

Sur la couleur, la densité et la tension superficielle du peroxyde d'hydrogène.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXIX, n^o 3, pp. 363-384, 1895.)

Tous les chimistes qui ont préparé le peroxyde d'hydrogène, soit à l'état de solution dans l'eau, soit à l'état presque sec, sont d'accord pour dire que cette substance est un liquide complètement incolore.

On a cru la même chose de l'eau elle-même jusqu'au jour où Bunsen a constaté l'erreur dans laquelle on se trouvait. Ce savant fit voir, en effet, que sous une épaisseur de 2 mètres, l'eau est bleuâtre, et que sous une épaisseur plus grande de 7^m50, elle est d'un bleu verdâtre (*). Je me suis assuré, il y a déjà longtemps (**), que la couleur de l'eau ne dépend cependant en aucune façon de l'épaisseur de la couche considérée. Si le liquide est absolument pur, il est d'un bleu sans mélange, quelle que soit la longueur observée; la nuance seule change : elle devient plus foncée quand l'épaisseur augmente. Les tons verts, plus ou moins prononcés, ont pour cause la fluorescence jaune produite par le jeu de la lumière blanche sur des particules de matières solides, infiniment petites, que l'eau tient le plus souvent en suspension.

J'ai tenu à m'assurer si une erreur du genre de celle que je viens de rappeler au sujet de l'eau ne s'est pas produite à l'égard du peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire si cette substance n'a pas passé

(*) *Annalen der Chemie*, t. LXXII, p. 44.

(**) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. V, p. 55, 1883.

pour incolore uniquement parce qu'on l'a examinée, jusqu'à présent, sous une épaisseur trop faible.

La constatation de l'état optique du peroxyde d'hydrogène n'a pas qu'un intérêt de curiosité scientifique; elle paraît pouvoir jeter quelque lumière sur la question de la structure chimique de ce corps; elle touche même, d'assez loin il est vrai, à la question de la lumière du firmament, comme je le montrerai plus loin.

Ce sont ces considérations qui m'ont déterminé à ne pas reculer devant les difficultés d'exécution du travail présent, difficultés qui n'échapperont à personne si l'on tient compte qu'il a été nécessaire de préparer plus d'un quart de kilogramme de peroxyde d'hydrogène à l'état de pureté absolue pour pouvoir examiner ce corps sous une épaisseur suffisante.

Il me sera permis, avant de passer à l'exposé de mes recherches, de montrer comment, à mon avis, la question de la structure moléculaire du peroxyde d'hydrogène peut recevoir une solution d'après l'état optique de cette substance. Je relèguerai à la fin de cette note l'application de cet état à la lumière du ciel, parce que celle-ci a plutôt un caractère de circonstance.

Le peroxyde d'hydrogène est envisagé souvent comme le résultat de l'union de deux groupes oxhydryles (OH) : HO-OH. Chacun de ceux-ci pouvant être regardé comme un fragment de molécule d'eau : H-O-H, on considère, dans cette hypothèse, l'union chimique de l'hydrogène et de l'oxygène, dans le peroxyde, comme étant de même nature que dans la molécule d'eau.

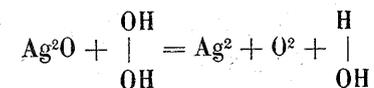
Cette manière de voir s'appuie surtout sur le fait que le peroxyde d'hydrogène fournit des *glycols* par sa réaction avec beaucoup d'hydrocarbures non saturés de la série de l'éthylène.

On connaît néanmoins plusieurs réactions qu'il serait bien difficile d'interpréter dans l'hypothèse précédente; il suffit de rappeler les phénomènes de réduction produits par le peroxyde d'hydrogène au contact de tous les oxydants énergiques, qui tendent à montrer que l'union de l'hydrogène et de l'oxygène n'a pas épuisé, dans le peroxyde, la faculté chimique potentielle appartenant aux éléments libres. C'est en somme pour ce motif que Traube (*) a regardé le

(*) *Berichte der Chem. Gesellschaft*, t. XIX, pp. 1441 et suiv.

peroxyde d'hydrogène comme une combinaison moléculaire d'un ordre particulier : la *molécule d'oxygène* O² posséderait deux valences indépendantes de celles en jeu dans O², de sorte qu'elle pourrait fonctionner avec deux affinités, comme la molécule uniatomique de la vapeur de mercure dispose de deux affinités. Le peroxyde d'hydrogène se formerait alors chaque fois qu'une *molécule* d'oxygène s'unirait à deux atomes d'hydrogène.

On le voit, dans cette seconde hypothèse, les deux atomes de H ne seraient que faiblement unis à la molécule d'oxygène. Le pouvoir *réducteur* du peroxyde d'hydrogène se manifesterait alors chaque fois que le groupe H² trouverait à épuiser sa faculté de combinaison au contact de l'oxygène d'une autre substance. Par exemple, la réduction de l'oxyde d'argent ne serait pas à exprimer ainsi :



mais bien par la relation plus simple :



qui montre que l'O de Ag²O n'est pas enlevé par un O de H²O², mais bien par le groupe H².

Ce que nous avons à retenir de tout ceci, c'est que le peroxyde d'hydrogène de Traube contient de l'oxygène à l'état de molécule moins *résolue* que le peroxyde d'hydrogène envisagé suivant la première structure.

En raisonnant alors par analogie avec ce que l'on observe sur les modifications des propriétés des éléments à la suite de leur entrée en combinaison avec d'autres corps, on peut conclure que les propriétés spéciales à la molécule d'oxygène peuvent encore se faire jour dans le peroxyde de Traube, tandis qu'il n'en serait plus nécessairement de même si le peroxyde d'hydrogène était une combinaison atomique dans l'acception propre du mot.

Pour donner un appui à cette conclusion et pour permettre de saisir aisément l'analogie que j'ai en vue, je rappellerai, en deux mots, ce que l'on observe relativement aux propriétés optiques d'une classe particulière de substances : les dérivés iodés des amines.

L'iodure de tétréthylammonium se présente sous forme de cristaux incolores; la puissance de coloration de l'iode paraît donc éteinte dans ce corps; mais cette amine jouit de la propriété de se combiner encore avec deux ou quatre atomes d'iode et de donner alors des substances cristallines *vertes* ou *violettes*. Dans celles-ci, l'iode se trouve à l'état de *combinaison non atomique*: le caractère spécial du métalloïde n'est pas complètement absorbé, ou effacé, par l'acte chimique; la couleur qui lui est propre se fait encore jour, d'abord d'une façon altérée, puis d'une manière plus évidente. En un mot, les propriétés des éléments paraissent s'altérer d'autant moins dans une combinaison que celle-ci est moins parfaite. On peut donc trouver dans la persistance plus ou moins prononcée de certains caractères des éléments une mesure pour la profondeur des combinaisons.

Ceci posé, revenons à la question spéciale qui nous occupe.

L'oxygène, à l'état de molécule O_2 , n'est pas une substance absolument incolore. Si on n'a pu saisir de trace de couleur, jusqu'à présent, dans l'état gazeux de cet élément, il en a été autrement quand on l'a examiné sous l'état liquide. K. Olszewsky (*) dit que l'oxygène liquide exempt d'ozone montre nettement une coloration bleue sous une épaisseur de 30 millimètres. Sa couleur serait donc d'une nuance environ cinquante fois plus prononcée que celle de l'eau pure, puisque celle-ci ne commence à devenir manifeste que sous 1,500 millimètres d'épaisseur.

D'autre part, si l'oxygène se condense à l'état de molécule O_3 , pour former l'ozone, il devient d'une nuance si bleue qu'il suffit, pour la voir, d'après Hautefeuille et Chapuis (**), d'une épaisseur de 1 mètre seulement. A l'état liquide, la même matière est d'un bleu presque opaque, suivant Olszewsky (***), sur une épaisseur de 2 millimètres.

De l'ensemble de ces faits, il résulte que si le peroxyde d'hydrogène est une combinaison d'une molécule d'oxygène faiblement unie à deux atomes d'hydrogène, on doit s'attendre à constater une cou-

(*) *Chemiker Zeitung* (Repertorium, p. 66, 1891).

(**) *Comptes rendus*, t. XCI, p. 522.

(***) *Monatshefte für Chemie*, t. VIII, p. 69.

leur bleue d'une nuance d'autant plus foncée que l'oxygène aura moins épuisé sa faculté chimique dans sa combinaison. Il n'y a guère lieu de tenir compte des propriétés optiques de l'hydrogène, car, d'après les travaux d'Olszewsky (*), ce corps serait incolore même à l'état liquide, contrairement à ce qu'avait dit Pictet, dont les données sur la solidification et la couleur bleu d'acier de cet élément ont été reconnues erronées.

Telles sont, en résumé, les considérations qui ont inspiré ce travail.

Ayant été en possession d'une quantité relativement grande de peroxyde d'hydrogène dans un état de pureté exceptionnel, j'ai déterminé aussi le poids spécifique de cette substance ainsi que sa constante capillaire, qui était inconnue jusqu'à ce jour.

Je passe à présent à l'exposé des opérations de laboratoire.

Préparation du peroxyde d'hydrogène. Son explosibilité.

Pour obtenir un produit pouvant servir à la constatation de son état optique, il était absolument indispensable de soumettre la matière à la distillation. Si celle-ci avait été impossible, il eût fallu renoncer à la solution de la question posée. Or, M. Hanriot a montré, en 1885 (**), que le peroxyde d'hydrogène résiste mieux à une élévation de la température qu'on ne l'avait cru; il a pu même obtenir, par distillation dans le vide, une solution dans l'eau de ce produit, titrant quelques centièmes. Je me suis assuré, déjà en 1886, après avoir eu connaissance de ce travail, qu'il était même possible de distiller du peroxyde d'hydrogène sans perte notable de matière; mais ces essais furent suspendus par suite des travaux de reconstruction des laboratoires de l'Université de Liège.

Récemment, M. R. Wolfenstein (***) a fait connaître des essais très intéressants établissant, à leur tour, la possibilité d'arriver à du peroxyde d'hydrogène pur par distillation fractionnée, dans le vide, d'une solution de ce produit dans l'eau. En faisant allusion ci-dessus

(*) *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 133, et t. CI, p. 238.

(**) *Comptes rendus*, t. C, pp. 56 et 172.

(***) *Berichte der Chem. Gesellschaft*, t. XXVII, p. 3307, 1894.

à mes propres recherches, je n'ai en aucune façon l'intention de contester à M. Wolffenstein la priorité qui lui est assurée par la date de sa publication; j'ai tenu seulement à ne pas renverser l'ordre chronologique des événements.

Pour la préparation du peroxyde d'hydrogène, j'ai fait usage de 5 kilogrammes d'hydrate de peroxyde de baryum, obtenu à l'état de pureté par la méthode proposée par J. Thomsen (*); ils ont été décomposés par de l'acide sulfurique étendu.

Le rendement en peroxyde d'hydrogène n'ayant pas été suffisant, j'ai fait usage encore de 15 kilogrammes d'eau oxygénée à 9 % environ, telle que MM. Königswarter et Ebell, à Linden (Hanovre), la fournissent pour les usages médicaux.

Toute la masse de liquide provenant de ces deux sources a été évaporée, au bain-marie, dans le vide, par portions successives, jusqu'à ce qu'elle présentât un titre de 40 à 50 grammes de peroxyde d'hydrogène pour 100 centimètres cubes de liquide. La partie qui avait distillé pendant cette évaporation marquait environ 2 %.

Le titre des solutions de peroxyde d'hydrogène a été déterminé volumétriquement, en milieu acidulé par l'acide chlorhydrique en quantité suffisante, à l'aide d'une solution de permanganate de potassium correspondant, par 1 centimètre cube, à 0^{gr},020105 de H²O².

La solution à 40-50 %, parfaitement limpide et d'aspect incolore, s'est montrée jaune verdâtre, comme du gaz chlore, sous une épaisseur de 5 mètres. Toutefois cette couleur jaune est due à la présence de matières étrangères.

En vue de la purification définitive, cette solution a été agitée par portions de 2 litres, chaque fois avec 4 litres d'éther pur qui ne présentait aucun vestige de couleur sous une épaisseur de 5 mètres.

Les solutions éthérées ont été à leur tour agitées avec quatre fois leur volume d'eau pure. Le peroxyde d'hydrogène rentre, dans ces conditions, presque totalement en solution dans l'eau, tandis que l'éther garde la substance étrangère jaune. En effet, en distillant environ les $\frac{9}{10}$ de l'éther au bain-marie et en laissant évaporer le reste, à froid, dans le vide sec, on arrive à une solution de peroxyde d'hydrogène dans l'eau, à 90 % environ, sur laquelle flotte la matière

étrangère jaune. Celle-ci a été reconnue d'origine organique, mais je n'ai pu déterminer ni son espèce ni sa provenance. Le peroxyde d'hydrogène obtenu de la sorte est encore jaune; il a été réservé pour d'autres usages.

Le peroxyde dissous par les eaux de lavage de l'éther a été concentré de nouveau dans le vide, puis soumis à la distillation. J'ai recueilli un produit titrant environ 90 %, tandis que la totalité de la matière organique colorée est restée dans le ballon à distillation. Elle a bruni à la fin de la distillation.

Le produit distillé, titrant 90 %, a été soumis alors à la distillation fractionnée dans le vide. On peut suivre d'une manière très commode les progrès de la concentration. En effet, tant qu'il distille une solution de peroxyde d'hydrogène dans l'eau, les gouttes tombant du tube du réfrigérant dans le récipient, ont un volume relativement gros; mais à mesure que la proportion d'eau diminue dans le produit, les gouttes deviennent de plus en plus petites, et finalement elles font place à un mince filet continu de peroxyde d'hydrogène dans lequel, par titration immédiate, on ne peut plus constater la présence d'eau libre (voir plus loin). Ce sont ces portions de matière, coulant en filet continu, qui ont été recueillies pour l'examen de la couleur et pour la détermination de la densité et de la constante capillaire. J'en ai obtenu 212 grammes, représentant environ 140 centimètres cubes à la température de 15°.

Je dois signaler ici, à titre d'avertissement pour les chimistes qui procéderaient à la dessiccation du peroxyde d'hydrogène par la voie de la distillation fractionnée, un accident qui m'est survenu et qui aurait pu avoir des conséquences graves.

L'opération de la distillation fractionnée dans le vide était terminée, l'appareil était ouvert, c'est-à-dire que l'air était rentré et les récipients contenant les produits successifs détachés, lorsque, sans cause connue, la minime quantité de peroxyde d'hydrogène mouillant encore le tube incliné du réfrigérant, fit explosion avec une violence inouïe. De tout l'appareil de verre, composé, comme on sait, d'une double enveloppe à circulation d'eau, il n'est rien resté. Le verre a été réduit littéralement à l'état de poussière fine qui a été projetée au loin. Bien mieux, et ceci donne une idée de la violence de l'explosion, le bouchon de liège reliant le ballon à distillation au réfrigérant, a été également haché si menu que le plus gros fragment

(*) *Berichte der Chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 73.

retrouvé ne mesurait que 4 millimètres! Je dois à la circonstance d'avoir, par un heureux hasard, reçu le jet de l'explosion obliquement, de m'en être tiré au prix de quelques éraflures dans la figure et d'une coupure à l'œil gauche.

Il en est donc du peroxyde d'hydrogène comme de la plupart des autres substances explosibles. Tant que la matière est diluée d'eau, même en petite quantité, sa manipulation ne présente pas de danger; au moins n'a-t-on rien constaté jusqu'à présent. A l'état sec, au contraire, elle détonne aussi brusquement, sinon plus, que le chlorure d'azote ou la nitroglycérine.

La violence de cette explosion me porte à croire que la décomposition du peroxyde s'est faite, non pas en eau et en oxygène, mais peut-être complètement en hydrogène et en oxygène.

S'il en est véritablement ainsi, l'explosion dont j'ai été témoin parlerait en faveur de la structure moléculaire admise par Traube, qui voit dans cette substance une combinaison de O^2 avec H^2 , et non une combinaison atomique.

Poids spécifique du peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène sec, préparé comme il vient d'être dit, a été introduit, par aspiration, dans un picnomètre dont le volume avait été mesuré à l'aide d'eau pure. Lors de l'introduction de la matière, on observe la formation de petites bulles de gaz, dénotant donc un commencement de décomposition. Toutefois celle-ci cesse au bout d'un certain temps, sans doute quand le verre du picnomètre est parfaitement mouillé. J'ai remplacé alors la matière plusieurs fois pour rincer l'appareil. Cette circonstance dit pourquoi je n'ai opéré qu'à l'aide d'un picnomètre de petit volume. Il cubait $5^{cc}0178$ à la température de $1^{o}5$.

Le peroxyde d'hydrogène avait été refroidi au moyen de neige. Le poids des matières remplissant le picnomètre a été trouvé égal à $7^{sr}5247$ (pesée réduite au vide) à la température de la cage de la balance, $1^{o}5$; d'où le poids spécifique :

$$\frac{7,5247}{5,0178} = 1,4996.$$

Thénard avait trouvé le nombre 1,455. Il y a donc lieu de supposer que son produit n'était pas sec. D'ailleurs on ne savait pas, à l'époque de Thénard, que la distillation de ce corps était possible.

Contrôle. — Comme contrôle, j'ai déterminé le titre de ce peroxyde d'hydrogène au moyen du permanganate de potassium.

J'ai prélevé, à l'aide d'une pipette divisée en dixièmes de centimètre cube, 1 centimètre cube de la matière à 0° . Cette quantité fut étendue d'environ 100 centimètres cubes d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 %.

Elle décolora $74^{cc}5$ de $KMnO^4$. Or, 1 centimètre cube de celui-ci correspondant à $0^{sr}020105$ de H^2O^2 , il en résulte que les $74^{cc}5$ correspondent à $1^{sr}4978225$.

Ce nombre est un peu plus petit que le poids spécifique.

Il permet de calculer que le peroxyde d'hydrogène employé contenait 99,88 % de H^2O^2 . Le reste, savoir 0,12, n'est pas nécessairement de l'eau; il se peut, en effet, que mon produit ait contenu une faible proportion du corps H^2O^5 , entrevu par Berthelot, qui doit, selon toute apparence, être plus dense que H^2O^2 et présenter, vis-à-vis du permanganate de potassium, un pouvoir réducteur *moindre*, s'il est vrai que celui-ci a pour origine l'*hydrogène* et non l'oxygène.

J'ai déterminé ensuite le poids spécifique d'une solution de H^2O^2 , contenant $60^{sr}0445$ de H^2O^2 par 100 centimètres cubes, par la méthode hydrostatique ordinaire.

On obtient 1,2540.

Si l'on calcule le poids spécifique que présenterait une solution contenant $60,0445$ de H^2O^2 pour 100 centimètres cubes, en admettant le nombre 1,4996 trouvé plus haut, on arrive à 1,2000.

Ce nombre, un peu plus faible que 1,2540, tend à montrer qu'il se produit une *contraction* pendant la dissolution de H^2O^2 dans l'eau. En effet, en mêlant des quantités égales de H^2O^2 et d'eau, à la même température, on observe une *élévation* de la température, phénomène qui est le plus généralement l'indice d'une combinaison accompagnée de contraction.

Je me réserve de soumettre ces faits à un examen nouveau lorsque je m'occuperai, à bref délai, de la détermination de la chaleur spécifique du peroxyde d'hydrogène, chaleur sur laquelle on ne possède encore aucun renseignement.

Détermination de la tension superficielle du peroxyde d'hydrogène et de sa solution dans l'eau.

La valeur de la tension superficielle du peroxyde d'hydrogène joue un rôle actif dans les phénomènes de décomposition qui s'observent lorsque cette substance se trouve au contact d'un grand nombre de poudres inertes, et même quand elle mouille certains métaux nobles, tels que l'or et le platine. Je me propose de montrer bientôt comment ces phénomènes énigmatiques de décomposition peuvent s'expliquer; aujourd'hui, je me bornerai, pour prendre date, à faire connaître l'énorme différence qui existe entre la constante capillaire du peroxyde d'hydrogène et celle de l'eau.

La méthode suivie a été celle de la mesure, à l'aide du cathétomètre, de la hauteur d'élévation de la matière liquide dans des tubes capillaires, comparativement avec de l'eau pure. Cette méthode est suffisamment connue; je puis me dispenser d'entrer dans des détails à son sujet, mais je dirai que toutes les dispositions ont été prises pour que les mesures eussent lieu sur du peroxyde d'hydrogène absolument pur, fractionné, par distillation, dans le moment même.

La hauteur capillaire a été trouvée égale à :

12 ^{mm} 30	à la température de 9°60
12 ^{mm} 40	—
12 ^{mm} 34	—
12 ^{mm} 36	—

Moyenne : 12^{mm}35

D'autre part, la hauteur à laquelle s'élevait de l'eau pure, dans le même tube capillaire, a été trouvée égale à 40^{mm}55 à la température de 10°0.

Or, la tension superficielle α_1 de l'eau étant 7,750 à 10° (*), on calculera le rayon r du tube employé par la formule

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} r H s \quad (s = \text{poids spécifique}).$$

(*) Voir LANDOLT et BÖRNSTEIN, *Tabellen*, p. 44, 1894.

On trouve : $r = 0,582$; alors α_2 , pour le peroxyde d'hydrogène, devient :

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} 0,382 \times 12,35 \times 1,4996 = 3,5374.$$

Donc la tension superficielle du peroxyde d'hydrogène est, relativement à celle de l'eau,

$$\frac{3,5374}{7,7500} = 0,456.$$

Elle est donc environ moins de la moitié de celle de l'eau. Je dis *environ*, parce que j'ai fait usage du poids spécifique déterminé à 1°5 et non à 9°6 ou 10°. On remarquera néanmoins que le poids spécifique correspondant à la température de 9°6 eût conduit à un nombre plus petit encore que 0,456, puisque le poids spécifique diminue quand la température augmente.

La tension superficielle du peroxyde d'hydrogène se modifie profondément, comme c'est à prévoir, sitôt que la substance cesse d'être sèche. C'est ce que prouvent les mesures suivantes :

Une solution contenant

93,6	de peroxyde d'hydrogène et
6,4	d'eau
<hr/>	
100,0	

s'élève à 25 millimètres dans le tube capillaire, au lieu de 12^{mm}35; la proportion de 6,4 % d'eau augmente donc la tension superficielle de 102,5 %.

Une solution contenant 50.13 de peroxyde et 49.87 d'eau s'est élevée à 28 millimètres. La variation de la tension superficielle n'est donc pas proportionnelle à la dilution; ce sont les premières parties d'eau qui la modifient de la manière la plus prononcée. Je montrerai, dans un article à venir, comment la stabilité du peroxyde d'hydrogène est en relation avec le fait rapporté pour le moment.

Couleur du peroxyde d'hydrogène.

Pour observer commodément la couleur du peroxyde d'hydrogène et pour la comparer avec celle de l'eau, j'ai monté, horizontalement, des tubes en verre de longueurs différentes, fermés par des plans de

verre fixés à l'aide de douilles scellées à la gomme laque. L'introduction des liquides se faisait par des ajutages, également en verre, que j'avais soudés latéralement aux tubes.

Le tube le plus court mesurait 1 mètre; le plus long, 5 mètres. Ces tubes étaient placés en face d'une plaque de porcelaine blanche sur laquelle tombait la lumière du jour. Enfin, chacun d'eux était enveloppé d'un fourreau de papier opaque, *noir mat*, en vue de supprimer tout éclairage latéral.

La comparaison des nuances exigeait des observations sur des épaisseurs de liquides différentes. Comme il n'était pas commode d'allonger ou de raccourcir les tubes jusqu'à amener la même impression de nuance sur l'œil, je me suis servi d'une substance auxiliaire de même couleur, renfermée dans un vase à plans de verre en forme de coin. Il suffisait de déplacer le coin de manière à augmenter ou à diminuer l'épaisseur de matière considérée jusqu'à ce que l'œil estimât l'égalité de nuance, et de mesurer enfin la couche interposée. Ce procédé avait aussi l'avantage de permettre de donner, autant que possible, une définition aux nuances qui allaient être observées.

La substance auxiliaire était une solution de chlorure de cuivre dans l'eau contenant 0^{gr}9748 CuCl² par 100 centimètres cubes de liquide. Une telle solution a une nuance qui est proportionnelle à l'épaisseur considérée; mais il faut se garder d'en inférer qu'on peut remplacer une épaisseur double du liquide par un titre double en CuCl². Il n'y a aucune proportion simple entre le titre et la nuance. Je reviendrai ailleurs sur ce point aussi curieux qu'intéressant; pour le moment, je dirai d'une façon explicite que les comparaisons dont il va être question ne sont valables que pour le titre 0.9748 % et pour aucun autre.

Ceci posé, j'ai comparé d'abord l'eau pure, préparée comme il est dit dans mon travail rappelé à la page 903, avec la solution de chlorure de cuivre.

Un tube de 5 mètres d'eau m'a paru aussi bleu qu'une couche de 11 millimètres de chlorure de cuivre; on peut donc dire, avec la réserve faite ci-dessus, que la nuance bleue de l'eau est à celle de la solution de cuivre comme 5000 est à 11.

Si l'on veut rapporter cette indication aux poids de matières

employés, on remarquera qu'un prisme d'eau de 5 mètres de long et de 1^{cm} de base pèsera

$$1 \times 500^{\text{cm}} = 500 \text{ grammes};$$

ensuite, qu'un prisme de 11 millimètres de la solution de CuCl² et de 1^{cm} de base renfermera 0^{gr}0107228 de CuCl² *supposé à l'état sec*; soit alors

$$\frac{500 \text{ grammes}}{0,010723} = 47015;$$

c'est-à-dire que le CuCl², *quand il est dissous au titre de 0,9748 %*, a une nuance bleue 47015 fois plus foncée que l'eau.

Passons au peroxyde d'hydrogène.

Première observation. — J'ai rempli, avec précaution, un tube de 1 mètre de long de peroxyde d'hydrogène distillé, titrant 98 %.

Le liquide s'est montré *opaque*; mais l'opacité était accidentelle: elle était due à une infinité de petites bulles de gaz (sans doute de l'oxygène) qui se sont développées au contact du verre sec. Au bout d'environ un quart d'heure, une lueur put traverser le tube: elle était jaune. Après un temps environ double, une teinte verdâtre a été visible dans l'axe du tube. J'ai alors placé celui-ci verticalement, pour faciliter le départ des bulles. Après quelques heures, le dégagement des bulles a cessé; le tube ayant été remis en position horizontale, j'ai pu constater une couleur *bleue*, mais encore altérée par un peu de *vert*.

Je n'hésite pas à croire que le ton vert n'a rien d'essentiel (*) et que le peroxyde d'hydrogène est bleu comme l'eau, mais d'une nuance plus foncée. J'ai essayé de déterminer celle-ci, malgré les difficultés provenant du défaut de pureté de la couleur; mes résultats ne sont donc qu'approchés: je les donne à titre de renseignement.

La nuance bleue d'une épaisseur de peroxyde d'hydrogène de 1 mètre m'a paru équivaloir à 6 millimètres de la solution de chlorure

(*) J'ai constaté, en effet, en 1883 (voir mon travail *Sur la couleur des eaux*), qu'un milieu troublé par la présence de particules, même incolores, apparaît *jaune* dans la lumière transmise. Si le milieu est bleu, la teinte résultante sera le vert.

de cuivre. Si l'on compare, comme pour l'eau, les poids de matières, on remarquera qu'un prisme de H²O² de 1^{er} de base et de 100 centimètres de long pèsera 100 centimètres cubes × 1,50 (poids spécifique de H²O²); ensuite qu'un prisme de 1^{er} de base et de 6 millimètres de long, de la solution de CuCl², contient 0^{er}0058488 de CuCl² sec; on aura donc

$$\frac{150}{0,0058488} = 25648,$$

ou bien, le CuCl² dissous au titre indiqué a une nuance 25648 fois plus foncée que H²O². Ceci nous donne, pour la comparaison avec l'eau,

$$\frac{47015}{25648} = 1,83;$$

donc relativement à la nuance, 1 mètre de peroxyde d'hydrogène équivaut à 1^m83 d'eau.

Deuxième observation. Contrôle. — Le peroxyde d'hydrogène au titre de 98 % ayant donné des bulles de gaz, j'ai employé une solution plus faible renfermant 80 grammes de H²O² par 100 centimètres cubes. J'ai constaté alors que 190 centimètres de cette solution ont la même nuance bleue (mêlée encore d'un peu de vert) que 2^m52 d'eau pure.

Or un prisme de 1^{er} de base et de 190 centimètres de long renferme, au titre de 80 grammes, 152 grammes de H²O², qui occupent une longueur de

$$\frac{152}{1,50} = 100 \text{ centimètres};$$

donc les 190 centimètres considérés contiennent 190 — 100 = 90 centimètres d'eau pure.

Le peroxyde d'hydrogène ayant, suivant l'observation précédente, une nuance 1,83 fois aussi intense que l'eau pure, les 100 centimètres équivalent à 100 × 1,83 = 183 centimètres d'eau pure; ceci nous donne une longueur totale de liquide de 183 + 90 = 273 centimètres, au lieu de 252 centimètres.

Le désaccord de 273 et 252, soit environ 8 %, n'est pas exagéré si l'on tient compte de la difficulté que présente l'estimation d'une égalité de teintes. Quoi qu'il en soit, il peut provenir aussi de ce que le rapport 1,83 a été trouvé trop fort par suite du défaut de transparence de H²O² à 98 %, causé par la présence des bulles.

Le calcul montre que pour obtenir exactement 252 centimètres, ce rapport devrait être :

$$100 \times x + 90 = 252 \text{ centimètres, ou } x = 1,62.$$

Il y a encore deux causes d'incertitude à mentionner : d'abord la teinte verdâtre de la solution de peroxyde d'hydrogène, qui rend les estimations difficiles; ensuite, il n'est pas prouvé que la solution de peroxyde d'hydrogène a une teinte égale à la somme des teintes de ses constituants.

Il me sera permis de signaler ici, à titre de curiosité, qu'en comparant, par le calcul, la condensation de l'oxygène dans H²O² avec sa condensation dans H²O, on arrive au rapport 1,59, qui est du même ordre que 1,62.

En effet, 1 centimètre cube d'eau pèse 1 gramme et contient 0,8889 d'oxygène et 0,1111 d'hydrogène; en divisant, respectivement, ces derniers nombres par les poids d'un litre d'O et de H à 0° et sous la pression 0,760, on obtient :

Oxygène	622 centimètres cubes.
Hydrogène.	1244 —

D'autre part, 1 centimètre cube de H²O² pèse 1^{er}50, contenant 1,4118 d'oxygène et 0,0882 d'hydrogène; on aura alors les volumes

Oxygène.	988 centimètres cubes.
Hydrogène	988 —

c'est-à-dire que dans 1 centimètre cube de H²O², la condensation de l'oxygène est $\frac{100}{622} = 1,59$ fois aussi forte que dans l'eau. Ce rapprochement est au moins étrange.

Conclusion.

Le peroxyde d'hydrogène peut être regardé, d'après ce qui précède, comme un liquide de même couleur que l'eau, mais d'une nuance plus foncée.

La couleur qui se montre dans l'oxygène, et surtout dans l'ozone, apparaît aussi en lui. Tout s'accorde, par conséquent, pour donner à penser que dans le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène a moins dépouillé ses propriétés que dans l'eau; en un mot, que le peroxyde d'hydrogène se présente plutôt comme une combinaison non épuisée chimiquement, de O^2 avec H^2 , que comme une combinaison atomique $HO - OH$ proprement dite. La théorie de Traube sur la structure de ce corps trouve un appui de plus.

Dans l'introduction à cet article, j'ai dit que la question de la couleur du peroxyde d'hydrogène touchait, de loin, il est vrai, au problème de la lumière du firmament. Il me sera permis de revenir sur ce point.

La question de la clarté du ciel et de l'origine de sa couleur d'azur a été l'objet de plus d'une étude de la part des physiciens les plus éminents. Tyndall la qualifie d'énigme de la nature. La difficulté est d'un ordre double, en effet. Si elle paraît levée en ce qui concerne la *couleur*, parce que l'atmosphère contient au moins quatre substances bleues sous grande épaisseur : l'oxygène, l'eau, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, elle subsiste cependant parce que le bleu du ciel ne nous apparaît pas comme une couleur produite par la transmission, mais bien par la réflexion de la lumière solaire. Le bleu lumineux du firmament est en effet de la lumière polarisée. Il est facile de s'en assurer si l'on regarde le ciel au travers d'un prisme de Nicol.

Il me semble que cette difficulté disparaît à son tour si l'on déplace l'origine des rayons réfléchis par le firmament. La lumière du soleil traverse l'air et éclaire la terre; celle-ci fonctionne donc comme région lumineuse. Les rayons qu'elle renvoie *obliquement* dans l'atmosphère, passant par des couches de moins en moins denses, se réfractent de plus en plus; ils peuvent atteindre l'angle limite de la réfraction et subir alors la réflexion totale. La lumière du ciel ne serait, dans cette hypothèse, qu'un mirage de lumière diffuse et

n'aurait pas besoin, pour retourner au sol, du secours des substances solides ou liquides dont on a dû supposer l'atmosphère chargée (*). La raison du maximum du bleu d'azur dans une direction perpendiculaire à celle du soleil, est alors toute naturelle; et si l'intensité de la nuance bleue de l'oxygène, de la vapeur d'eau, de l'ozone et surtout du peroxyde d'hydrogène, a paru trop faible pour être regardée comme la cause de l'azur du ciel, on reconnaîtra que la difficulté se trouve au moins diminuée de moitié si, effectivement, la lumière du soleil, parce qu'elle serait renvoyée par la terre éclairée, parcourait un chemin près de trois fois plus long par suite du mirage qu'elle subirait dans les couches les plus élevées et les moins denses du ciel.

(*) Je reviendrai, dans un article à venir, sur cette hypothèse et je montrerai alors que la clarté de la partie de la voûte céleste appartenant à notre horizon peut être due à des rayons réfléchis par les régions de la terre situées sous l'horizon *apparent*. La raison de la durée plus grande de l'aurore et du crépuscule aux latitudes élevées se rattache immédiatement à l'aplatissement de la terre aux pôles. La nuance plus foncée du ciel à de grandes hauteurs trouve aussi une explication bien simple : les rayons réfléchis dans ces hauteurs extrêmes provenant de points de la terre situés plus bas, en dessous de notre horizon.