'acide sulfurique concentré, on obtient

des réactions différentes qui se traduisent par une action de l'ozone ou de l'oxygène.

Lorsqu'on met l'indol en présence de l'ozone ou de réactifs susceptibles de le dégager, il y a, suivant les corps intermédiaires qui s'y trouvent, une action variable qui peut se produire, et finalement, les résultats obtenus sont différents.

Dans la production de l'indol par l'ozone, il faut faire intervenir la considération de l'ozone transformateur de l'indol en indigo et de l'ozone destructeur de l'indigo capable d'apporter sa décoloration et sa résinification.

C'est donc entre ces points limites des réactions chimiques que se trouve la phase essentiellement productive de l'indigo par oxydation de l'indol.

La « Badische Anilin und Soda Fabrik », pour produire l'indigo par oxydation de l'indol, a établi certaines formules pratiques intéressantes.

On peut préparer l'indigo par les trois méthodes suivantes :

1° On dissout 5 parties d'indol dans 3 000 parties d'eau, puis on ajoute une solution obtenue en mélangeant 10 parties de sulfite de sodium et 50 parties d'eau.

En insufflant de l'air dans le mélange final, il se produit rapidement une fluorescence verte, et si l'on a soin de rendre au préalable la solution alcaline, elle laisse déposer de l'indigo.

2° On dissout 5 parties d'indol dans 300 parties d'eau et 50 parties de bisulfite de soude à 40° B°.

Si l'on fait passer un courant d'air dans cette solution, on obtient de l'indigo, puis on augmente le rendement de cet indigo en rendant la solution faiblement alcaline et en insufflant de l'air à nouveau.

3° On fait une pâte très fine avec 5 parties d'indol et 20 parties d'eau, et on ajoute le réactif de Caro préparé avec 25 parties de persulfate de potassium et 28 parties d'acide sulfurique à 66° B° dilué avec 1 000 parties de glace.

On constate que la solution se colore en jaune qui fonce de plus en plus. Après repos d'une heure, on filtre et on purifie l'indigo en le faisant bouillir avec de l'alcool, un colorant rouge se dissout et le résidu est de l'indigo pur.

Des procédés de teinture par l'ozone. — A propos de la préparation du noir d'aniline nous avons vu que par exposition à l'air ozoné, dans une chambre spéciale, de fibres passées dans un bain constitué par un sel d'aniline, le noir d'aniline pourrait être obtenu directement sur ces fibres.

Des applications de l'ozone à la teinture sont susceptibles d'être faites dans des cas analogues où l'oxydation peut avoir une influence favorable ou nécessaire dans la réalisation de l'opération et pour atteindre le but qu'on se propose.

Pour teindre les fibres animales et végétales par des dérivés amidés, imidés et hydroxylés simples ou substitués ainsi que d'amines tertiaires du benzol et de la naphthaline, on peut faire usage de l'ozone, ce qui a déterminé M. Heinrich Mann à proposer une méthode spéciale de teinture basée sur ce principe.

Pour pratiquer l'opération, on commence par dissoudre des substances organiques dans de l'eau ou dans des acides organiques tels que l'acide acétique, on ajoute une solution faite avec le sel métallique choisi, puis on fait passer le courant d'ozone.

Si l'on fait usage, pour effectuer la dissolution, d'acides minéraux libres, ou, s'il se forme au cours de l'opération des acides minéraux, on devra combiner ces acides en ajoutant des acétates, des oxalates, des tartrates ou d'autres sels analogues.

Pour la teinture des fibres, le bain préparé convenablement ne doit pas colorer une solution de chromate de potassium ; on introduira les fibres dans le bain et l'on chauffera de façon qu'elles prennent rapidement la teinture.

On peut obtenir des teintes variables non seulement quant à l'intensité, mais encore quant à la couleur même; c'est ainsi que les teintes peuvent varier du brun clair au brun foncé et au gris, suivant la proportion de sel métallique du corps organique et d'ozone mise en œuvre.

Avec l'aniline et les sels de cuivre, les teintes obtenues à la température ordinaire sont vertes.

Sauf les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, presque tous les sels métalliques sont susceptibles d'être employés, même ceux qui sont fortement colorés tels que les sels de fer, de cuivre, de chrome, de cobalt, de nickel, de manganèse, de vanadium, de platine, de cérium.

Comme corps organiques, on prendra des dérivés mono ou poly-amidés, imidés ou hydroxylés simples ou substitués, du benzol et de la naphthaline de même que les amines tertiaires du type de la diméthylaniline.

Ce procédé de teinture permet d'obtenir en une seule opération toute une série de couleurs nouvelles et variées très solides, résistant à l'action de la lumière, de l'eau, du savon, et du chlorure de chaux, en n'employant pour teindre qu'un seul corps organique comme l'aniline, en faisant usage en même temps d'un sel métallique choisi convenablement.

On remarquera que les acides libres et les alcalis ne sont pas employés dans cette méthode.

CHAPITRE XVII

DE L'OZONE DANS LA PRÉPARATION DES PARFUMS ARTIFICIELS

Des méthodes en général. — Les recherches et travaux qui ont été effectués sur l'utilisation de l'ozone dans l'industrie des parfums synthétiques montrent que cette question est appelée à jouer un rôle important.

Certains parfums tels que : la vanilline, l'héliotropine ou pipéronal, l'aubépine ou aldéhyde anisique ont fait l'objet d'études particulières, comme applications de l'ozone, aussi ces parfums seront-ils examinés spécialement.

La vanilline qui, en 1895, valait 800 francs, vaut actuellement de 35 à 40 francs, par suite du procédé de fabrication au moyen de l'ozone.

Ce procédé, exploité autrefois par la « Société anglo-française des parfums perfectionnés », a été repris par la « Société française de l'Industrie Chimique ».

Au cours de l'année 1903, 18 000 kilogrammes de vanilline ont été fabriqués par cette Société qui, dans le mois de novembre, a produit 22 000 kilogrammes de vanilline.

Les plus grands acheteurs de vanilline sont les Allemands qui ont abandonné leur fabrication, certaines usines françaises achètent elles-mêmes la vanilline qu'elles revendent en Allemagne.

A l'usine de cette Société, les parfums synthétiques sont

fabriqués avec les ozoneurs Verley auxquels on a apporté quelques modifications.

L'aubépine fait également l'objet de la fabrication de la « Société française de l'Industrie Chimique » mais la production de ce corps est moins élevée que pour la vanilline par suite des débouchés moins nombreux.

En dehors de l'obtention des parfums synthétiques, l'ozone est également employé dans certaines fabriques de parfums pour désodoriser les alcools et leur faire perdre l'odeur et le goût de cuit.

On se sert également de l'ozone pour développer certains parfums tels que celui de l'essence de lavande.

Action de l'ozone sur l'isoeugénol. Préparation de la vanilline. — Le parfum de la vanille étant dû à une substance solide, susceptible de cristalliser, la vanilline ou éther méthylique de l'aldéhyde pyrotocatéchique, corps répondant à la formule $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow CIO \\ \leftarrow OII \\ \searrow OCII \end{matrix}$, on a cherché à produire synthétiquement ce principe odorant.

Les résultats obtenus étant satisfaisants, une industrie nouvelle était alors créée, consacrant ainsi dans la pratique l'application d'un ensemble de recherches scientifiques des plus brillantes.

Les applications nombreuses de la vanille, en parfumerie, chez les distillateurs, en confiserie et pâtisserie, n'ont pas tardé à créer un débouché commercial prospère à la vanilline, produit synthétique, que la science chimique permet d'obtenir à des prix bien inférieurs au produit naturel.

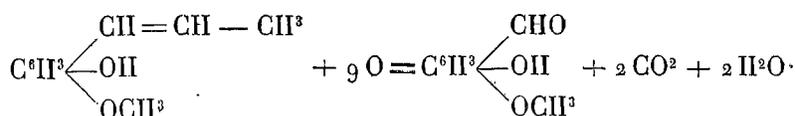
En 1874, Tiemann et Haarmann, étudiant les réactions de la coniférine, glucoside découvert par Hartig, qui se trouve dans certaines espèces de coniférines, remarquèrent l'influence des agents oxydants et obtinrent la vanilline par oxydation de la coniférine ou de l'alcool coniférylique par la potasse.

Ce procédé n'a qu'un intérêt historique. Industriellement, on peut considérer la vanilline obtenue par quatre groupes particuliers de méthodes :

- 1° oxydation de l'eugénol et de l'isoeugénol :
- 2° par l'aldéhyde pyrocatechique ;
- 3° par l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde *p*-oxybenzoïque, l'aldéhyde *m*-oxybenzoïque ;
- 4° par la pyrocatechine, le gaïacol.

Nous n'avons pas ici à passer en revue ces différents procédés, mais nous examinerons l'action de l'ozone sur l'eugénol et sur l'isoeugénol, qui a donné à l'industrie une méthode de préparation de la vanilline.

La vanilline peut être obtenue par transformation directe de l'eugénol et de l'isoeugénol, c'est ainsi qu'opère Erlenmeyer avec le permanganate de potasse

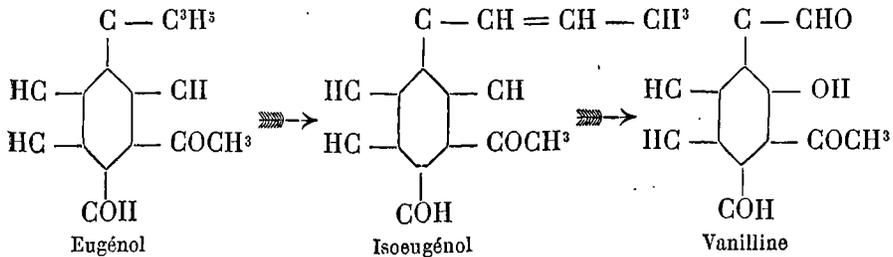


Siegfried produit l'oxydation avec l'oxyde de cuivre ammoniacal ou de plomb en solution alcaline, Carl Kolbe électrolyse l'isoeugénol dans une lessive de soude, quant à Otto et Verley, ils produisent l'oxydation par l'ozone.

On obtient encore la vanilline avec l'eugénol et l'isoeugénol en éthérifiant d'abord leur fonction phénolique, afin d'éviter la formation d'un polymère de l'eugénol ; de Laire, dans son procédé, transforme l'eugénol en acétyleugénol qu'il oxyde, méthode qui a été perfectionnée. M. de Laire ainsi que MM. Haarmann et Tiemann oxydent l'acétylisoeugénol ou le benzoylisoeugénol, procédé qui a contribué pour une large part au développement de l'emploi de la vanilline.

Examinons le mode de préparation de la vanilline en oxydant l'eugénol, ou mieux, l'isoeugénol par l'ozone, procédé

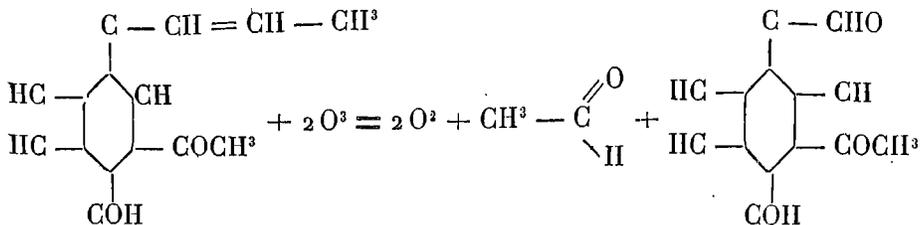
préconisé par Otto et Verley. Si l'on considère les formules de constitution de l'eugénol, de l'isoeugénol et de la vanilline, on voit que la différence entre ces corps ne réside que par le groupement CHO qui remplace une chaîne grasse non saturée allylique ou propylénique



L'isoeugénol, ou œillet artificiel, corps employé en parfumerie, en savonnerie, et en particulier pour être mélangé à l'essence de rose, n'étant pas un produit naturel comme l'eugénol, qui lui, au contraire, se rencontre dans la nature dans l'essence de girofle, on le fabrique industriellement au moyen de l'eugénol.

Lorsqu'on chauffe l'eugénol avec de la potasse caustique et de l'alcool amylique, ou lorsqu'on fond l'essence de girofle avec de la potasse, on obtient de l'isoeugénol qu'on met en liberté par de l'acide sulfurique.

Par oxydation directe de l'isoeugénol au moyen de l'ozone, le radical $-\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$ de l'isoeugénol se transforme en groupement aldéhydique, donnant lieu à de la vanilline.



Industriellement, on pratique l'oxydation de l'isoeugénol dans un récipient en fonte émaillée, de 150 litres environ,

muni d'un double fond permettant le chauffage ou le refroidissement.

Ce récipient est fermé par un couvercle à boulons, portant un orifice pour l'introduction de l'isoeugénol.

Le courant d'ozone arrive à la base de l'appareil par un tube de 8 centimètres de diamètre, et afin de diviser le courant et répartir l'action de l'ozone sur l'isoeugénol, l'air ozoné arrive contre un chapeau en aluminium percé de petits trous.

Quand on pratique l'ozonisation, le liquide est entraîné avec violence; afin de l'arrêter, on dispose un second récipient en fonte émaillée, semblable au premier, et ces récipients communiquent ensemble par un conduit en fonte également émaillée.

Une colonne haute d'environ 5 mètres fait suite au deuxième récipient et est destinée à la condensation du liquide entraîné. Enfin, un robinet de vidange placé au bas du récipient est destiné à l'écoulement du liquide.

Dans les essais de M. Trillat, l'opération a porté sur 25 litres d'isoeugénol mélangé à 50 litres d'eau.

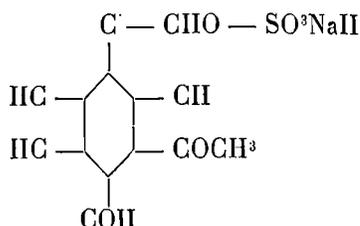
Après avoir fait passer, pendant 6 heures, un courant d'air ozoné à 100.000 litres par heure, la température du liquide étant maintenue à 2° C, les récipients ont été ouverts, l'isoeugénol était fortement émulsionné avec l'eau, et la partie aqueuse, qui renfermait encore une certaine quantité du produit émulsionné, était conservée, à part.

Dans le traitement, la dissolution de l'eugénol se fait au moyen de l'acide acétique, et après l'action de l'ozone, l'acide acétique est enlevé par distillation dans le vide, puis le résidu dissous dans l'éther est traité par du bisulfite de soude qui s'empare de la vanilline.

Le produit pâteux étant formé de :

$$\begin{array}{r} 36^{\text{kg}}, 680 \text{ d'isoeugénol ozoné (à l'état d'émulsion)} \\ \underline{1^{\text{kg}}, 500 \text{ d'isoeugénol émulsionné retiré des eaux}} \\ \text{Soit : } 38^{\text{kg}}, 100 \end{array}$$

En traitant la partie émulsionnée fortement agitée avec du bisulfite de soude à 30°, il se forme une combinaison bisulfitique, de formule :



qui reste presque toujours en solution dans la solution bisulfitique.

On lave à l'éther, et on sépare par repos et décantation la combinaison bisulfitique de la solution éthérée, puis, après séparation, on la chauffe au bain-marie à 90° et on la décompose par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau.

Pendant la réaction, de l'acide sulfureux se dégage et il se forme une couche huileuse surnageante renfermant la vanilline.

Après refroidissement, on extrait la vanilline produite en épuisant à plusieurs reprises le liquide.

Par évaporation, on recueille la vanilline brute qu'on purifie par distillation dans le vide et on la fait cristalliser.

En traitant, comme il vient d'être indiqué, 210^{gr},5 de la partie émulsionnée par l'éther, on obtient :

vanilline brute	21 ^{gr} ,
» purifiée	16 ^{gr} ,24

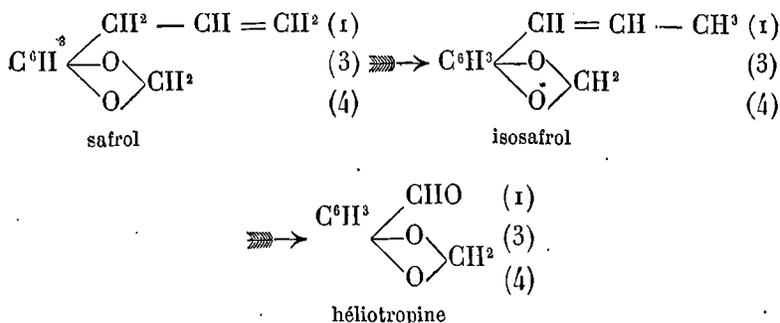
Dans ce traitement, par distillation 11^{kg},200 d'isoeugénol brut ont été régénérés sur 25 kilogrammes employés.

Par l'emploi de 25 kilogrammes d'isoeugénol brut, moins la quantité 11^{kg}, 200 provenant de sa régénération; c'est-à-dire 13^{kg},800 d'isoeugénol brut, 3^{kg},810 de vanilline brute, soit 2^{kg},950 de vanilline purifiée et commerciale ont été obtenus.

Action de l'ozone sur l'isosaflrol. Préparation de l'héliotropine ou pipéronal. — La méthode d'oxydation de l'isoeugénol, qu'ont employée Otto et Verley pour l'obtention de la vanilline, s'applique, d'une façon analogue, à la préparation de l'héliotropine ou pipéronal, qui sert de base aux parfums d'héliotrope, en oxydant le saflrol et l'isosaflrol isomérique.

Il y a avantage à faire l'oxydation de l'isosaflrol et non du saflrol pour préparer industriellement le pipéronal ou l'héliotropine.

Le processus des réactions peut se résumer par les schémas suivants :

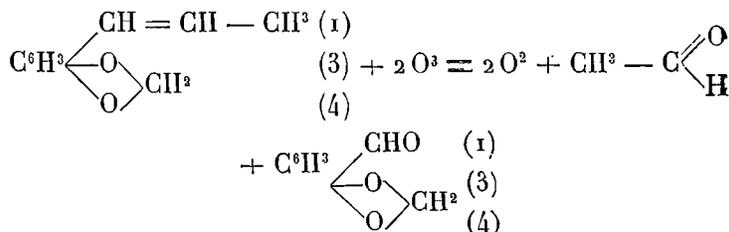


Le saflrol se rencontre dans la nature, dans l'essence de sassafras ou dans l'essence de camphre, mais l'isosaflrol n'existant pas à l'état naturel, on le prépare industriellement par isomérisation du saflrol.

Cet isosaflrol se produit, entre autre, en chauffant au bain-marie le saflrol avec une solution de potasse et de l'alcool, puis, après distillation pour chasser l'alcool, on fait des épuisements à l'éther.

L'isosaflrol, liquide à odeur un peu anisée, dissous dans l'acide acétique, est ensuite soumis à l'action de l'ozone dans un appareil analogue à celui qui a été décrit à propos de la préparation de la vanilline ; il se forme dans ces conditions

de l'héliotropine ou pipéronal ;



Après distillation dans le vide, pour séparer l'acide acétique, le résidu dissous dans l'éther est agité avec une solution de bisulfite de soude, il se forme une combinaison bisulfitique analogue à celle produite avec la vanilline.

En agitant quelques instants, la combinaison d'aldéhyde et de bisulfite se prend en masse qu'on sépare de l'excès d'éther et de bisulfite en la pressant dans de la toile.

Après broyage du résidu et décomposition par de l'acide sulfurique étendu, on obtient le pipéronal qu'on recueille par épuisements successifs à l'éther.

On évapore au besoin au bain-marie la masse, on distille dans le vide, et on fait cristalliser l'héliotropine.

Action de l'ozone sur l'isoestragol ou anéthol. Préparation de l'aubépine ou aldéhyde anisique. — L'aldéhyde anisique ou aubépine, qui ne forme pas à elle seule un parfum complet, entre dans la composition de certains bouquets et du produit commercial connu sous le nom d'aubépine cristallisée qui n'est autre chose que sa combinaison bisulfitique.

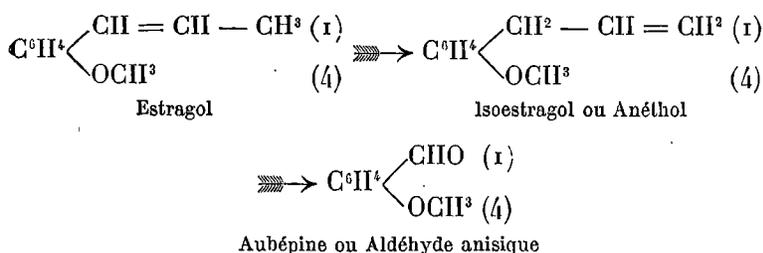
Industriellement, l'aubépine s'obtient par oxydation de l'isoestragol ou anéthol, par une solution d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, ou par de l'acide azotique.

Le procédé d'oxydation de l'isoestragol ou anéthol s'applique encore, d'après la méthode Otto et Verley, pour préparer l'aubépine.

L'estragol, qui s'extrait des essences d'estragon, ou comme le fait M. Charabot par sa méthode intéressante avec le cerfeuil, ne s'obtient pas en général d'une façon économique, on a avantage à prendre son isomère l'isoestragol ou anéthol, qui donne de plus un rendement avantageux en tant que production d'aubépine.

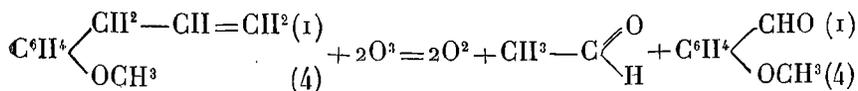
Cet isoestragol ou anéthol se retire avec facilité par refroidissement de l'essence de fenouil ou d'anis de Russie, il suffit ensuite de la compression et de la cristallisation dans l'éther de pétrole pour le purifier.

Le processus des réactions se résume de la façon suivante :



Comme dans la préparation de la vanilline et de l'héliotropine, l'anéthol est dissous dans l'acide acétique, puis soumis à l'action d'un courant d'air ozoné dans l'appareil spécial que nous avons décrit précédemment.

La réaction produite est indiquée par l'équation :



On distille dans le vide la masse, l'acide acétique est éliminé, le résidu est dissous dans l'éther, puis traité par le bisulfite de sodium, comme pour la préparation de la vanilline et de l'héliotropine.

La combinaison bisulfitique d'aldéhyde anisique se dépose sous forme d'une poudre blanche, ayant une odeur rappelant celle de l'aubépine.

On l'essore, puis on la décompose par de l'acide sulfurique étendu qui met l'aldéhyde anisique ou aubépine en liberté, corps liquide, jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther qu'on purifie par épuisements successifs à l'éther.

CHAPITRE XVIII

DE L'OZONE DANS LE VIEILLISSEMENT ET LE DURCISSEMENT DES BOIS

Le séchage du bois ainsi que son durcissement est une question intéressant au plus haut point la sylviculture et l'économie publique, car, de la façon dont leur réalisation est pratiquée dépend la mise en vente plus ou moins rapide du bois pour sa consommation dans la construction et dans les arts.

Entre la production et les besoins de la consommation qui augmente de plus en plus, un état d'équilibre et de régularisation s'impose.

Dans la constitution du bois, il y a essentiellement deux matières à considérer.

1° le ligneux ou substance formée de cellulose, qui s'altère facilement par la grande affinité de son carbone pour l'oxygène, favorisée par la sécheresse et l'humidité.

2° la sève, ou liquide organique, qui garnit les cavités cellulaires, composé d'eau tenant des matières minérales et organiques en solution, constituant après abattage du bois un milieu nutritif et favorable au développement des végétaux cryptogamiques et des vers cause d'altération.

Autrefois le bois était uniquement séché par simple abandon à l'air, mais cette pratique longue demandait de grands espaces de terrain, et de plus entraînait des pertes sensibles,

par les déchets produits, résultant des fentes, des gerçures et altérations diverses.

On a cherché à remédier à cet inconvénient par le séchage artificiel produit rapidement.

Différents procédés ont été proposés : le flottage par l'emploi de l'eau, de la vapeur ou de liquides divers, le séchage à la fumée, la sélénsation rapide des bois par l'électricité et par l'ozone.

Le bois vieillissant et s'améliorant simplement à l'air, l'ozone agent énergétique d'oxydation devait pouvoir produire des effets analogues mais plus rapides.

Des essais effectués tant en Allemagne qu'en France ont montré que l'ozone pouvait rendre de réels services dans le durcissement et le vieillissement des bois destinés aux arts.

En 12 ou 24 heures, la réalisation de la sélénsation rapide du bois pourrait être obtenue.

Le bois ainsi traité est non seulement vieilli mais encore durci, il résiste bien aux variations de température, acquiert une bonne sonorité ainsi qu'une bonne teinte, et prend bien le vernis.

Ces considérations ont fait rechercher cette méthode de traitement des bois par certains fabricants d'instruments de musique.

CHAPITRE XIX

DE L'OZONE EN SÉRICICULTURE

Si le choix de la graine de vers à soie est une opération des plus importantes en sériciculture, les conditions spéciales qui président à l'éducation et à l'incubation, opération qui a pour but de chauffer la graine pour favoriser le développement du jeune ver et le faire éclore, ont aussi un effet considérable sur le rendement en cocons et sur les maladies qui peuvent survenir dans les magnaneries et dont les éducateurs de vers à soie doivent se mettre en garde.

La graine de vers à soie sera exposée dans un appartement bien aéré, sec, situé au Nord, et la température ne dépassera pas 10 degrés centigrades pendant février et mars.

L'éducateur a pour devoir de chercher à obtenir des vers à soie robustes et pleins de vigueur et de ne pas oublier que la graine doit être insensiblement chauffée en élevant régulièrement la température ; de plus, il faut qu'une légère humidité existe pour favoriser le développement et la sortie du ver de l'œuf.

Une parfaite et constante aération avec de l'air, aussi pur que possible, doit être également assurée.

Il est indispensable de tenir les magnaneries avec soin, bien aérées, et de désinfecter les locaux d'élevage pour détruire les germes des maladies des vers à soie susceptibles de se trouver dans l'air ambiant, c'est pourquoi on a recours

à divers antiseptiques. L'ozone dans ce cas peut trouver son application efficace dans les magnaneries. En procédant à l'ozonisation de l'air, Villon a fait des essais et a obtenu des résultats satisfaisants.

Par l'ozonisation de l'air, les vers ont plus de vigueur, ils peuvent alors lutter favorablement contre les maladies et augmenter le rendement en cocons.

En faisant une ozonisation de l'air d'une magnanerie, par le passage de l'air sec dans un ozoneur, de telle façon qu'il renferme 2 milligrammes d'ozone par litre d'air, l'éducation a donné pour 1 gramme de graines (soit 1350 graines) un rendement de 750 cocons.

Tandis que dans l'air ordinaire, sans ozonisation, le rendement n'aurait été que de 570 cocons pour la même quantité de graines.

CHAPITRE XX

DE L'OZONE EN BLANCHISSERIE DÉSINFECTION ET STÉRILISATION DU LINGE ET DES TISSUS

Au cours de cet ouvrage, l'action puissante de l'ozone au point de vue bactéricide a été mise en évidence par une série d'expériences et d'applications diverses.

La question de contamination du linge par les malades atteints de typhoïde, de scarlatine, de variole, de tuberculose, ou autres maladies microbiennes, a fait l'objet de nombreuses recherches et études pour éviter leur propagation.

Jusqu'à présent la vapeur, l'aldéhyde formique et le chloroformol ont été surtout préconisés.

En ce qui concerne la désinfection et la stérilisation du linge, de la literie et d'objets divers par la vapeur, les étuves à désinfecter de MM. Jules et René Le Blanc, ingénieurs-constructeurs, ont permis d'obtenir des résultats particulièrement remarquables.

L'ozone a été appliqué par M. Charvet dans sa blanchisserie modèle, en employant les procédés de la « Compagnie française de l'Ozone » ; cela serait une lacune regrettable si cette application était passée sous silence.

Le Conseil Municipal de Paris, après avis du Comité d'hygiène et par la Préfecture de la Seine, a concédé à Paris la jouissance de l'un de ses pavillons, à condition que toute

l'installation fit retour à la Ville de Paris, au bout de 25 ans, pour ses services municipaux; une licence des procédés employés a été donnée aux établissements hospitaliers.

Le procédé de désinfection et de stérilisation du linge et des tissus est basé sur l'action combinée de l'ozone, de la vapeur d'eau sous pression, et du vide dans des appareils spécialement disposés à cet effet.

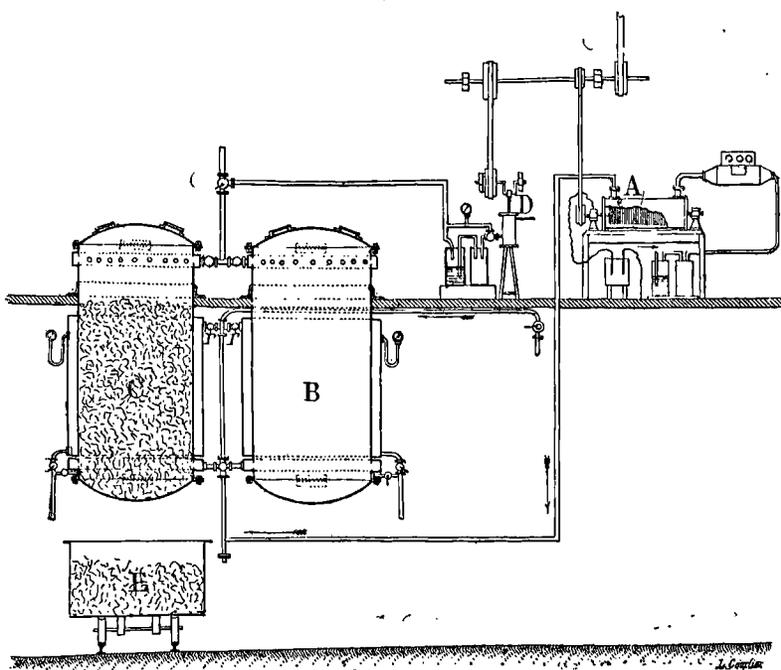


Fig. 152. — Schéma des ozoneurs et des cuves à stériliser de la blanchisserie Charvet.

On constate que si l'on dirige de l'ozone sur des tissus à l'état sec, il n'agit pas ni comme désinfectant, ni comme stérilisant, ce qui confirme du reste ce que l'on connaît de la manière d'agir de l'ozone.

Pour obtenir une action efficace de la part de l'ozone, il est nécessaire d'humidifier les tissus au préalable.

Lorsque le linge est tassé, l'humidification se fait conve-

nablement en employant la vapeur à une pression voisine de 2 kilogrammes, pour empêcher la condensation superficielle.

Par l'usage du vide, on peut obtenir un contact intime des tissus et de l'air ozoné.

L'installation de la blanchisserie Charvet, par l'ozone, comprend : 1° l'ensemble des appareils stérilisateurs, composé de 4 cuves à stériliser, groupées deux par deux.

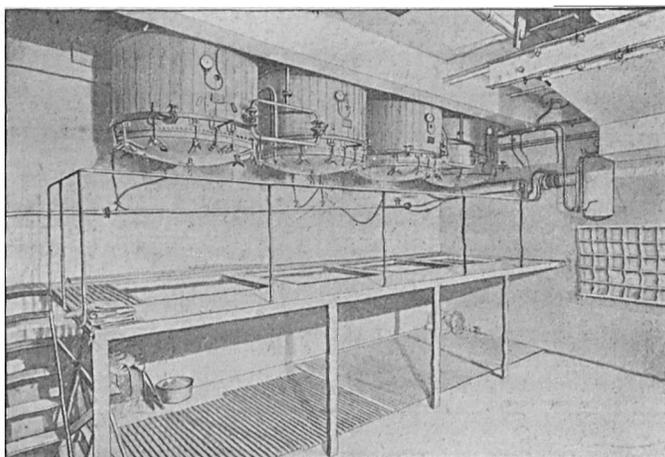


Fig. 153. — Vue en dessous des cuves de stérilisation de la blanchisserie Charvet.

Chaque cuve à stériliser a une capacité de deux mètres cubes environ, et peut recevoir soit de l'air ozoné, soit de la vapeur d'eau à 2 kilogrammes.

Une enveloppe de vapeur peut réchauffer ces cuves.

2° 2 ozoneurs rotatifs à disques de 400 millimètres ;

3° 2 transformateurs ;

4° 1 groupe électrogène à haute fréquence ;

5° 1 pompe à vide débitant 8 à 10 mètres cubes par heure.

Nous représentons (fig. 152) le schéma des ozoneurs et des cuves à stériliser de la blanchisserie Charvet.

Pour blanchir le linge, le désinfecter et le stériliser suivant ce système, on procède de la façon suivante.

Le linge enfermé dans des sacs numérotés est amené à l'usine par les voitures; les sacs sont enlevés et placés dans les cuves à stériliser B et C, en ouvrant leurs couvercles supérieurs.

Aussitôt que les cuves sont pleines, on les ferme hermétiquement, puis on fait arriver un courant de vapeur d'eau à 2 kilogrammes environ pour humidifier le linge.

Le vide est ensuite fait aussi complet que possible, au moyen de la pompe D, et on introduit dans la cuve l'air ozoné fourni par les ozoneurs représentés en A.

Après 25 minutes de contact, la désinfection et la stérilisation sont considérées comme terminées.

On ouvre les cuves par le bas, et elles laissent tomber les sacs de linge dans des wagons L, dans le sous-sol où s'effectue le triage.

Nous représentons (fig. 153) les cuves à stériliser, vue en dessous.

Le linge passe ensuite, après cette opération, dans une série de barboteuses où il est placé en contact avec l'eau de savon chaud, puis il est essoré et séché dans une atmosphère ozonée, ce qui serait susceptible d'augmenter sa blancheur.

CHAPITRE XXI

DE L'OZONE EN PHOTOGRAPHIE

On a cherché à employer l'ozone ou des corps qui en produisent dans les diverses opérations photographiques.

En photographie, on utilise l'action de la lumière émise ou réfléchie par les objets pour obtenir la reproduction de ces objets ainsi que la fixation de l'image produite.

Les procédés photographiques reposent sur un ensemble de réactions photochimiques, comprenant des actions réductrices et oxydantes.

L'image est reçue sur des substances photochimiques impressionnables, telles que le bromure d'argent, qui conservent l'énergie lumineuse par la décomposition partielle mettant de l'argent en liberté.

Cette décomposition étant trop incomplète pour laisser une trace appréciable à l'œil, l'image est latente et l'effet chimique de la réaction se manifeste visible en employant des réactifs appropriés appelés développeurs ou révélateurs qui réduisent le sel d'argent à l'état métallique.

Quant à la fixation de l'image, une fois développée ou obtenue, elle a lieu en présence d'agents fixateurs susceptibles de dissoudre le sel d'argent qui n'a pas été réduit ou impressionné par la lumière.

Le Docteur Andresen est parvenu à utiliser l'eau oxygénée comme révélateur et faiblisseur.

L'eau de pluie d'orage, qui exerce un effet curieux de réduction sur la couche d'un négatif, devrait son action à l'ozone, qui, par son pouvoir oxydant énergétique, transforme la teinte noire bleue de l'argent réduit, en une teinte brune plus claire, correspondant à l'oxyde de brun d'argent.

MM. A. Lumière et ses fils ont appliqué les persulfates à la photographie, en se servant du persulfate d'ammoniaque pour affaiblir les clichés et corriger les effets produits par les développements trop poussés de clichés, ainsi que par les manques de pose.

Nous avons vu, dans le chapitre relatif à la préparation de l'ozone par les produits chimiques, que les persulfates sont très solubles dans l'eau et que leurs solutions aqueuses se décomposent lentement à froid, mais si l'on vient à chauffer ces solutions, il se dégage de l'ozone en abondance.

Les solutions aqueuses de persulfates agissent sur les sels d'argent comme réducteurs.

Si l'on fait un cliché négatif, dur, manquant de pose, et qu'on le développe trop, on remarque qu'en se servant d'affaiblisseurs tels que le mélange de ferricyanure de potassium et d'hyposulfite de soude, l'action se produit à partir de la surface et les faibles impressions, au lieu d'être conservées, sont atténuées.

Avec les persulfates d'ammoniaque, les clichés sont affaiblis, mais l'action se porte sur les parties les plus opaques, tout en conservant les demi-teintes des ombres.

On peut donc, avec le persulfate d'ammoniaque, corriger les effets d'un développement trop poussé et remédier aux clichés manquant de pose.

Dans la pratique, on pousse à fond le développement du cliché, afin d'obtenir le maximum de détails et on baisse le cliché jusqu'à ce qu'on ait le résultat désiré, en le plongeant dans une solution de 4 grammes de persulfate d'ammoniaque dans 100 grammes d'eau.

Cette proportion s'emploie pour une plaque photographique 13×18 , et il faut avoir soin de ne pas augmenter la dose de persulfate d'ammoniaque sans cela on attaquerait la gélatine.

On examine pendant l'opération l'image par transparence et quand le résultat cherché est obtenu, on sort le cliché du bain, puis on le plonge quelques minutes dans une solution de soude pour arrêter l'action du persulfate d'ammoniaque.

Il est à remarquer que ce procédé permet en outre d'éliminer les traces d'hyposulfite qui seraient restées après le lavage, car le persulfate d'ammoniaque transforme l'hyposulfite de soude en tétrathionate, corps qui n'est pas susceptible de se décomposer par les acides en donnant du soufre



En ce qui concerne les plaques photographiques, le Dr Emerson Reynolds constata que les plaques au collodion impressionnées et développées, soumises à l'action de l'ozone, subissent une destruction complète de l'image produite, si bien qu'il est possible de reprendre une autre photographie sur la plaque développée.

Sous l'influence de l'ozone, il y a oxydation des sels réduits par la lumière.

L'image latente qui se trouve sur une plaque photographique au gélatino-bromure d'argent, étant due à un phénomène de photoréduction, serait donc susceptible d'oxydation comme le sont généralement les produits de réduction.

En partant de cette remarque, on peut admettre que l'image latente sera détruite par des agents oxydants tels que : le permanganate de potasse, la bichromate de potasse et l'acide nitrique.

Meldola considère que dans l'oblitération de l'image latente, l'oxygène de l'air ou l'ozone joue un rôle important, et que cette destruction serait due à une réhalogénisation.

Dans les fabriques, si des plaques et des pellicules venaient à se voiler, bien qu'inutilisables, on pourrait les rendre propres à la photographie par un traitement préalable à l'ozone qui les remettrait dans leur état primitif.

En soumettant des plaques sensibles aux rayons solaires, Andréoli a constaté que ces plaques, qui seraient noircies si on les avait placées dans un bain révélateur, ont pu être utilisées au tirage de photographies en leur faisant subir l'action de l'ozone pendant 4 à 5 minutes.

On pourrait donc utiliser comme neuves et bonnes des plaques et pellicules photographiques qui auraient été voilées ou réduites par la lumière dans leur manipulation ou sur lesquelles on aurait par erreur tiré plusieurs photographies si on a soin de les soumettre à une ozonisation préalable.

CHAPITRE XXII

APPLICATIONS DIVERSES DE L'OZONE

En dehors des applications importantes de l'ozone qui ont été traitées dans cet ouvrage dans des chapitres spéciaux, l'ozone peut encore trouver son emploi dans un grand nombre de cas où l'intervention d'un oxydant puissant est nécessaire.

Dans certains cas, l'ozone, l'air ozoné et l'oxygène ozoné pourront être substitués avec avantage à l'oxygène.

L'air liquide soumis à l'action de l'effluve sera susceptible de produire de l'ozone concentré pouvant donner lieu à des applications particulières et intéressantes.

Pour épurer le gaz d'éclairage, on doit chercher à se débarrasser non seulement des produits non condensables, qui, comme l'acide carbonique, diminuent son pouvoir éclairant, mais encore de corps tels que : l'acide sulfhydrique, le sulfhydrate, le carbonate d'ammonium, le sulfure de carbone qui le rendent infect.

Des essais pratiques effectués sur l'épuration du gaz ont montré la grande valeur de l'oxygène comme agent d'épuration, en combinant son action avec celle de la chaux.

Cette méthode procure une extraction et une élimination plus faciles et plus parfaites des matières nuisibles ou gênantes qu'avec le procédé à la chaux et à l'oxyde de fer, et, en outre, une amélioration du pouvoir éclairant ainsi qu'une économie de charbon qui en est la conséquence.

Pour employer l'oxygène, on le mélange au gaz, avec de la chaux en proportion suffisante, avant son arrivée dans l'épuration.

L'ozone, ou plutôt l'air ozoné, qu'on peut obtenir facilement en grandes quantités, doué d'une action énergique, se présente comme devant produire une épuration du gaz d'éclairage plus favorable encore que celle obtenue par l'oxygène, en l'utilisant d'une façon appropriée à cette application.

Dans un autre ordre d'idée, il a été constaté qu'en traitant des tabacs et des cafés par de l'air ozoné, leur arôme et leur finesse étaient exaltés.

En ce qui concerne les grains de café à odeur particulière de pourri, qui se communique par le contact de grains moisissés, on peut enlever cette odeur par l'action de l'ozone, mais malheureusement la teinte du grain faiblit dans les conditions ordinaires opératoires, cependant il paraît possible de remédier à cet inconvénient en tenant compte des principes et observations que nous avons examinés à propos du blanchiment, et en prenant les mesures particulières que comporte la résolution de cette question.

Il convient de citer encore les essais concluants faits sur des cépages qui ont montré le pouvoir destructeur de l'ozone pour le phylloxéra.

Les nombreuses applications où l'ozone est susceptible d'être utilisé ne peuvent être passées toutes en revue, mais l'industriel, l'ingénieur et le chimiste ne manqueront pas de reconnaître, par ses propriétés qui ont été mises en évidence, son emploi possible dans telle ou telle industrie particulière ou en vue de telle opération spéciale. Par la variation de la pratique opératoire, on pourra obtenir des effets divers suivant l'usage auquel on le destine, en le faisant agir, soit directement, soit indirectement, par l'intermédiaire de véhicules appropriés ou de conditions physiques ou chimiques spéciales.

QUATRIÈME PARTIE

—

ANALYSE

L'ozone peut être dosé par des méthodes chimiques ou physiques.

Chimiquement, en se servant de certains réactifs dits ozonoscopiques ou ozonométriques, ou de papiers imprégnés de ces réactifs, on peut déceler la présence de l'ozone par l'observation des colorations obtenues et déterminer quantitativement ce gaz par l'établissement d'échelles de colorations appropriées à ces papiers réactifs.

Ces papiers réactifs donnent des colorations variables suivant les substances chimiques dont ils sont imprégnés.

Des papiers à base d'iodure de potassium, diversement et spécialement fabriqués, ont été préconisés par Schœnbein, Houzeau et Van Bastelaer.

Outre l'iodure de potassium, des papiers trempés dans des solutions de sels métalliques, tels que le sulfate de manganèse et le protoxyde de thallium, sont aussi influencés par l'ozone, et les colorations obtenues permettent de déterminer qualitativement et quantitativement ce gaz.

Des réactifs organiques et au métaphénylène diamine et aux dérivés méthylés du paraphénylène diamine sont également employés pour la recherche de l'ozone.

Des appareils spéciaux ont été construits pour enregistrer automatiquement, d'une façon continue, la teneur en ozone d'un milieu ozoné, à l'aide de papiers ozonométriques.

A ces méthodes de dosage de l'ozone par les papiers réactifs, qui autrefois étaient uniquement employées, on préfère généralement les méthodes chimiques volumétriques qui donnent des résultats plus précis et plus faciles à constater.

Ces méthodes chimiques volumétriques reposent sur les transformations moléculaires qui s'effectuent avec certains réactifs par l'action de l'ozone et qui permettent de déterminer par le calcul la proportion de ce gaz contenu dans le milieu à analyser.

L'acide arsénieux, l'arsénite de potasse et l'iodure de potassium ont donné lieu à ces procédés de dosage qui, employés de différentes manières et combinés avec certaines substances, ont fourni diverses méthodes que nous examinerons en leur donnant le développement qu'elles comportent.

En dehors des procédés chimiques de dosage de l'ozone, les observations physiques ont permis d'établir des méthodes spéciales assez précises et simples pour être employées dans la pratique.

Dans les méthodes physiques de dosage de l'ozone se rangent : le procédé baroscopique reposant sur les variations de densité des mélanges gazeux, les méthodes volumétriques qui reposent sur les variations de volume du gaz avec la température suivant la teneur du mélange, et le procédé optique par colorimétrie indiquant les teneurs en ozone par l'appréciation des teintes de la masse gazeuse observée, soumise à l'analyse.

CHAPITRE PREMIER

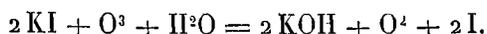
RECHERCHE DE L'OZONE PAR LES RÉACTIFS ET LES PAPIERS RÉACTIFS

§ I. — PAPIERS RÉACTIFS A L'IODURE DE POTASSIUM

Papier ozonométrique Schœnbein. -- Le papier ozonométrique Schœnbein est un papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium.

Sous l'influence de l'ozone, l'iode de l'iodure de potassium est mis en liberté et se combine à l'amidon pour donner une coloration bleue d'autant plus intense et qui se produit d'autant plus rapidement que l'ozone se trouve en plus grande quantité.

L'action décomposante de l'ozone sur l'iodure de potassium se traduit par l'équation chimique.



Pour préparer le papier ozonométrique Schœnbein, on prend du papier Berzélius, espèce de papier à filtre spécial, puis, après l'avoir enduit d'empois d'amidon, préparé avec 100 grammes d'eau et 10 grammes d'amidon, auquel on ajoute et mélange intimement 1 gramme d'iodure de potassium, on le découpe sous forme de bandelettes.

Ces bandelettes de papier Schœnbein sont conservées ensuite à l'abri de l'air et de l'humidité.

Pour s'en servir, on suspend généralement pendant douze heures le papier ozonométrique au-dessus d'une assiette creuse, renversée horizontalement, afin de le soustraire aux radiations solaires et à la pluie qui fausseraient les résultats.

Les teintes obtenues sont ensuite comparées avec celles d'une échelle de coloration établie spécialement, d'où l'on déduit la proportion d'ozone correspondante.

Schoenbein a construit son échelle de graduation avec 11 bandelettes de papier superposées et numérotées de 0 à 10 ; le numéro 0 correspond à la bandelette blanche, le numéro 10 correspond à celle qui est la plus colorée ou bleu d'indigo.

Entre les numéros 10 et 0 sont comprises des bandelettes de moins en moins colorées.

Cependant, on doit considérer que les ozonomètres ne sont pas identiques, les échelles colorimétriques sont arbitraires, et l'appréciation des teintes est variable suivant l'observateur.

Les teintes du papier Schoenbein ne sont pas semblables à celles adoptées dans la construction de la gamme chromatique, sauf cependant pour les dernières nuances qui se rapprochent du noir.

Ce défaut s'explique, car Schoenbein a pris la teinte bleue la plus foncée, la teinte n° 10, qu'il a dégradée jusqu'au blanc ou 0.

Or, dans la pratique, on constate que la base de la coloration du papier impressionné est le violet, et que les différentes impressions sont toujours des violets particuliers.

Dans ces conditions, de Bérigny a construit une échelle ressemblant beaucoup aux gammes chromatiques de Chevreul, elle comprend 21 tons différents : le numéro 0 est blanc, le n° 1 est blanc additionné d'un dixième de violet, le n° 2 de deux dixièmes et ainsi de suite jusqu'au n° 11 qui est la couleur pure.

En outre, le n^o 12 se compose de la couleur pure, additionnée d'un dixième de noir, le n^o 13 de deux dixièmes, et ainsi de suite jusqu'au n^o 21 formé de dix dixièmes de noir ou noir pur.

La teinte violet pur dont on se sert, qui se rapproche le plus de la teinte moyenne du papier ozoné impressionné, correspond au troisième bleu violet du cercle chromatique de Chevreul à $\frac{3}{10}$ de noir.

L'emploi du papier Schœnbein présente de nombreux inconvénients et causes d'erreur ; tout d'abord, la coloration varie naturellement suivant le temps d'exposition, la température, l'état hygrométrique de l'air, la direction et la vitesse du vent qui mettent une quantité d'air plus ou moins grande au contact du réactif.

Pour soustraire le papier Schœnbein aux mouvements atmosphériques et éviter l'évaporation de l'iode de l'iodure d'amidon déjà formé, Wolffhügel place le papier dans un tube de verre noirci et fait passer l'air renfermant l'ozone à raison de 50 litres par heure, au moyen d'un aspirateur fonctionnant pendant 4 heures ; l'opération est conduite en disposant les appareils à l'ombre. Aux causes physiques d'erreur examinées, il convient d'ajouter certaines actions d'ordre chimique qui contribuent à troubler les résultats.

L'ozone n'étant pas le seul corps capable de mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium, et par suite, de donner une coloration bleue d'iodure d'amidon, par sa combinaison avec l'amidon du papier amidonné, le papier Schœnbein ne peut donc servir à la qualification certaine de l'ozone.

Le fluor, le brome et le chlore déplacent l'iode par substitution, tous les oxydants en général et en particulier, l'eau oxygénée et les composés nitreux agissent sur l'iodure de potassium en déplaçant l'iode par oxydation.

Enfin, certain corps comme l'acide acétique cristallisable

agit par sa vapeur en présence de l'air, en bleuisant le papier ioduro-amidonné, en formant un acétate alcalin.

Papier Van Bastelaer. — Pour préparer le papier Van Bastelaer, on prend du papier à filtrer qu'on trempe dans une solution chaude obtenue de la façon suivante :

On fait bouillir trois quarts d'heure 10 grammes de tapioca avec 400 grammes d'eau distillée, puis on ajoute rapidement 1 gramme d'iodure de potassium pur et on mélange bien le tout.

Le papier imprégné du réactif est ensuite passé entre deux raclettes sans pression, simplement pour enlever l'excès d'empois, on fait sécher le papier ainsi préparé à une douce chaleur et à l'ombre, puis on le conserve à l'abri de l'air et de la lumière.

Comme le papier ioduro-amidonné de Schœnbein, ce papier bleuit sous l'action de l'ozone.

Pour évaluer les proportions d'ozone, Van Bastelaer, compare les teintes obtenues par son papier avec celles d'une gamme chromatique.

Cette gamme est composée de teintes allant du violet noir au blanc, divisées par des coloristes expérimentés et reproduisant celles obtenues avec son papier.

Papier Houzeau. — Le principe sur lequel le papier ozonométrique Houzeau a été établi, repose sur ce que l'iodure de potassium neutre en solution dans l'eau devient alcalin sous l'influence de l'ozone, par suite de la formation de potasse par oxydation du potassium.

Dans ces conditions, toutes les fois qu'un gaz odorant ni alcalin ni acide possédera la propriété de rendre alcaline une solution faible d'iodure de potassium neutre, ce gaz contiendra de l'ozone.

Dans la préparation de ce papier, on commence par s'as-

surer que l'iodure de potassium est bien neutre, car, généralement, il est alcalin.

Pour faire cette vérification, on prend $\frac{1}{2}$ gramme d'iodure de potassium qu'on dissout dans 1 gramme d'eau; la dissolution ainsi obtenue ne doit ni rougir ni bleuir un papier de tournesol sensible.

Si l'iodure de potassium était alcalin, on saturerait cette alcalinité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu de 200 fois son volume d'eau. Au commencement de cette saturation, il se précipite un peu d'iode qu'on élimine facilement en évaporant la masse à siccité à une douce chaleur. On fait ensuite une solution contenant 1 gramme d'iodure de potassium neutre pour 1 000 grammes d'eau distillée, puis on imprègne un papier de tournesol coloré en rouge vineux par un acide faible, dans la moitié de sa longueur, par la solution d'iodure de potassium précédente.

Le chlore, le brome, l'iode et les essences ne bleuissent pas le papier Houzeau.

Avec ce papier, la partie qui n'est pas imprégnée d'iodure de potassium et qui est simplement du papier rouge de tournesol sert de témoin.

Si l'ammoniaque produit sa réaction, le papier Houzeau bleuit dans la partie qui sert de témoin, si au contraire les acides nitreux libres agissent, le papier rougit alors franchement dans cette partie.

Les causes d'erreur sont moins grandes avec le papier Houzeau qu'avec le papier Schœnbein, mais il est moins sensible que ce dernier.

On doit noter que, sous l'influence de l'air et de l'humidité, l'acide carbonique produit une décomposition de l'iodure de potassium sans que le témoin soit altéré.

L'eau oxygénée sous forme de vapeur met l'iode en liberté et détermine la formation de potasse caustique.

De même qu'avec le papier Houzeau, on peut, avec une

solution préparée convenablement et un manuel opératoire approprié, déceler la présence de l'ozone.

On prend, dans ce cas, deux tubes à essai de 15 à 20 centimètres cubes reliés par un tube abducteur à double courbure.

Dans le premier tube à essai destiné à recevoir le gaz à examiner, on introduit 3 centimètres cubes d'eau pure qu'on colore par quelques gouttes de tournesol rouge vineux stable.

Dans le second tube à essai, on introduit 3 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium neutre à 1 % d'iodure pour 100 d'eau, et on colore le liquide par quelques gouttes de la même teinture de tournesol rouge vineux stable.

Si le gaz examiné renferme de l'ozone, la coloration du liquide témoin du premier tube ne varie pas, ou peu, tandis que le liquide ioduré du deuxième tube passe au brun violacé, puis au vert bleu caractéristique.

Si le tournesol non ioduré du premier tube témoin passe au rouge vineux ou rouge pelure d'oignon, c'est qu'il y a un principe dans l'air qui agit, l'ozone dans ce cas ne sera pas décelable dans le deuxième tube avec le tournesol ioduré, car il y aura saturation de la potasse mise en liberté par le principe acide de l'air qui ne pourra pas, dans ces conditions, bleuir le tournesol ioduré.

Par les observations du tournesol du tube témoin, on sera donc averti de la présence d'un acide dans l'air, et qu'il faudra lui faire subir une purification préalable pour déceler l'ozone qu'il pourrait contenir.

Dans le cas d'un alcali, le liquide du tube témoin bleuirait.

Il est donc indispensable, dans la recherche de l'ozone, dans un gaz qui ne paraîtrait même pas acide ou alcalin avec les réactifs colorés, de faire toujours précéder les deux tubes à essai d'un appareil purificateur dans lequel le gaz sera envoyé au préalable.

Ce système se compose de deux tubes semblables aux précédents et communiquant avec ces derniers.

Le premier tube du système purificateur est rempli à moitié d'eau, fortement acidifiée par de l'acide sulfurique, et dans le second tube, on place une quantité semblable de soude ou de potasse assez concentrée.

§ II. — PAPIERS RÉACTIFS ET RÉACTIFS AUX SELS MÉTALLIQUES DIVERS

Papier d'argent. — L'argent ou le papier d'argent possède la propriété de noircir sous l'influence de l'ozone.

Cependant l'hydrogène sulfuré peut amener des causes d'erreur ; en effet, comme l'ozone, il noircit l'argent, mais le composé formé est du sulfure d'argent.

Il est facile de constater qu'on se trouve en présence d'hydrogène sulfuré, car l'eau oxygénée transforme rapidement le sulfure d'argent noir en sulfate d'argent blanc.

Papier au sulfate de manganèse. — Le papier au sulfate de manganèse a été proposé pour déceler la présence de l'ozone ; sous l'influence de ce gaz il y a formation d'oxyde manganique Mn^2O^3 .

Pour préparer du papier au sulfate de manganèse, il suffit d'imprégner du papier Berzélius avec une solution de ce sel métallique.

Le papier au sulfate de manganèse ne brunit pas seulement sous l'action de l'ozone, de faibles quantités de carbonate d'ammoniaque peuvent aussi produire ce virage, ce qui entraîne des causes d'erreur ; aussi, est-il donc nécessaire de

vérifier au préalable que le gaz à examiner ne renferme pas de carbonate d'ammoniaque.

Papier réactif au protoxyde de thallium. — En trempant des bandelettes de papier Berzélius dans une solution de protoxyde de thallium, ces bandelettes ainsi préparées brunissent sous l'action de l'ozone, car ce gaz transforme le protoxyde de thallium TlO en peroxyde de thallium TlO^2 de couleur brune.

L'oxygène ordinaire est sans action sur le protoxyde de thallium TlO , et par conséquent sur le papier qui en est imprégné, quant à l'acide hypoazotique, ce corps ne le brunît pas non plus, car le protoxyde thallium TlO est simplement transformé en nitrite ou nitrate de thallium incolore. Au contraire, l'hydrogène sulfuré fait brunir le papier au thallium en formant du sulfure de thallium, mais il est à remarquer qu'on peut s'assurer de la présence de l'hydrogène sulfuré en constatant que du papier à l'acétate de plomb brunît ou plutôt noircit lorsque le gaz à analyser renferme de l'hydrogène sulfuré en produisant du sulfure de plomb.

Avec le sulfure de plomb noir, on obtient en outre une transformation en sulfate de plomb blanc par l'action de l'ozone ou de l'eau oxygénée.

On peut s'assurer encore, si le papier au protoxyde de thallium brunît dans les recherches analytiques, que ce brunissement est bien dû à la formation du peroxyde de thallium Tl^2O^3 par l'ozone, et non pas à du sulfure de thallium.

En effet, l'oxyde brun de thallium Tl^2O^3 a la propriété de bleuir rapidement dans la teinture de gaïac et de se décolorer dans l'eau oxygénée en dégageant de l'oxygène et reformant du protoxyde de thallium TlO incolore.

Sous l'influence du brome ou du chlore, le papier au protoxyde de thallium est susceptible de brunir.

Ce qui diminue la sensibilité du papier au protoxyde de

thallium dans les recherches de l'ozone atmosphérique, c'est la présence de l'acide carbonique, qui, en transformant le protoxyde de thallium en carbonate de thallium, retarde la production du peroxyde de thallium Tl^2O^3 brun.

L'humidité de l'air n'a qu'une faible influence sur le papier au protoxyde de thallium, mais celui-ci est moins sensible que le papier ioduro-amidoné de Schœnbein.

§ III. — PAPIERS RÉACTIFS ET RÉACTIFS ORGANIQUES

Papiers réactifs et réactifs au métaphénylène diamine et aux dérivés méthylés du paraphénylène diamine. — L'ozone ayant la propriété de donner à froid une couleur brune avec une dissolution alcoolique de métaphénylène diamine, tandis que l'eau oxygénée produit une teinte bleue intense très distincte avec ce réactif, M. Cazeneuve a proposé le premier corps pour décèler la présence de l'ozone.

On peut préparer des papiers au métaphylène diamine par simple immersion dans une dissolution alcoolique de ce corps.

Le réactif au métaphénylène diamine se prépare en faisant une solution à 1 % de chlorhydrate de métaphénylène diamine dans l'alcool à 93°, et en ajoutant à cette solution 10 gouttes d'ammoniaque.

Les dérivés diméthylés, tétraméthylés de la paraphénylène diamine peuvent aussi être employés comme réactifs de l'ozone.

En faisant une solution neutre ou acétique du dérivé tétraméthylé de la paraphénylène diamine qui est le plus sensible des dérivés méthylés, on obtient une coloration bleu violet très intense par une oxydation faible, et une coloration

virant au pourpre, puis au rouge, et disparaissant finalement par une oxydation plus grande.

Le réactif au métaphénylène diamine permet de montrer l'analogie qui existe entre l'oxygène actif des noirs à décolorer : noir animal, noir de résine, noir minéral (provenant de la calcination des schistes en vase clos), du noir de platine et celui du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée, qui tous donnent une coloration bleue.

Avec ce réactif, on peut encore montrer les caractères particuliers et distincts de l'ozone qui donne une coloration brune.

On sait du reste que l'ozone est décomposé par les différents corps cités, ce qui démontre que l'ozone O^3 renferme un atome d'oxygène dans un état dynamique différent de celui du peroxyde d'hydrogène et de l'oxygène des noirs.

Le métaphénylène diamine permet de donner ces différences, mais les paraphénylènes diamines méthylés de Wurster ne les perçoivent pas.

§ IV. — APPAREILS DE DOSAGE POUR PAPIERS RÉACTIFS

Pour évaluer les proportions d'ozone contenues dans un milieu gazeux déterminé, tel que l'air, au moyen des papiers réactifs, on peut se servir d'appareils automatiques qui donnent d'une façon continue les observations faites pendant un certain temps.

Nous décrirons deux types principaux d'appareils réalisant ces conditions et pouvant servir de base à la construction d'un grand nombre de systèmes.

Appareil ozonographe Poëy. — L'appareil de Poëy se compose d'un ozonographe proprement dit et d'un actino-

graphe destiné à enregistrer de demi-heure en demi-heure l'ozone atmosphérique et à connaître en même temps l'action chimique de la lumière.

Un axe horizontal porte à son extrémité postérieure un colimaçon excentrique à deux dents faisant partie d'un mouvement d'horlogerie, et mû par un pendule.

Au contact de cet excentrique se trouve une vis de butée fixée à une bielle ou bras de levier mobile qui se termine par un cliquet et porte à sa base un ressort antagoniste pour le maintenir tendu.

Le pendule est fixé sur une boîte de 3¼ centimètres de hauteur et de 27 centimètres de largeur, supportée par 4 colonnes de 23 centimètres.

Le cliquet du bras de levier s'engrène sur un rochet de 24 dents porté par un axe vertical, placé dans un second compartiment vers la face opposée de la boîte.

Deux cylindres, de 33 centimètres et demi de circonférence, sont supportés par cet axe, l'un inférieur, appartenant à l'ozonographe, ayant 5 centimètres de haut, l'autre supérieur, ayant 13 centimètres de hauteur, dépend de l'actinographe.

Le fonctionnement de l'appareil peut s'expliquer de la manière suivante :

L'axe horizontal du pendule fait une révolution par heure, l'excentrique écarte doucement à gauche le levier et provoque la tension du ressort antagoniste pendant une demi-heure.

Au bout de ce laps de temps, la vis de butée du levier échappe, et la tête du colimaçon tombant de ce fait dans le vide, entraîne le cliquet posé à son extrémité qui fait sauter une dent du rochet de l'axe vertical.

Par un mouvement brusque, les deux cylindres se déplacent de $\frac{1}{24}$ de leur circonférence.

Pour enregistrer les variations de la teneur en ozone, on

enroule le cylindre inférieur de papier ozonoscopique et on obtient pendant 24 heures consécutives, de demi-heure en demi-heure, une série de bandes verticalement impressionnées correspondantes à $\frac{1}{24}$ de la circonférence.

Afin d'obtenir chaque fois que la $\frac{1}{24}$ partie de la circonférence, formée par le papier ozonoscopique, soit seulement impressionnée par l'ozone, le cylindre est enfermé dans un autre cylindre métallique mobile ayant une ouverture égale au $\frac{1}{24}$ de cette circonférence, et il en est de même pour le couvercle de la boîte.

Afin d'éviter toute entrée d'air à l'intérieur des deux cylindres, une bande de gros papier garnit les rebords du cylindre métallique et appuie légèrement sur le papier ozonoscopique.

Le courant d'air s'établit par une ouverture ménagée dans la planche inférieure de l'appareil ; dans l'intérieur se trouve un écran métallique formant cheminée allant de l'ouverture inférieure jusqu'au niveau du cylindre, ce qui oblige ainsi l'air à lécher le papier ozonoscopique du cylindre et à s'échapper par les ouvertures supérieures.

En même temps, on obtient une série d'impressions par l'action chimique de la lumière ambiante sur le cylindre supérieur de l'actinographe qu'on recouvre d'une bande de papier spécial. Ce papier sensible qui recouvre l'actinographe est préparé au chlorure d'ammonium et à l'azotate d'argent, si on ajoute 1 à 2 gouttes d'acide azotique par 100 centimètres cubes de solution d'azotate d'argent, l'action du réactif est ralentie, la réduction de l'argent se fait mieux, et le papier ne se tache pas sous l'influence de l'électricité atmosphérique et de l'humidité.

Dans l'appareil automatique, le mécanisme se trouve être commun à l'ozonographe et à l'actinographe.

Appareil chrozonomètre de Bérigny. — Si, au lieu de comparer les teintes obtenues, par l'exposition du papier ozonoscopique, pendant 12 heures à l'air ozoné, à une gamme de teintes définies, et de déduire par comparaison des teintes la proportion d'ozone, on mesure le laps de temps d'exposition qu'il est nécessaire pour que le papier prenne une couleur fixe et déterminée, on aura ainsi une méthode d'évaluation des proportions d'ozone.

Dans ce cas, une seule couleur type suffit.

Si, par exemple, on prend le ton 4^e du 1^{er} violet des cercles types des Gobelins, et qu'il faille dans une observation une heure pour obtenir ce ton de couleur, puis, dans une autre observation, deux heures pour obtenir ce même ton, c'est que la proportion d'ozone sera moitié moindre que dans la première observation. Autrement dit, les quantités d'ozone seront inversement proportionnelles aux durées d'exposition du réactif.

Comme type de teinte, on peut prendre aussi un ton obtenu sous l'influence d'une quantité d'ozone qu'on aura déterminée par une méthode de dosage.

Pour mesurer le laps de temps nécessaire pour obtenir la coloration type avec le papier ozonoscopique en exposition, on dispose, sur l'un des mobiles d'une petite pendule portative, deux petits rouleaux de laminoir destinés à faire avancer, avec une vitesse uniforme déterminée, une bande de papier ozonoscopique, et à la faire sortir de la boîte qui renferme le mécanisme.

Si l'on suppose que la bande de papier marche avec une vitesse de 1 centimètre par heure, au bout de douze heures, douze centimètres seront sortis, et chaque centimètre aura été impressionné successivement pendant 12, 11, 10, 9 3, 2, 1 heures.

Il suffira de chercher dans ces différentes teintes quelle est celle qui correspond à la teinte type déterminée pour avoir

la durée d'exposition, et par suite, connaître la proportion d'ozone.

Les premières observations faites avec cet appareil ont été obtenues à l'aide du papier ozonoscopique James, de Sedan ; après chaque observation, il suffit de plonger le papier impressionné dans l'eau distillée.

Bien entendu, les différents papiers ozonoscopiques peuvent être utilisés dans l'appareil chrozonomètre.



CHAPITRE II

DOSAGE DE L'OZONE PAR LES MÉTHODES CHIMIQUES VOLUMÉTRIQUES

§ I. — DOSAGE DE L'OZONE PAR L'ACIDE ARSÉNIEUX

Cette méthode de dosage de l'ozone par l'acide arsénieux, qui a été proposée par Thénard, repose sur la propriété que possède l'acide arsénieux de se transformer en acide arsénique sous l'action oxydante de l'ozone ou du permanganate de potasse.

Si un excès de solution titrée d'acide arsénieux se trouve en contact avec de l'ozone, une partie de cet acide est oxydée, passe à l'état d'acide arsénique correspondant à la proportion d'ozone contenue dans le gaz à analyser.

En évaluant la quantité d'acide arsénieux restant, on déduit le poids de cet acide qui a été transformé en acide arsénique sous l'influence de l'ozone, et par suite, le poids de l'ozone.

Pour doser la quantité d'acide arsénieux en excès ou restant, on se sert d'une solution titrée de permanganate de potasse qui oxyde l'acide arsénieux en le faisant passer à l'état d'acide arsénique, le permanganate de potasse se décolore et ne conserve sa coloration rouge qu'au moment où la quantité de solution titrée de permanganate de potasse

versée est suffisante pour effectuer la transformation complète de tout l'acide arsénieux en acide arsénique.

Par le nombre de centimètres cubes de solution titrée de permanganate de potasse versé, on connaît le poids d'acide arsénieux en excès, et par suite, celui oxydé par l'ozone et transformé en acide arsénique d'où l'on déduit la proportion d'ozone.

Manuel opératoire. — Dans un flacon jaugé de 300 centimètres cubes, par exemple, on recueille l'oxygène ozoné, et on introduit aussitôt, en évitant les pertes, 10, 12, 15 centimètres cubes d'une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux, suivant la richesse supposée du gaz examiné en ozone. Cette liqueur d'acide arsénieux se prépare suivant la méthode de Gay-Lussac, et renferme une dose d'acide arsénieux correspondant à 1 milligramme d'oxygène par centimètre cube pour se transformer en acide arsénique.

On agite fortement le flacon, pour faciliter la réaction, à trois ou quatre reprises différentes, avec repos de 5 à 10 minutes, puis on ajoute 30 centimètres cubes d'acide sulfurique au centième.

Pour faire le titrage, on verse goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, de la solution titrée de permanganate de potasse jusqu'à ce que la teinte rouge devienne persistante.

En lisant sur la burette le nombre de centimètres cubes versés, on obtient la quantité d'acide arsénieux oxydé.

La liqueur titrée de permanganate de potasse est telle qu'un centimètre cube fournisse 2 milligrammes d'oxygène disponible.

Pour faciliter les dosages, on peut préparer une solution titrée de permanganate de potasse, de telle façon qu'elle se sature volume à volume avec la liqueur arsénieuse; 1 centimètre cube de solution de permanganate de potasse correspondra alors à 1 centimètre cube de liqueur arsénieuse.

Si P est le nombre total de centimètres cubes de liqueur arsénieuse introduite dans le flacon contenant l'air ozoné, et p le nombre de centimètres cubes de solution titrée de permanganate de potasse, le nombre de centimètres cubes de solution titrée d'acide arsénieux qui aura été oxydé par l'ozone sera représenté par

$$x = P - p,$$

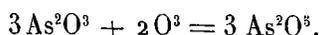
d'où l'on déduira le poids d'ozone.

Il est à remarquer qu'avec cette méthode de dosage, on éprouve certaines difficultés à produire l'absorption de l'ozone par l'acide arsénieux, ce qui est un inconvénient regrettable.

§ II. — DOSAGE DE L'OZONE PAR L'ARSÉNITE DE POTASSE

Cette méthode repose sur la propriété que possède l'ozone de transformer l'arsénite de potasse en arséniate de potasse sous l'action oxydante de ce corps.

Si l'on considère l'action de l'ozone sur l'anhydre arsénieux il se forme de l'anhydride arsénique d'après la réaction suivante :



On voit donc que l'on peut déterminer la quantité d'anhydre arsénieux transformé en anhydride arsénique, et que l'on pourra déduire la proportion d'ozone qui se trouvait dans le gaz analysé.

Il y aura simplement à faire le calcul des poids moléculaires pour traduire les résultats fournis par l'expérience dans la méthode décrite précédemment.

De même l'établissement de l'équation relative à la transformation de l'arsénite de potasse en arséniate de potasse

fournirait les nombres nécessaires au calcul des résultats obtenus avec la méthode actuelle.

Il suffit donc d'établir une liqueur titrée d'arsénite de potasse à $\frac{n}{1000}$ et de doser la quantité d'arsénite, qui, sous l'action de l'ozone, a été transformée en arséniate de potasse, en se servant d'une liqueur titrée d'iode à $\frac{n}{1000}$.

La liqueur d'arsénite de potassium est établie de telle façon qu'un centimètre cube exige 8 millièmes de milligramme d'oxygène pur pour se transformer en arséniate de potasse.

Chaque jour, il est nécessaire de vérifier cette solution qui s'altère facilement par son état de dilution, afin de retenir facilement l'ozone de l'air; M. Albert Lévy additionne la liqueur d'iodure de potassium, corps qui n'intervient dans le dosage que comme intermédiaire.

Préparation de la liqueur d'arsénite de potasse. —

Dans un ballon, on introduit 4^{sr},95 d'acide arsénieux pesés exactement, 10 grammes de bicarbonate de potasse et 200 centimètres cubes d'eau distillée.

Après avoir laissé digérer, on décante dans un ballon d'un litre le liquide qui surnage, et on ajoute au résidu du bicarbonate de potasse afin de dissoudre complètement l'acide arsénieux, puis on verse le liquide ainsi obtenu, sans en perdre, dans le ballon d'un litre.

Le premier ballon est lavé à l'eau distillée, et les eaux de lavage sont recueillies précieusement et ajoutées au reste du liquide avec 25 grammes de bicarbonate de potasse, puis on complète le litre par addition d'eau distillée, et après agitation, pour bien assurer l'homogénéité du mélange, la liqueur obtenue est prête à être employée.

Cette liqueur est appelée $\frac{N}{20}$ parce que 4^{sr},95 est le $\frac{1}{20}$ de l'équivalent de l'acide arsénieux.

Avec cette liqueur, on prépare une liqueur au dixième, en

mettant 10 centimètres cubes de la première à $\frac{N}{20}$ dans un ballon jaugé à 100 centimètres cubes, puis on ajoute 2 grammes d'iodure de potassium pur, et on complète les 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

Préparation de la liqueur d'iode titrée. — On dissout à froid et dans un flacon bien bouché, afin que les vapeurs d'iode formées se dissolvent, 12^{gr},7 d'iode cristallisé pur et 18 grammes d'iodure de potassium pur dans 1000 centimètres cubes d'eau.

La liqueur ainsi obtenue est une liqueur $\frac{N'}{10}$.

On prend 100 centimètres cubes de cette liqueur $\frac{N'}{10}$, et on ajoute 900 centimètres cubes d'eau distillée, pour faire un litre; la liqueur nouvelle obtenue est $\frac{N'}{100}$.

Enfin, en prenant 100 centimètres cubes de cette dernière liqueur $\frac{N'}{100}$ on complète à 1000 centimètres cubes, et on obtient ainsi la liqueur $\frac{N'}{1000}$.

Préparation de l'empois d'amidon. — On porte à l'ébullition 300 centimètres cubes d'eau avec 3 grammes d'amidon, et on ajoute autant de chlorure de sodium qu'il peut s'en dissoudre.

Après filtration, on ajoute un excès de chlorure de sodium, et l'empois, ainsi préparé, est prêt à être employé et se conserve très bien sans altération pendant une année.

Titration de la liqueur d'iode. — On dissout 100 milligrammes d'hyposulfite de soude desséché dans de l'eau distillée, de façon à obtenir exactement 100 centimètres cubes; on a ainsi la liqueur titrée d'hyposulfite de soude.

Pour connaître à quel volume V de la dissolution $\frac{N'}{1000}$ correspondent par saturation ces 100 centimètres cubes de

liqueur titrée d'hyposulfite de soude, on prend 5 centimètres cubes de cette solution d'hyposulfite qu'on place dans un vase en verre, et on y ajoute 1 centimètre cube d'empois d'amidon. Après avoir rempli une burette graduée avec la solution d'iode à $\frac{N'}{1000}$, on la verse goutte à goutte dans l'hyposulfite de soude amidonné jusqu'à ce que la masse liquide conserve une couleur bleue persistante par agitation.

Dans ce cas, on est au terme de la réaction, il suffit ensuite de noter le nombre de centimètres cubes de solution d'iode $\frac{N'}{1000}$ versée pour obtenir le résultat cherché.

Calcul. — En considérant les réactions chimiques, on peut calculer et remarquer que 24^{gr},8 d'hyposulfite de soude prennent 0^{mgr},8 d'oxygène.

Étant donnée cette correspondance, si, par exemple, on admet que 10 centimètres cubes de la solution titrée d'hyposulfite de soude exigent 78^{cc},6 de liqueur d'iode à $\frac{N'}{1000}$ pour obtenir la coloration bleue persistante cherchée, 100 centimètres cubes de la solution d'hyposulfite de soude exigeraient alors 786 centimètres cubes d'iode.

Donc 1 centimètre cube de la liqueur d'iode $\frac{N'}{1000}$ correspond à $\frac{0^{\text{mgr}},8 \times 100}{24^{\text{gr}},8 \times 786} = 0^{\text{mgr}},0041$ d'oxygène.

Ce nombre sera le titre T de la liqueur d'iode $\frac{N'}{1000}$, et la valeur de ce nombre ou titre T sera introduit dans la formule

$$(\dot{V} - V) \times T \times 3.$$

Manuel opératoire. — Un barboteur est mû par une pompe débitant de 80 litres d'eau à 240 litres par heure, et l'on introduit dans ce barboteur 20 centimètres cubes de la solution titrée d'arsénite de potasse et 1 centimètre cube d'iodure de potassium à $\frac{3}{100}$.

Le barboteur est bouché et porte un tube de platine d'ar-

rivée d'air qui plonge dans la solution d'arsénite de potasse.

Après passage du volume déterminé d'air, on enlève le bouchon qui porte le tube en platine du barboteur, puis, après avoir égoutté ce tube, on verse 10 gouttes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque, ce qui facilite la réaction et la rend plus nette, enfin, on ajoute 1 centimètre-cube d'empois d'amidon à 1 ‰.

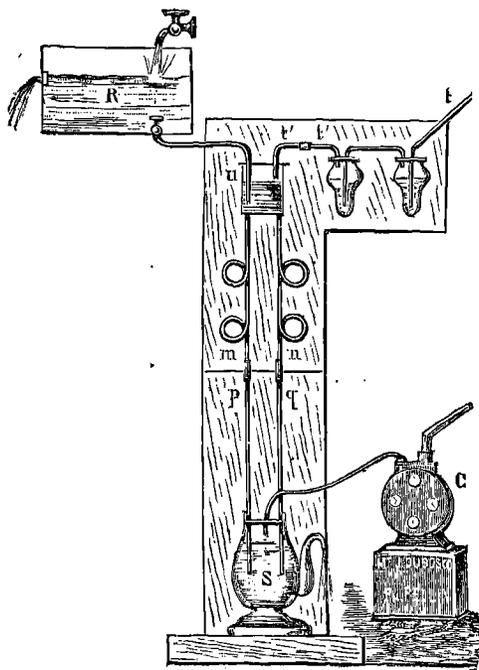


Fig. 154. Dosage de l'ozone par l'arsénite de potasse.

On porte ensuite le verre contenant la solution ainsi préparée sous une burette graduée renfermant une liqueur titrée d'iode à $\frac{n}{1000}$, et l'on verse l'iode avec précaution pour saisir l'apparition et la persistance de la coloration bleue qui indique le terme de la réaction.

Le tube de platine est alors remis en place et lavé avec la liqueur transformée en arséniate.

Comme il doit rester un peu d'arsénite de potasse, la

teinte bleue obtenue disparaît, il suffit pour l'obtenir de nouveau, d'une façon définitive, d'ajouter une ou deux gouttes de la liqueur d'iode titrée.

Cette teinte bleue réclame une correction pour savoir combien elle exige d'ozone pour obtenir cette même intensité de coloration.

Pour cela, on verse dans un verre semblable au premier, un centimètre cube d'iodure de potassium, 10 gouttes de carbonate d'ammoniaque, et 1 centimètre cube d'empois d'amidon, puis de l'eau distillée jusqu'à l'apparition de la teinte sensible et semblable à celle obtenue dans le dosage.

En considérant la formule O_3 , le poids d'oxygène trouvé doit être multiplié par 3.

Autrefois, M. Albert Lévy employait deux barboteurs, le premier retenait tout l'ozone et le second servait de témoin et ne devait rien retenir. Le matériel (fig. 154) se composait de deux barboteurs à tubes en platine, d'une trompe à eau, du modèle de Pihan, et d'un compteur de précision.

Les deux barboteurs étaient reliés entre eux par des tubes de verre entrant dans les tubes de platine et maintenus par un tube de caoutchouc.

Le second barboteur communiquait avec la trompe et le réservoir inférieur de la trompe avec le compteur par des tubes de caoutchouc.

Dans chaque barboteur à tube de platine, on introduisait 1 centimètre cube de liqueur d'arsénite de potasse $\frac{N}{200}$ étendue dans 20 centimètres cubes d'eau.

Pour doser l'ozone, on prenait le second barboteur situé près de la trompe, et on y ajoutait quelques centimètres cubes d'empois d'amidon, puis une liqueur titrée d'iode $\frac{N'}{1000}$ jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que la couleur bleue persiste après agitation du liquide.

Si V est le nombre de centimètres cubes de liqueur titrée

d'iode versée pour le second barboteur, et si, d'autre part, V' correspond au nombre de centimètres cubes versés de cette liqueur, en faisant la même opération sur le liquide du premier barboteur, on a $V' < V$.

On fait alors la différence $V - V'$, et on la multiplie ensuite par le titre T de la liqueur en oxygène et par le coefficient 3, ce qui donne $(V - V') \times T \times 3$.

Le nombre trouvé représente la quantité d'ozone renfermée dans le volume d'air marqué par le compteur.

Après une série d'essais comparatifs, où il a été constaté que le temps de contact du platine avec l'arsénite de soude étant limité à 24 heures, il n'y avait aucune action appréciable du platine sur l'arsénite de soude, le second barboteur ne contenant pas d'ozone a été supprimé, et on ne conserve aujourd'hui qu'un seul barboteur, comme il a été décrit dans la méthode examinée précédemment.

L'avantage de cette méthode est que l'on opère toujours sur un volume d'air parfaitement déterminé, et que, de plus, l'iode mis en liberté dans la solution d'iodure de potassium qui se trouve dans le barboteur, repasse à l'état d'iodure de potassium en oxydant l'acide arsénieux.

Table de concordance du dosage de l'ozone par l'arsénite de potasse et le papier ozonométrique Schœnbein. — Malgré les inconvénients que possèdent les papiers ozonoscopiques, M. Albert Lévy a dressé une table de concordance entre les indications fournies par le dosage de l'ozone au moyen de l'arsénite de potasse et celles fournies par le papier ozonométrique Schœnbein, les papiers ozonométriques présentant cependant l'avantage d'un maniement facile.

Dans la table présente, les poids d'ozone correspondants se trouvent en face de l'échelle ozonoscopique, et l'on remarque que ces deux indications vont bien dans le même

sens et sont suffisantes dans bien des cas pour obtenir des résultats approximatifs permettant l'emploi du papier ozonoscopique.

Certaines influences peuvent fausser les résultats, le chlore, par exemple, qui se trouve dans l'atmosphère est susceptible d'agir sur le papier réactif, aussi on devra s'assurer que le gaz ou l'air soumis à l'essai ne renferme pas de chlore.

Papier ozonométrique Schoenbein Numéros de l'échelle	Nombres de comparaison	Pour 100 mètres cubes d'air	
		Poids total de l'Ozone	Moyenne déduite
		milligrammes	milligrammes
1	4	2,1	0,5 } 0,8
2	17	15,6	0,9 } 0,8
3	20	16,8	0,8 } 0,9
4	15	14,4	1,0 } 0,9
5	13	13,5	1,0 } 1,1
6	10	12,0	1,2 } 1,1
7	14	18,6	1,3 } 1,7
8	12	24,9	2,1 } 1,7
9	10	20,7	2,1 } 1,8
10	18	29,4	1,8 } 1,8
11	9	20,1	2,2 } 2,2
12	9	20,1	2,2 } 2,2
13	10	21,6	2,2 } 2,3
14	11	27,3	2,5 } 2,3
15	13	30,9	2,4 } 2,5
16	27	67,8	2,5 } 2,5
17	23	60,6	2,6 } 2,8
18	16	50,4	3,1 } 2,8
19	9	26,4	2,9 } 3,0
20	11	33,6	3,0 } 3,0
21	7	64,8	3,8 } 3,8

Dosage de l'ozone dans l'air par l'appareil différentiel. — Cet appareil de dosage de l'ozone, proposé par

Tommasi, se compose d'un aspirateur continu portant un tube en cuivre dont l'extrémité est formée de deux branches.

Ces deux branches communiquent chacune avec un appareil à trois branches, semblable à celui dont on se sert pour le dosage de l'ammoniaque.

Sur le côté destiné à l'entrée de l'air, on dispose un tube de platine, de 30 centimètres environ de longueur sur 1 centimètre de diamètre, rempli de mousse de platine.

Pour procéder à une opération, on verse dans chacun des tubes à trois boules un volume déterminé de solution titrée d'arsénite de potasse, puis on chauffe le tube de platine.

On ouvre le robinet de l'aspirateur, et après avoir fait passer l'air dans la solution d'arsénite de potasse, on dose, au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse, la quantité d'arséniate formée dans chaque tube à boules.

Si x est la quantité d'arséniate trouvée dans le tube ordinaire à boules, et y , celle correspondant à l'arséniate trouvé pour l'autre tube à boules qui renferme le tube en platine, la différence $x - y$ représentera exactement la quantité d'ozone renfermée dans le volume d'air qui aura traversé l'appareil.

Dans les conditions opératoires, il convient de remarquer que le tube à boules non muni de tube de platine permet de doser non seulement l'ozone, mais encore tous les corps susceptibles d'action oxydante sur l'arsénite.

Quant au tube à boules muni du tube en platine, il permet, comme l'autre tube à boules, de doser les mêmes corps oxydants, mais l'ozone est transformé en oxygène par son passage sur la mousse de platine chauffée.

De cette façon, il est donc possible de doser l'ozone, même en présence d'autres corps capables d'exercer une action oxydante sur l'arsénite de sodium.

§ III. — DOSAGE DE L'OZONE PAR L'IODURE DE POTASSIUM

Méthode Bunzen. — Cette méthode repose sur la mise en liberté de l'iode d'une solution d'iodure de potassium sous l'influence des agents oxydants, et le dosage de cet iode par une solution très étendue d'acide sulfureux titrée à 0,03 à 0,04 %.

Malheureusement, sous l'action de l'oxygène ozoné, dans la pratique, l'iode mis tout d'abord en liberté s'oxyde et s'unit à la potasse de l'iodure de potassium décomposé pour former des sels, iodate et periodate correspondants de potassium, ce qui rend cette méthode défectueuse.

La solution se colore en rose, devient rouge foncé, puis limpide et incolore aussitôt les dernières traces d'iodure de potassium décomposées et le potassium est transformé en sels oxygénés.

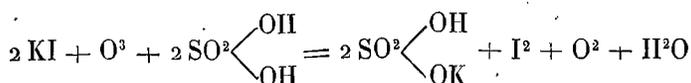
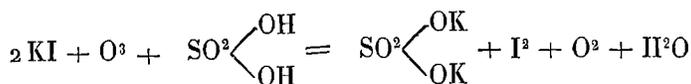
Méthode Houzeau et ses modifications. — Dans la méthode Houzeau, l'ozone est absorbé par une solution d'iodure de potassium en présence d'un excès d'acide fixe comme l'acide sulfurique ou l'acide oxalique.

La réaction, qui se produit tout d'abord, est la décomposition de l'iodure de potassium, sous l'influence de l'ozone, avec mise en liberté de l'iode, d'une part, et de la potasse de la combinaison iodurée, d'autre part, sans formation d'iodate et de periodate de potassium.



En présence de l'acide sulfurique, la potasse se combine avec cet acide pour donner soit du sulfate neutre soit du sul-

fate acide de potassium



Pour obtenir la mise en liberté de tout l'iode et éviter la formation d'iodate et de periodate de potassium, il est nécessaire de se trouver en excès d'acide sulfurique, dans ce cas, on obtient avec la potasse mise en liberté du sulfate acide de potassium $\text{SO}^2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OK} \end{array}$, et le dosage s'effectue convenablement.

Pour opérer, on prend un tube de Will ordinaire et l'on introduit 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 0^{sr},0061 d'acide monohydraté SO^2H^2 , capable de saturer 0^{sr},0059 g de potasse K^2O , équivalant à 0,0010 d'ozone, puis on ajoute 1 centimètre cube d'une solution d'iode contenant 0^{sr}020 d'iode au maximum.

On fait barboter dans le liquide du tube de Will, le gaz ozone dont l'absorption est instantanée, et on élimine l'iode libre par ébullition.

Pour cela, le liquide du tube de Will est transvasé dans un petit ballon de 50 à 100 centimètres cubes ainsi que ses eaux de lavage, puis on soumet le tout à l'ébullition pendant quelques minutes, jusqu'à ce que le liquide se décolore et ne présente plus qu'une légère teinte jaune paille très faible.

On procède alors au titrage de la potasse produite en ajoutant au liquide quelques gouttes de tournesol bleu sensible, et l'on verse goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, une solution alcaline normale, de titre connu, jusqu'à ce que l'acide sulfurique restant soit saturé, c'est-à-dire que le liquide acquiert une teinte bleue passagère.

En considérant la différence entre ce titre trouvé après l'expérience et le titre primitif, on a la proportion de potasse mise en liberté, d'où l'on calcule le poids d'ozone.

Pour doser l'ozone total produit par un appareil débitant plusieurs centaines de litres de gaz ozoné, ou lorsqu'on est en présence de grandes masses gazeuses peu concentrées en ozone, M. Otto opère avec une série de flacons barboteurs renfermant la solution acide d'iodure de potassium.

Ces flacons barboteurs sont bouchés à l'émeri et munis de joints en mercure recouverts d'une légère couche d'acide sulfurique pour empêcher l'attaque du mercure, car on ne peut songer à employer des bouchons de caoutchouc et de liège qui amèneraient rapidement des fuites, par suite de leur attaque énergique par l'ozone.

Pour un débit de 500 litres à l'heure, on prend cinq flacons barboteurs d'un litre, et on introduit dans chacun d'eux 180 centimètres cubes environ d'une solution de 9^{gr},8 d'acide sulfurique et de 16^{gr},6 d'iodure de potassium dans 1 litre d'eau distillée.

Tout l'ozone s'absorbe, on vérifie le fait par un flacon barboteur témoin, placé à la suite des autres, et dans lequel on introduit une solution d'iodure de potassium amidonné qui bleuit, ou une solution de sulfate d'indigo qui se décolore s'il reste de l'ozone non absorbé.

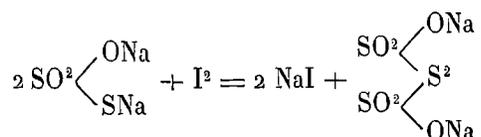
Au moyen d'un compteur à gaz, on note le volume du gaz ozoné qui a été débité.

L'air ou l'oxygène ozoné, qui passe dans l'appareil, subit une destruction presque complète dans le premier flacon barboteur, l'iode est mis en liberté et le liquide se colore en rouge très foncé, les teintes sont faibles dans les autres flacons et dans le dernier il n'y a aucune coloration. Aussitôt que tout le liquide est précipité dans le premier flacon et que le liquide s'éclaircit, on recueille tous les liquides des barboteurs ainsi que les eaux de lavage provenant du rinçage des bar-

boteurs, dans un ballon jaugé d'un litre, et l'on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée pour obtenir 1 litre de liquide.

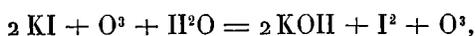
Après agitation, pour obtenir un mélange homogène, on procède au dosage de l'iode libre au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

D'après la réaction suivante,



on voit que 158 grammes d'hyposulfite de sodium transforment 127 grammes d'iode en iodure de sodium.

Or, si l'on considère l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium on a :



réaction qui montre que $127^{\text{gr}} \times 2 = 254^{\text{gr}}$ d'iode sont mis en liberté sous l'influence de 48 grammes d'ozone, c'est-à-dire qu'une molécule d'iode ou 127 grammes d'iode appartenant à l'iodure de potassium réclameront pour être mis en liberté 24 grammes d'ozone.

Donc 158 grammes d'hyposulfite de sodium décomposant une quantité d'iodure de potassium fournissant 127 grammes d'iode, ces 158 grammes d'hyposulfite de sodium correspondront à 24 grammes d'ozone.

Pour préparer une solution d'hyposulfite de sodium dont 1 centimètre cube équivaldra à 1 milligramme d'ozone, il suffira de faire un litre de solution renfermant : $\frac{158}{24} = 6^{\text{gr}}, 583$

d'hyposulfite de sodium pur et réel $\text{SO} \begin{cases} \text{ONa} \\ \text{SNa} \end{cases}$.

Cette solution, une fois préparée, on en remplit une burette graduée, et on en verse goutte à goutte dans 10 centi-

mètres cubes de la liqueur d'iode, provenant des barboteurs, jusqu'à décoloration complète.

Si n est le nombre de centimètres cubes de solution titrée d'hyposulfite de sodium versé,

$n \times 0^{\text{sr}}001$ égalera le nombre de milligrammes d'ozone contenu dans 10 centimètres cubes de la liqueur iodée des barboteurs.

Si l'on appelle x la totalité de l'iode contenu dans le litre ou 1000 centimètres cubes de la liqueur iodée, on aura

$$x = n \times 0^{\text{sr}},001 \times 10.$$

Observations et Critiques. — Si l'on considère les résultats obtenus dans les expériences de A. Ladenburg et R. Quasig, sur le dosage de l'ozone par pesée directe et par la méthode volumétrique, au moyen de l'iodure de potassium, on constate des différences très sensibles.

Ces différences auraient pour cause la façon d'opérer.

Dans la méthode volumétrique, on acidule généralement la solution aqueuse d'iodure de potassium par de l'acide sulfurique, acétique ou oxalique, puis on fait passer l'ozone; dans ce cas, les résultats obtenus seraient trop forts.

Si au contraire, on fait passer l'ozone dans une solution neutre d'iodure de potassium, et qu'on acidule cette solution, seulement au moment du titrage par la quantité nécessaire d'acide, d'acide sulfurique par exemple, les résultats obtenus seraient concordants avec ceux fournis par la méthode par pesée directe.

De plus, cette modification présenterait l'avantage de donner de suite le résultat final; les solutions d'iodure de potassium acidulées, décolorées par l'hyposulfite de soude, bleuissent de nouveau au bout de quelques instants pour ne se décolorer que longtemps après. Fröhlich, Erlwein et Andréoli opèrent aussi d'une façon analogue.

Lorsqu'il s'agit de déterminer le rendement d'un ozoneur,

Fröhlich et Erlwein font usage d'environ 2 litres de solution renfermant de 3 à 6 % d'iodure de potassium pour absorber une quantité d'ozone fournie par un appareil comprenant 10 tubes Siemens.

La solution d'iodure de potassium, après avoir absorbé l'ozone, est acidulée, au moment du titrage avec 2 centimètres cubes d'acide sulfurique faible au dixième, pour 50 centimètres cubes de la solution d'iodure ozoné.

Andréoli, dans son manuel opératoire, acidifie la solution d'iodure de potassium ozoné avec de l'acide sulfurique dilué, en quantité juste nécessaire pour donner une tendance acide au liquide, et pour que le papier de tournesol accuse une teinte rougeâtre.



CHAPITRE III

DOSAGE DE L'OZONE PAR LES MÉTHODES PHYSIQUES

Méthode Baroscopique. — On peut doser l'ozone et enregistrer les différents résultats d'analyse à l'aide d'un appareil baroscopique permettant d'évaluer les différences de densité des mélanges d'oxygène et d'ozone, l'ozone pesant à volume égal une fois et demie plus que l'oxygène.

L'ozonomètre enregistreur (fig. 155), de M. Otto, consiste en une balance à cylindre compensateur, dont l'un des cylindres permet de recevoir le gaz à essayer qui fait subir au fléau des variations d'inclinaison en rapport avec le poids du volume gazeux, c'est-à-dire de la densité du gaz, et qui sont alors transmises au moyen d'un stylet sur un cylindre enregistreur.

Les deux cylindres C_1 et C_2 sont de même volume et suspendus au fléau F supporté par la fourche S élévatrice mobile qui arrête son mouvement.

Le cylindre C_1 est compensateur, et comme le cylindre C_2 il plonge dans le même air ; ces deux cylindres sont soumis aussi aux mêmes variations de pression et de température, mais en sens contraire, les effets s'annulent.

Sur le cylindre C_1 fermé est fixée une pointe sèche y_1 qui se déplace sur une feuille de papier quadrillé, enroulée sur

un cylindre mobile I tournant autour de son axe vertical par un mouvement d'horlogerie H.

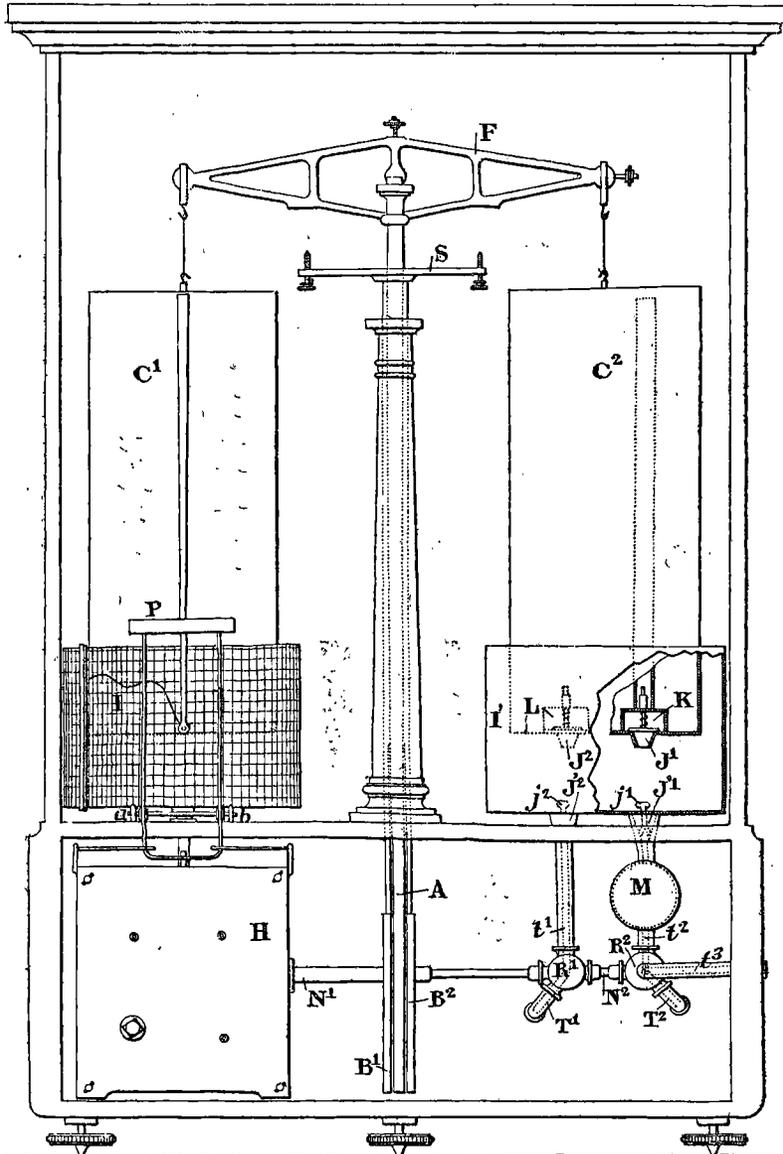


Fig. 155. — Ozonomètre enregistreur
(Méthode baroscopique).

A la partie inférieure du cylindre C_2 sont ménagées deux ouvertures à soupape K et L; à l'ouverture K fait suite un tube allant jusqu'au haut du cylindre C_3 .

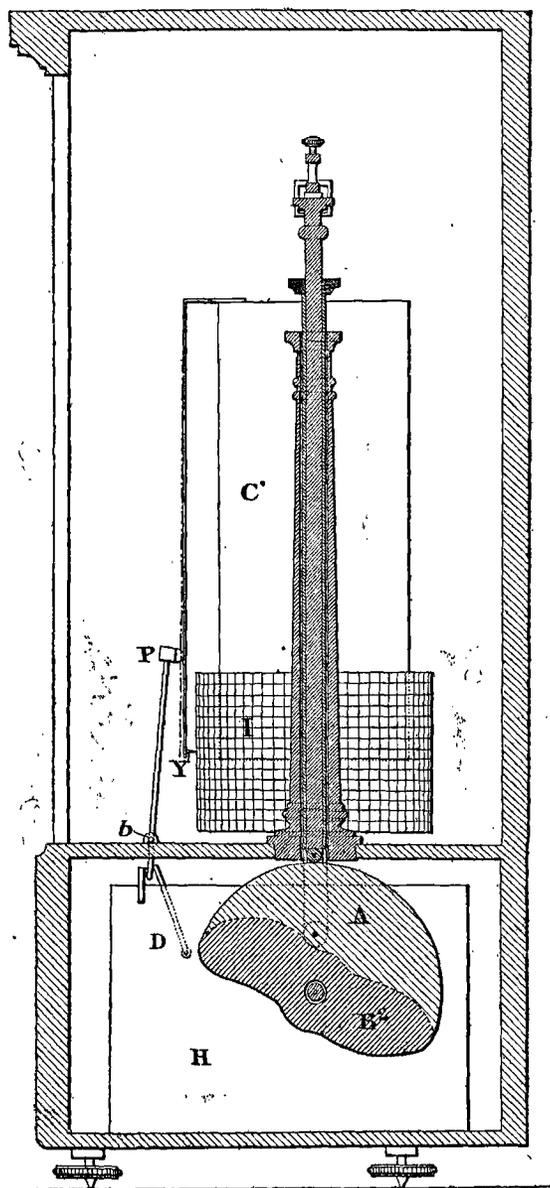


Fig. 156. — Profil des cames et du style enregistreur (Méthode baroscopique).

Lorsque le fléau F s'abaisse vers la droite, des joints coniques $J_1 J'_1 J_2 J'_2$ donnent dans le cylindre C_2 l'admission du mélange gazeux d'oxygène ozoné à essayer qui passe par les tubes t_1 et t_2 , communiquant par les robinets R_1 et R_2 aux tubes T_1 d'entrée et de sortie T_2 .

Au moyen de deux pièces j_1 et j_2 , les soupapes K et L sont soulevées ; une tige N_1 et N_2 , sur laquelle sont fixées trois cames A $B_1 B_2$, actionnée par un mouvement d'horlogerie H_1 , commande les robinets R_1 et R_2 .

Sur le cylindre enregistreur I, un pressoir P mobile autour d'un axe ab est mis en mouvement, par pression d'un buttoir D formant balancier, et commandé par un mouvement d'horlogerie qui le fait frapper à intervalles réguliers, toutes les trois minutes, contre la barette inférieure du pressoir P, en amenant alors ce pressoir contre le cylindre I enregistrant périodiquement les variations du fléau de la balance, c'est-à-dire les densités ou proportions d'ozone, toutes les trois minutes.

L'appareil est réglé de telle façon que la pointe du stylet y se trouve au trait o , marqué sur le cylindre enregistreur I lorsque le cylindre C_2 est plein d'oxygène à 0° et 760 millimètres de pression.

Les cames A $B_1 B_2$ animées d'un mouvement de rotation par la tige $N_1 N_2$ abaissent ou élèvent la fourche S qui dégage ou retient le fléau F, lui permettant ainsi de subir les oscillations du gaz ozoné introduit dans le cylindre C_2 , et d'enregistrer les observations au moyen du stylet Y sur le cylindre enregistreur I.

Par la rotation de l'axe $N_1 N_2$, les robinets $R_1 R_2$ s'ouvrent ou se ferment, le gaz ozoné pénètre par le robinet R_1 , par le tube t_1 , par le joint J_2 et la soupape L en chassant le gaz qui occupait avant le cylindre, par la soupape K.

Pendant un temps très court, l'axe tournant toujours met en communication le gaz du cylindre C_2 avec l'atmosphère,

ce qui le place à la pression atmosphérique, pression qui peut être constatée par un baromètre enregistreur.

Un réservoir de sûreté M empêche l'air extérieur de pénétrer dans le cylindre C_2 ; en établissant sur la conduite qui amène le gaz ozoné un manomètre et un thermomètre, on se rend compte de la pression et de la température du gaz. Les cames B_1 , B_2 laissent tomber la fourche support S qui dégage le fléau F, et sont arrêtées une minute environ par le mouvement d'horlogerie.

Le fléau se met en équilibre et sa position est fonction de la teneur en ozone du mélange gazeux contenu dans le cylindre C_2 .

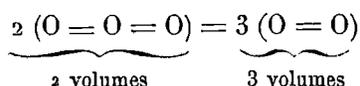
Dans la position d'équilibre, le buttoir D produit l'oscillation du presseur P, qui presse alors sur le style Y (fig. 156) inscrivant par suite sur le cylindre enregistreur la teneur du gaz à analyser en ozone, à la pression et à la température de l'expérience.

A l'aide de tables, on ramène facilement, si on le désire, les chiffres obtenus dans les observations à la température de 0° et à la pression 760 millimètres.

On obtient avec l'appareil une inscription toutes les trois minutes, soit vingt par heure sur le cylindre enregistreur, ce qui donne une courbe presque continue.

Méthode physique volumétrique. — Cette méthode repose sur ce que l'ozone, sous l'influence d'une température de 250° , se décompose en oxygène en augmentant de volume.

Deux volumes d'ozone deviennent trois volumes d'oxygène suivant l'équation



Il suffit donc de ramener la masse gazeuse dans les conditions initiales de l'expérience, l'augmentation de volume

constatée correspondra à la moitié du volume accusé primitivement par l'ozone.

En s'appuyant sur ce principe, M. Otto a pu doser l'ozone contenu dans une masse gazeuse, en se servant de l'appareil représenté (fig. 157).

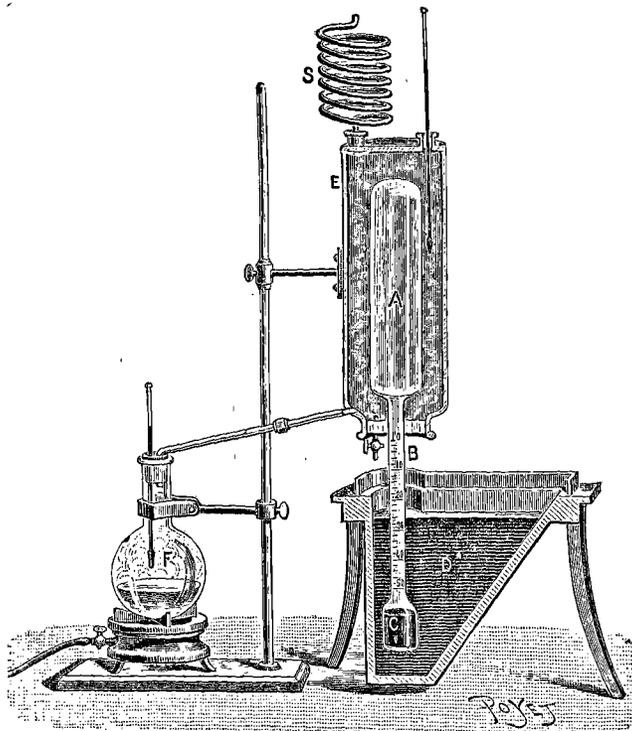


Fig. 157. — Appareil pour le dosage volumétrique de l'ozone.

Le gaz ozoné est introduit par un tube de verre au fond d'un manchon A également en verre, fermé à son extrémité supérieure, après avoir été soigneusement lavé et séché.

Ce manchon, qui contient environ 500 centimètres cubes, est considéré comme rempli d'air, lorsqu'on a fait passer environ 5 litres d'oxygène ozoné, et porte à sa partie inférieure un tube gradué D divisé en dixièmes de centimètre cube, se terminant par une cloche C pour la dilatation du gaz.

Ce manchon est entouré d'un cylindre E en cuivre, muni d'un thermomètre et d'un serpentín S formant bain de vapeur ou d'eau.

Le bain de vapeur est obtenu à l'aide d'un ballon F, contenant du benzoate d'amyle, corps bouillant à 261° , qui est relié au cylindre E par un tube de communication.

Une fois le manchon rempli de gaz ozoné, on le porte sur la cuve à mercure D, le cylindre E a été au préalable rempli d'eau, et on aspire avec une pipette le contenu du manchon jusqu'à effleurement du mercure au trait 0, puis on note exactement la température de l'eau du cylindre E, c'est-à-dire celle du gaz.

On vide le cylindre E, et, en chauffant le ballon F, on y fait arriver un courant de vapeur de benzoate d'amyle, l'ozone est détruit complètement au bout d'un quart d'heure.

Après refroidissement de l'appareil, on remplit d'eau le cylindre E, on ramène ainsi la masse gazeuse finale, dans les conditions initiales, et on remarque qu'en lisant sur l'éprouvette graduée B son volume a augmenté d'une quantité ε .

Supposons que :

V soit le volume initial de l'oxygène à la température t et à la pression H.

V + v le volume final, après décomposition de l'ozone à la température t' et à la pression T'.

Si l'on appelle v_0 le volume de l'ozone contenu dans le gaz à analyser à 0° et 760 millimètres de pression, on aura :

$$v_0 = \left(\frac{V + v}{1 + 0,00375 t'} \right) \frac{H'}{760} - \left(\frac{V}{1 + 0,00375 t} \right) \frac{H}{760}.$$

Si l'on désigne par x le poids de l'ozone, on aura

$$x = v_0 \times 1,6584 \times 0,001293.$$

M. Séguy dose aussi volumétriquement l'ozone contenu

dans un mélange gazeux par un appareil appelé ozonomètre qui utilise le changement de volume résultant de sa formation ou de sa transformation; diminution de volume dans le premier cas, augmentation dans le second.

L'ozonomètre Séguy (fig. 158) est un appareil jaugé à manomètre à acide sulfurique qui permet par la lecture faite pendant l'analyse de connaître la quantité d'ozone contenue dans un volume gazeux connu.

Une boule en verre jaugée à volume constant est munie de deux tubes abducteurs en verre, avec robinets, qui sont placés à droite et à gauche de la boule représentée sur la figure. Par l'un de ces tubes abducteurs, on fait le vide par une pompe pneumatique, en ayant soin de fermer tous les robinets situés autour de la boule.

Trois minutes suffisent pour obtenir ce vide; aussitôt que les deux colonnes de liquide acide sulfurique sont au même niveau dans les deux branches du manomètre tronqué, disposé au haut de la boule de verre, on referme le robinet du tube abducteur, et on introduit dans la boule ainsi vidée, d'une capacité de 200 centimètres cubes, le gaz à analyser dont on veut connaître la teneur en ozone.

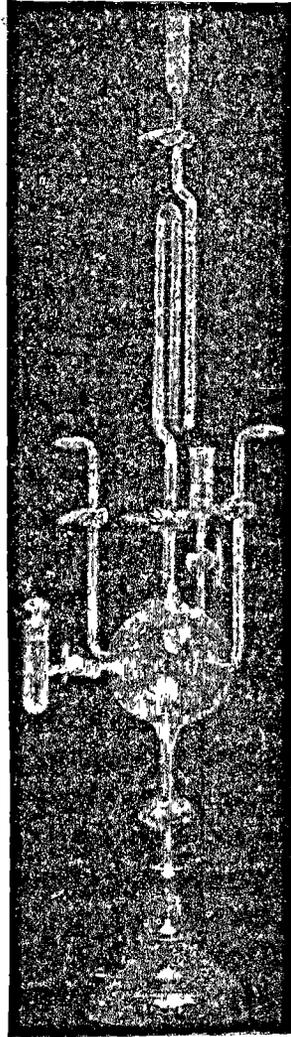


Fig. 158
Ozonomètre Séguy.

Une fois la boule remplie et à pression normale, on referme le robinet du tube abducteur par lequel on a fait le vide, puis on met en communication le manomètre avec la boule ; si le gaz est à la pression atmosphérique, la colonne liquide du manomètre ne bouge pas.

On procède ensuite à la destruction de l'ozone contenu dans la boule en verre jaugée, le volume gazeux augmente, et on lit l'augmentation de volume produit sur la graduation du manomètre ; ce volume, comparé au volume primitif et connu du gaz contenu dans la boule jaugée, permet de connaître la proportion d'ozone contenue dans le gaz à analyser.

Pour procéder à la destruction de l'ozone dans la méthode d'analyse actuelle, on peut opérer de deux façons :

1° par l'étincelle électrique ;

Pour cela, il suffit de placer la boule de verre jaugée entre deux surfaces polaires d'une machine statique sans condensateur.

2° par l'élévation de température ;

On plonge dans ce cas la boule de verre dans une étuve ou dans un liquide suffisamment chaud.

Dans ces deux modes de destruction de l'ozone, 1° et 2°, il faut $1/2$ heure environ pour lire les résultats.

On peut encore opérer le dosage comme il a été dit en pratiquant l'absorption de l'ozone par un liquide convenable, mais cette méthode est plus longue que la précédente et il faut plus de 10 heures pour effectuer la lecture.

Le produit absorbant est liquide ou solide.

Si le corps est liquide, on l'introduit par l'éprouvette située à droite de la figure.

Lorsque le corps est solide, on pratique l'absorption de l'ozone en plaçant le corps solide : terpène et résines, dans l'éprouvette graduée et bouchée à l'émeri, située à gauche de la figure ; il suffit de laisser pendant 10 heures la communication entre la boule de verre et cette éprouvette jaugée

bouchée à l'émeri pour permettre le contact du gaz ozoné avec le corps solide. Par ces deux modes d'absorption, il y a diminution du volume gazeux, et la lecture sur le manomètre doit se faire en sens inverse de celle pratiquée dans le cas où l'on procède à la destruction de l'ozone.

On doit noter que l'appareil ozonomètre est complété dans sa construction par un robinet placé à la base de la boule de verre jaugée, afin de pouvoir la vider dans le cas où quelques gouttes de liquide y auraient été introduites par mégarde.

Méthode optique colorimétrique. — L'ozone ayant une couleur bleue variable en intensité sous une épaisseur déterminée suivant la proportion d'ozone contenue dans la masse gazeuse, on peut, en considérant la coloration obtenue, déduire la teneur en ozone du mélange examiné.

Il suffit d'avoir une série de tubes de même longueur contenant des proportions d'ozone variables, mais connues sous une pression H et à une température t , et d'établir une échelle de teintes correspondant exactement à celle des tubes, puis d'indiquer la proportion d'ozone afférente à chaque teinte.

On appréciera la teneur en ozone d'une masse gazeuse contenue dans un tube de même longueur l , aux pressions H et température t , en amenant la coloration examinée à celle de même teinte de l'échelle ; la lecture faite donnera la proportion d'ozone.

En s'appuyant sur ce principe, M. Otto a réalisé un appareil pour déterminer rapidement les teneurs en ozone d'une masse gazeuse.

Une série de tubes $T_1, T_2, t_1, t_2, T', T_2^v$ sont divisés par des cloisons médianes M_1, m, M_2 ; le gaz ozoné arrive par la tubulure E , circule dans la moitié de chaque tube T_1, t_1, T_1' , sort par la tubulure S fixée sur le tube T_1' ; l'air remplit l'autre moitié des tubes, enfin des glaces XX' ferment tous ces tubes.

La température du gaz à analyser est indiquée par un thermomètre *a* fixé en avant de l'appareil et un manomètre *M*, placé sur la conduite d'admission de l'air, donne la pression de l'air ozoné.

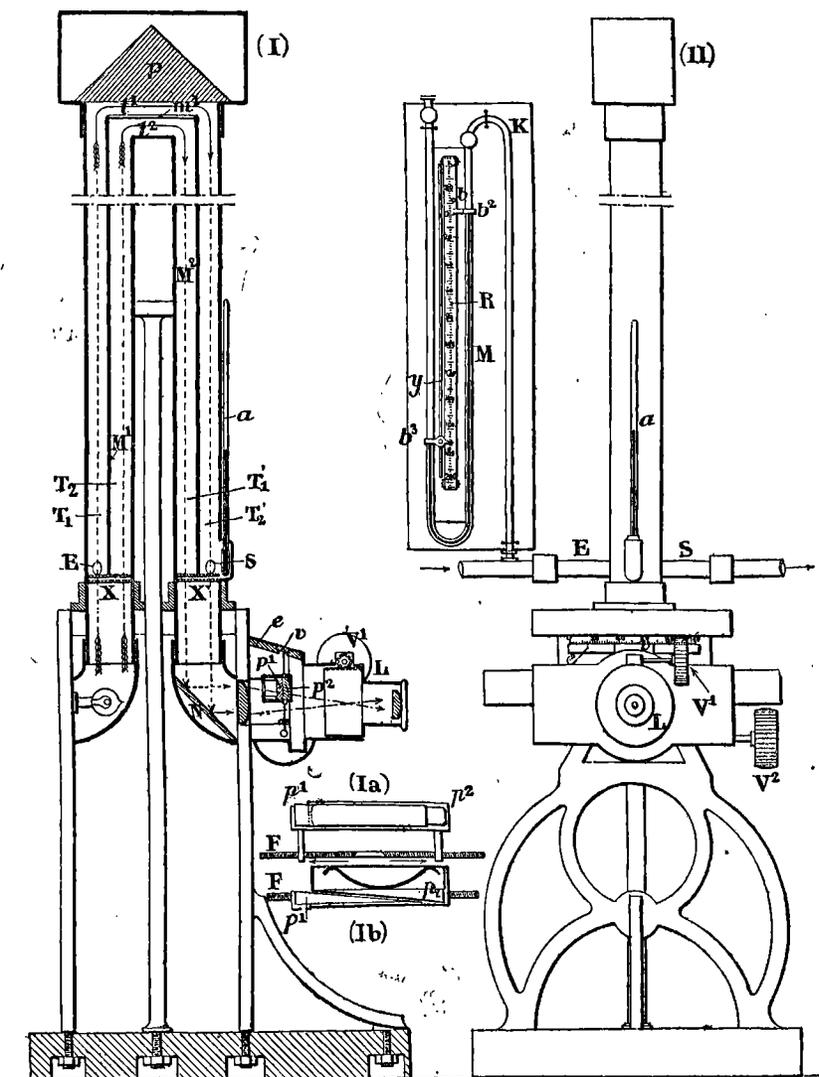


Fig. 159. — Appareil de dosage de l'ozone par colorimétrie.

L'échelle des teintes est constituée par un système de deux prismes en verre coloré en bleu, p_1 p_2 , à faces extérieures

parallèles, et glissant l'un sur l'autre ; ces prismes procurent ainsi une lame d'épaisseur variable et sont mus par une tige filetée F commandée par la virole V_2 .

Une source lumineuse, lampe à incandescence, placée sous la glace X, émet des rayons lumineux qui traversent l'air ozoné, contenu dans les compartiments T_1 , T'_1 et l'air ordinaire des compartiments T_2 , T'_2 .

Un prisme p à réflexion totale, placé sur la branche horizontale des tubes, et un miroir N situé sous la glace X_1 renvoient les images observées dans le champ d'une lunette L dont la mise au point s'effectue par la virole V.

La teneur en ozone s'obtient en regardant dans la lunette L, et en faisant varier l'épaisseur du biprisme avec la virole V_2 , jusqu'à ce que les deux teintes fournies par la masse gazeuse ozonée et par celle du biprisme soient semblables.

On lit ensuite sur l'échelle graduée du prisme p_1 , le nombre correspondant qui donne la teneur en milligrammes d'ozone contenu dans un litre d'air à 0° à la pression 760.

Les corrections de pression et de température peuvent se faire à l'aide d'une table.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

L'OZONE. PHYSIQUE ET PHYSIOLOGIE

	Pages
CHAPITRE PREMIER. — Des phénomènes d'oxydation dans la nature et de l'activité chimique de l'ozone dans l'industrie	1
CHAPITRE II. — Nature de l'ozone et ses propriétés physiques	8
I. — <i>Nature de l'ozone</i>	8
A. — CONSTITUTION	8
B. — DENSITÉ	12
Densité par absorption.	13
Densité par diffusion	14
Densité par pesée	15
C. — POIDS MOLECULAIRE ET EQUIVALENT	18
II. — <i>Propriétés physiques de l'ozone</i>	19
Odeur et saveur	19
Couleur et liquéfaction	19
Ebullition	22
Chaleur de formation et stabilité de l'ozone	24
Solubilité.	25
Magnétisme	27

	Pages
Phosphorescence	27
Propriétés caractéristiques et comparées de l'ozone et de l'oxygène	28
CHAPITRE III. — L'ozone dans l'air atmosphérique	30
CHAPITRE IV. — Action de l'ozone sur l'organisme	36
Action de l'ozone sur la respiration	36
Action de l'ozone sur la circulation	39
Action de l'ozone sur la nutrition	41
CHAPITRE V. — Rôle de l'ozone en thérapeutique.	43
Conditions de l'ozone en thérapeutique	44
Phtisie, tuberculose	47
Bronchite, coqueluche, catarrhe	49
Anémie, chloro-anémic	51
Diabète, goutte, rhumatisme, sciatique	53

DEUXIEME PARTIE

PRODUCTION DE L'OZONE

CHAPITRE PREMIER. — Production de l'ozone par les oxydations lentes, la chaleur et les sels radioactifs.	56
a) Production de l'ozone par les oxydations brutes (phosphore et essence de térébenthine)	56
b) Production de l'ozone par la chaleur	60
c) Dégagement d'ozone par les sels radioactifs	63
CHAPITRE II. — Préparation de l'ozone par les procédés chimiques	65
a) Préparation de l'ozone par le bioxyde de baryum et les peroxydes.	65
b) Préparation de l'ozone par le permanganate de potasse	66
c) Préparation de l'ozone par les persulfates	68
d) Préparation de l'ozone par l'acide ozonique	68
e) Préparation de l'ozone par le fluor	69
L'oxygène actif et l'état naissant	73

	Pages
CHAPITRE III. — Préparation de l'ozone par voie électro-chimique	76
a) Préparation de l'ozone par l'eau acidulée par l'acide sulfurique	77
b) Préparation de l'ozone par électrolyse de solutions de permanganate de potassium.	80
c) Production d'ozone par électrolyse de diverses solutions	82
 CHAPITRE IV. — Préparation de l'ozone par la décharge électrique	 83
I. — <i>De la décharge électrique et formation d'ozone</i>	83
Étincelles, aigrettes, effluve	83
De l'ozone par l'étincelle et par l'effluve électrique	86
Des courants appliqués à la production de l'effluve et à la formation de l'ozone	89
II. — <i>Du rendement en ozone.</i>	98
Influence des conditions physiques sur le rendement en ozone.	98
Influence des gaz étrangers sur la production de l'ozone	109
Rendements théorique et pratique en ozone. Prix de revient	112
III. — <i>Les générateurs électriques d'ozone.</i>	114
Des ozoneurs électriques en général.	114
§ A. — <i>Petits générateurs d'ozone</i>	122
1° Ozoneurs électro-statiques	124
Appareils Séguy, Bonetti	124
Appareil Chardin	125
2° Ozoneurs pour courants d'induction	126
α) Ozoneurs à électrodes planes, à tiges ou à hélices	126
Tube ozoneur Siemens	126
Ozoneur Babo	127
» Beanes et Ladd	127
» Houzeau à simple effet	129
» Houzeau à double effet	131
» Korda	131
» Tisley et Wills	132
» Séguy	133
» du D ^r Huguet (de Vars).	134

	Pages
Cloche à ozone de Berthelot.	135
Ozoneur Fahrig et ozoneur Schneller.	135
Appareil ozoneur spécial du D ^r Donatien Labbé.	137
Appareils ozoneurs spéciaux Chardin.	137
β) Ozoneurs à lames liquides	139
Tube d'induction de Brodie.	139
Appareil A. Thénard	141
» à effluves Berthelot	143
γ) Ozoneurs à électrodes en poudre conductrice ou métallique	144
Appareils à effluves de A. Boillot	144
Ozoneur Brin	147
Tube à limailles métalliques producteur d'ozone E. Chatelain	148
δ) Ozoneurs à tubes à vide	150
Tubes à vide ozoneur Andréoli.	151
Ozoneurs à tubes à vide du D ^r Oudin.	154
Tube à vide ozoneur Gaiffe	156
Tube à vide ozoneur E. Chatelain	157
Disposition de tube à vide ozoneur Coustau	158
§ B.— <i>Générateurs industriels d'ozone</i>	159
a) — OZONEURS A DIÉLECTRIQUES	161
1° Ozoneurs fixes à diélectriques	161
α') Ozoneurs à électrodes planes	161
» à plateaux Villon et Genin	161
Ozoneur Verley	164
» Prépoignot et Brothier de Rollière	169
Ozoneurs fixes Otto	171
Ozoneur Marmier et Abraham	175 et 344
» G. Labille, Modèle 1903.	175
β') Ozoneurs à électrodes en hélices	177
Ozoneur Séguy	177
» Elworthy	179
Ozoneur H. Lamprey	182
γ') Ozoneurs à électrodes à pointes et de formes diverses	182
Ozoneurs Andréoli	182
» Tindal, modèle 1898	186
» Armstrong.	187
Ozoneurs Siemens et Halske (ancien et nouveau Modèle)	188

	Pages
Ozoneur Dam Martini	191
Ozoneurs Yarnold (Modèles 1899 et 1901)	193
δ') Ozoneurs à lames liquides	194
Ozoneur Siemens et Halske	194
ε') Ozoneurs industriels à tubes à vide	196
2° Ozoneurs rotatifs à diélectriques	198
b) — OZONEURS SANS DIÉLECTRIQUES	201
1° Ozoneurs fixes sans diélectriques	201
Ozoneur Schneller et Wisse (Modèle 1894).	201
» Patin	203
» Tindal (Modèle 1894)	205
Ozoneurs de Frise (Modèles 1903 et 1904).	207
2° Ozoneurs rotatifs sans diélectriques	211
Des ozoneurs rotatifs en général	211
α") Ozoneurs rotatifs à électrodes mobiles sans diélectriques.	212
Ozoneur rotatif horizontal	212
» rotatif vertical	225
β") Ozoneurs à amorces ou à interrupteurs d'effluves sans diélectriques.	217
Ozoneur rotatif à amorces d'effluves	217
» rotatif à interrupteurs d'effluves	218

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'OZONE ACTIONS CHIMIQUE ET MICROBIOLOGIQUE

CHAPITRE PREMIER. — Action chimique de l'ozone et son utilisation dans l'industrie des produits chimiques.	221
§ I. — <i>Métalloïdes et leurs composés</i>	225

	Pages
Action de l'ozone sur l'iode et ses composés	225
» » le brome et ses composés	226
» » le chlore et ses composés	227
» » l'eau et l'eau oxygénée	228
Préparation de l'eau oxygénée par l'ozone	229
Action de l'ozone sur le soufre et ses composés	229
Préparation de l'acide sulfurique par l'ozone	231
Action de l'ozone sur l'azote et l'ammoniac	233
Préparation de l'acide azotique	234
Action de l'ozone sur le phosphore et ses composés	236
Action de l'ozone sur l'arsenic et ses composés	236
 § II. — <i>Métaux et leurs composés</i>	 237
Action de l'ozone sur le potassium, le sodium et leurs composés	237
Action de l'ozone sur le chrome, le nickel, le cobalt et leurs composés	237
Action de l'ozone sur le manganèse et ses composés	238
» » le fer, le zinc, et leurs composés	241
» » l'aluminium	241
» » l'étain, l'antimoine, le bismuth et leurs composés	241
Extraction de l'étain du fer-blanc par l'ozone	242
Action de l'ozone sur le plomb, le cuivre, et leurs composés	243
» » le mercure, l'argent et leurs composés	244
» » l'or, le platine, le palladium, le ruthénium, l'iridium, le rhodium et leurs composés	245
 § III. — <i>Corps organiques</i>	 246
Action de l'ozone sur le carbone, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique	246
Action de l'ozone sur le méthane ou gaz des marais (CH ⁴).	247
Préparation de l'iodoforme par l'ozone	248
Action de l'ozone sur les pétroles	249
Préparation du pétrole ozoné. Décoloration du pétrole.	249
Action de l'ozone sur l'éthylène et ses composés	250
» » l'acétylène	252
» » l'essence de térébenthine	253
» » le camphène (C ¹⁰ H ¹⁶)	254
Préparation du camphre par l'ozone	255
Préparation du peroxyde de terpène (C ¹⁰ H ¹⁸ O ²) par l'ozone	256
Action de l'ozone sur le benzène (C ⁶ H ⁶)	258
Préparation de l'ozobenzène par l'ozone	259
Action de l'ozone sur le toluène et le xylène	260

	Pages
Préparation de l'ozotoluène	260
Action de l'ozone sur l'alcool méthylique et sur l'alcool éthy- lique	261
Action de l'ozone sur l'éther ordinaire.	262
» » le glycol	263
» » la glycérine	264
» » l'acide phénique.	266
» » la pyrocatechine, la résorcine, l'hy- droquinone et le pyrogallol	267
» » l'aniline	269
» » les toluidines.	270
Action décolorante de l'ozone.	272
CHAPITRE II. — Action de l'ozone sur l'air, sa désinfection et sa stérilisation	273.
CHAPITRE III. — Action de l'ozone sur l'eau et sa stérilisation.	284
§ I. — Action de l'ozone sur l'eau	284
a) Action microbicide de l'ozone	282
b) Action de l'ozone sur la composition chimique de l'eau	296
c) Action de l'ozone sur les propriétés organoleptiques de l'eau	301
d) De l'apport des substances étrangères par l'ozonisation de l'eau	302
§ II. — Procédés et installations de stérilisation des eaux par l'ozone.	305
Conditions opératoires et prix de revient de la stérilisation de l'eau par l'ozone	305
1° Procédé Tindal	309
a) Installation d'Oudshoorn.	309
b) Premiers essais à l'usine de Saint-Maur	312
2° Procédés de Frise. Essais actuels de l'usine de Saint- Maur	302
3° Procédés Otto. Disposition générale et usine de la ville de Nice	329
4° Procédé Andréoli	342
5° Procédés Marmier et Abraham : Usines d'Emmerin et du Boléo	343
6° Procédés Siemens et Halske : Usines de Martiniken- feld, de Wiesbaden, Schierstein et de Paderborn	353
7° Procédé chimique du laboratoire Sauter	363

	Pages
CHAPITRE IV. — Action de l'ozone sur les produits organiques d'origine animale et leur conservation	366
§ I. — Action de l'ozone sur la viande et sa conservation.	366
§ II. — Action de l'ozone sur le lait et sa conservation . . .	366
§ III. — Action de l'ozone sur diverses substances d'origine animale et leur conservation	373
Action de l'ozone sur le sang, la fibrine et l'hémoglo- bine	373
Action de l'ozone sur la gélatine, la caséine, l'albumine et la conservation des œufs.	375
CHAPITRE V. — L'ozone dans la purification et le vieillisse- ment des alcools, des eaux-de-vie et spiritueux	377
Des méthodes en général	377
Procédé Broyer et Petit.	382
» Villon	384
» Saint-Martin	386
» Besser	390
» Eisemann	391
» Truchot et Agron.	391
» Calmant	393
CHAPITRE VI. — De l'ozone dans l'amélioration, le vieillisse- ment et la conservation des vins	395
CHAPITRE VII. — De l'ozone dans la fabrication et la con- servation du vinaigre	405
CHAPITRE VIII. — De l'ozone en brasserie	409
CHAPITRE IX. — De l'ozone en cidrerie	415
CHAPITRE X. — De l'ozone en distillerie.	420
CHAPITRE XI. — De l'ozone en sucrerie	423
Des méthodes en général	423
Action de l'ozone	426
» du courant électrique	427
» combinée de l'ozone et du courant électrique	428
Procédé Fahrig	429
» Villon.	429
» Faveau de Courmèlles	430

TABLE DES MATIÈRES		555
		Pages
	Procédé Verley.	431
	» de la Société The Electric Rectifying and Refining Company	435
CHAPITRE XII.	— De l'ozone dans le blanchiment	440
§ I.	— <i>Blanchiment des fibres textiles, tissus, pâtes à papier et pailles par l'ozone</i>	440
§ II.	— <i>Blanchiment de la cire, de la gomme laque, de l'ivoire, des os, des plumes et des matières diverses par l'ozone.</i>	449
CHAPITRE XIII.	— De l'ozone en amidonnerie, féculerie et fa- brique de dextrines	452
CHAPITRE XIV.	— De l'ozone dans le traitement des huiles et graisses et la fabrication des savons	457
CHAPITRE XV.	— De l'ozone dans l'oxydation des huiles sic- catives et la fabrication des vernis, laques et dégras	462
CHAPITRE XVI.	— De l'ozone dans l'industrie des matières colorantes et de la teinture.	468
	Des méthodes en général	468
	Production du noir d'aniline et influence de l'ozone.	469
	Préparation de l'indigo	470
	Des procédés de teinture par l'ozone.	475
CHAPITRE XVII.	— De l'ozone dans la préparation des par- fums artificiels	477
	Des méthodes en général	477
	Action de l'ozone sur l'isoeugénol. Préparation de la va- nilline	478
	Action de l'ozone sur l'isosafrol. Préparation de l'héliotro- pine ou pipéronal.	483
	Action de l'ozone sur l'isoestragol ou anéthol. Préparation de l'aubépine ou aldéhyde anisétique	484
CHAPITRE XVIII.	— De l'ozone dans le vieillissement et le durcissement des bois.	487
CHAPITRE XIX.	— De l'ozone en sériciculture.	489
CHAPITRE XX.	— De l'ozone en blanchisserie, désinfection et stérilisation du linge et des tissus.	491
CHAPITRE XXI.	— De l'ozone en photographie	495
CHAPITRE XXII.	— Applications diverses de l'ozone.	499

QUATRIÈME PARTIE

ANALYSE

	Pages
CHAPITRE PREMIER. — Recherche de l'ozone par les réactifs et les papiers réactifs	503
§ I. — <i>Papiers réactifs à l'iodure de potassium</i>	503
Papier ozonométrique Schœnbein	503
» Van Bastelaer	506
» Houzeau	506
§ II. — <i>Papiers réactifs aux sels métalliques divers.</i>	509
Papier d'argent	509
» au sulfate de manganèse	509
» réactif au protoxyde de thallium.	510
§ III. — <i>Papiers réactifs et réactifs organiques</i>	511
Papiers réactifs et réactifs au métaphénylène diamine et aux dérivés méthylés du paraphénylène diamine.	511
§ IV. — <i>Appareils de dosages pour papiers réactifs.</i>	512
Appareil ozonographe Poëy.	512
Appareil chrozonomètre De Bérigny	515
CHAPITRE II. — Dosage de l'ozone par les méthodes chimiques volumétriques.	517
§ I. — <i>Dosage de l'ozone par l'acide arsénieux</i>	517
Manuel opératoire.	518
§ II. — <i>Dosage de l'ozone par l'arsénite de potasse</i>	519
Méthode en général	519
Préparation de la liqueur d'arsénite de potasse	520
» » d'iode titrée	521
» » l'empois d'amidon.	521
Titrage de la liqueur d'iode	521

TABLE DES MATIÈRES	557
Calcul	522
Manuel opératoire	522
Table de concordance du dosage de l'ozone par l'arsénite de potasse et le papier ozonométrique Schönbein	525
Dosage de l'ozone dans l'air par l'appareil différentiel	526
§ III. — <i>Dosage de l'ozone par l'iodure de potassium</i>	528
Méthode Bunzen	528
» Houzeau et ses modifications	528
Observations et critiques	532
CHAPITRE III. — Dosage de l'ozone par les méthodes phy- siques	534
Méthode baroscopique	534
Procédés physiques volumétriques	538
Méthode optique colorimétrique	543

