

RECHERCHES · SCIENTIFIQUES

ET

PUBLICATIONS DIVERSES

RECHERCHES SCIENTIFIQUES

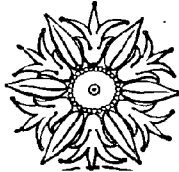
ET

PUBLICATIONS DIVERSES

PAR

FRÉD. KUHLMANN,

Correspondant de l'Institut de France,
Professeur de Chimie,
Président honoraire de la Chambre de Commerce de Lille,
Commandeur de l'Ordre de la Légion-d'Honneur, etc.



PARIS,

VICTOR MASSON,

LIBRAIRE DES SOCIÉTÉS SAVANTES PRÈS LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE,
Place de l'École de Médecine, 1,

MÊME MAISON, CHEZ L. MICHELSEN, A LEIPZIG.

—
1877

THÉORIE DES ENGRAIS.

1^{er} Mémoire.

EXPÉRIENCES

SUR LA

FERTILISATION DES TERRES PAR LES SELS AMMONIACAUX
LES NITRATES ET D'AUTRES COMPOSÉS AZOTÉS.

1843.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XVII, 1118. (1)

Si tous les chimistes admettent que les végétaux peuvent s'approprier l'azote, soit qu'ils l'empruntent à l'atmosphère, comme cela a lieu dans certaines conditions, soit qu'ils le tirent des engrais, ils ne sont plus autant d'accord lorsqu'il s'agit d'établir comment s'opère cette fixation et dans quel état cet azote doit être présenté aux végétaux, pour permettre l'assimilation la plus facile.

Si donc, pour me servir d'une expression de M. Dumas, un des plus beaux problèmes de l'agriculture réside dans l'art de se procurer

(1) Ce travail a donné lieu à une première communication, le 24 juillet 1843; depuis, il a été augmenté de quelques considérations théoriques présentées dans la séance du 3 novembre 1843.

de l'azote à bon marché, il est un autre point très-important à fixer d'une manière bien positive, c'est de constater les divers états dans lesquels cet azote doit être présenté aux plantes, pour activer le plus énergiquement la végétation.

L'ammoniaque, qui résulte de la décomposition des matières organiques azotées, et l'acide azotique, qui, ainsi que je l'ai démontré, dès 1838, par mes expériences sur la nitrification, peut se former, sous un grand nombre d'influences, par l'oxydation de l'azote de l'ammoniaque, ont dû fixer toute l'attention des chimistes et faire admettre, par un grand nombre d'entre eux, que c'est dans ces divers états que l'azote est fourni, le plus souvent, aux végétaux.

Il restait, en multipliant les exemples de l'action directe de ces divers agents, à faire sortir la question du terrain conjectural, afin de la livrer à la pratique de l'agriculture dégagée de toute incertitude. L'on ne saurait porter trop de soins à fixer l'opinion publique sur un point qu'on peut considérer comme capital pour le développement de la prospérité agricole.

Si des matières servant d'engrais fournissent leur azote aux plantes à l'état d'ammoniaque ou d'acide azotique, les composés salins contenant cette base ou cet acide deviendront les sources d'actions les plus énergiques, et toute l'attention des agriculteurs devra se porter sur les moyens de se procurer, à bas prix, des agents d'autant plus précieux que, présentant une grande puissance sous un faible poids, ils permettraient de porter la fertilité dans des contrées privées de voies de communication faciles.

Occupé, depuis quelques années, d'essais de culture, j'ai fait de nombreuses expériences pour m'assurer jusqu'à quel point l'agriculture peut trouver dans les produits ammoniacaux, des auxiliaires utiles et économiques.

Mes essais de 1844 et 1842 m'avaient donné la conviction de la haute efficacité de ces sels pour activer la végétation, et je supposais que les faits observés étaient tellement conformes aux opinions des chimistes que leur publication ne me paraissait pas d'un intérêt assez grand pour la science; ils ne faisaient, en effet, que confirmer

l'application des principes posés dans le travail de MM. Boussingault et Payen, inséré dans le troisième volume des *Annales de Chimie* (3^e série), en ce qui concerne les engrais, et appuyer l'opinion de l'influence des sels ammoniacaux répandus dans l'air, d'après une des propositions énoncées par M. Boussingault, à la fin de son *Mémoire sur l'absorption de l'azote de l'air par les plantes* (*Annales de Chimie*, t. 69, page 353, 1838), proposition qui, par suite des observations de M. Liebig sur l'existence de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux dans l'air, ne pouvait plus laisser beaucoup de doute dans l'esprit des chimistes.

Telle était, pour moi, la situation de la question, lorsque, dans la séance du 30 janvier 1843, M. Bouchardat a communiqué à l'Académie des Sciences un *Mémoire sur l'influence des composés ammoniacaux sur la végétation*, dans lequel l'auteur arrive aux conclusions ci-après :

1^o Les dissolutions des sels ammoniacaux suivants : sesqui-carbonate, bi-carbonate, hydrochlorate, nitrate, sulfate d'ammoniaque, ne fournissent pas aux végétaux l'azote qu'ils s'assimilent ;

2^o Lorsque ces dissolutions, à un millième, sont absorbées par les racines des plantes, elles agissent toutes comme des poisons énergiques.

Ces conclusions, si peu d'accord avec les faits qui s'étaient produits sous mes yeux, avec des résultats d'expériences deux fois reproduites, et sur une grande échelle, m'engagèrent à renouveler mes essais en 1843, et comme les conclusions, si positives, auxquelles est arrivé M. Bouchardat pourraient avoir pour résultat de faire abandonner toute expérimentation ultérieure sur l'action des sels ammoniacaux dans la fertilisation des terres, je me suis décidé à consigner ici le résumé de mes nouvelles observations, qui ne font que confirmer mes résultats antérieurs et me paraissent de nature à faire cesser toute incertitude.

Il m'a paru, du reste, qu'on ne saurait recueillir avec trop de soin des faits bien observés, lorsqu'il s'agit d'asseoir, sur des bases bien raisonnées, les pratiques de l'agriculture. Ces observations exigeant

des années entières , ne peuvent pas être aussi multipliées que celles qui concernent la plupart des autres branches des connaissances humaines.

Mes essais ne se sont pas bornés à l'action des sels ammoniacaux , j'ai expérimenté l'action du nitrate de soude , j'ai comparé les résultats obtenus par ces divers sels , employés comme engrais , à l'action d'une dissolution gélatineuse , à l'action de l'urine de cheval et à l'action de l'engrais flamand.

J'ai choisi , pour faire mes expériences , une vaste prairie , dont toute la surface était dans les mêmes conditions d'exposition et de fertilité.

En prenant la production du foin pour exemple , j'ai cru me placer dans des conditions où les soins de culture ne pouvaient pas influencer les résultats. Chaque essai a eu lieu sur une surface de trois ares , et , de distance en distance , entre les bandes destinées aux essais , se trouvait une bande sans engrais , pour permettre de bien apprécier les résultats produits. Les bandes étaient séparées l'une de l'autre par des rigoles.

Tous les engrais ont été dissous ou délayés dans de l'eau , de manière à présenter , chacun , un volume de 975 litres , ou 325 litres par are. L'arrosement a eu lieu le 28 mars 1843 , par un temps très-sec ; le 30 mars est survenu une pluie assez forte et le temps est resté pluvieux jusqu'au 5 avril , de telle sorte que les engrais ont été bien uniformément répartis. L'année a été assez pluvieuse ; la récolte a eu lieu le 30 juin ; le tout a été fauché le même jour , le temps a été favorable à la dessication ; après quelques jours d'exposition à un soleil ardent , le foin récolté sur chaque bande a été pesé , séparément , avec les plus grands soins. Je présente , sous forme de tableau , les résultats de ces divers essais , calculés par hectare de superficie , et comme la question , telle que je me la suis posée , comprend l'utilité de l'application des produits essayés , d'après leur prix actuel en Flandre , j'ai complété le tableau par des chiffres qui permettent d'apprécier cette utilité pour les autres contrées.

NUMÉROS.	NATURE de l'engrais employé.	Quantité par hectare.	Prix par 100 k. transpor- tés sur les terres.	Quantité de foin récolté sans addition d'engrais par hectare.	Quantité de foin supplé- mentaire due à l'engrais	Prix du foin par 100 kil.	Dépense.	Recette.	DIFFÉRENCES exprimant le béné- fice par + et la perte par —.
		KIL.	F.	KIL.	KIL.	F. C.	F. C.	F. C.	F. C.
1	Chlorhydrate d'ammoniaque.	266	100	4000	4716	8	266 "	437 28	— 428 72
2	Sulfate d'ammoniaque	266	60	d°	4233	d°	159 60	98 64	— 60 96
3	Nitrate de soude	433	65	d°	800	d°	86 45	64 "	— 22 45
4	Nitrate de soude	266	65	d°	4723	d°	472 90	437 84	— 35 06
5	Eau ammoniacale des usines à gaz (a)	5400	4	d°	2300	d°	54 "	484 "	+ 430 "
6	Dissolution gélatineuse des fa- briques de noir animal (b)	21666	0 75	d°	2493	d°	162 49	199 44	+ 37 "
7	Urine de cheval	21666	0 75	d°	2240	d°	162 49	179 20	+ 17 20
8	Engrais flamand (c)	21666	0 75	d°	3433	d°	162 49	274 64	+ 412 64

(a) L'eau ammoniacale de l'usine à gaz de Lille, qui a servi à cet essai, marquait

Le tableau qui précède permet d'établir les rapports suivants :

	Azote par 100 d'engrais.	Quantité supplémentaire de foin obtenu d'une première récolte.	Quantité de foin par 100 azote contenu dans l'engrais.	Quantité de foin contenant 100 azote, d'après M. Boussin- gault.
Chlorhydrate d'ammoniaque.	26,439	645	24,395	10,000
Sulfate d'ammoniaque	21,375	463	21,660	d ^o
Nitrate de soude	16,577	647	40,056	d ^o
Gélatine sèche d'après l'essai N ^o 6	16,980	414	24,355	d ^o

Les essais dont le détail se trouve consigné sur les deux tableaux qui précèdent donnent lieu aux déductions suivantes :

4^o à l'aréomètre; avant d'être répandu sur les terres, l'ammoniaque contenu dans ce liquide a été converti en chlorhydrate par le mélange de ce liquide ammoniacal avec le double de son volume d'acide provenant de l'acidification des os dans la fabrication de la gélatine. Ce résidu n'avait pas été jusqu'alors utilisé dans mes usines.

Le phosphate de chaux résultant de la décomposition est resté mêlé au liquide répandu sur les terres; mais son influence immédiate a dû être peu considérable, car un essai fait dans les mêmes circonstances, en décomposant la même quantité de dissolution acide de phosphate de chaux, au moyen d'un léger excès de chaux, mais sans addition d'ammoniaque, n'a donné aucun résultat appréciable. Sans nier l'influence de ce phosphate comme engrais ou amendement, j'ai la conviction que son action ne peut s'exercer que très-lentement.

(b) Liquide obtenu par l'ébullition dans l'eau à laquelle je soumetts les os de cuisine pour en extraire la graisse. L'eau gélatineuse qui reste après la séparation du suif d'os contient 2 1/2 p. 100 de gélatine impure et un peu altérée.

(c) L'engrais flamand employé consistait en urine et matières fécales pures. Il était moins aqueux que celui livré habituellement aux cultivateurs. La vente de ce produit ayant lieu au profit des domestiques, ces derniers ont soin d'y joindre toutes les eaux ménagères, aussi remarque-t-on des différences fort considérables dans l'action fertilisante de cet engrais.

NOTA Peu de jours après que les engrais eurent été répandus, on pouvait déjà apercevoir leur action sur la végétation, les bandes chargées d'engrais étaient d'un

POINT DE VUE THÉORIQUE.

1. Les sels ammoniacaux directement employés comme engrais agissent comme les engrais azotés habituels ; la quantité de produits récoltés est assez en rapport avec la quantité d'azote que ces divers sels contiennent.

2. Le nitrate de soude employé comme engrais donne lieu à des résultats analogues ; l'azote du nitrate de soude paraît même plus facilement assimilé que celui des sels ammoniacaux, si l'on ne veut pas faire intervenir l'action de la soude du nitrate comme ayant concouru au développement de la végétation ⁽¹⁾

3. L'importance de la récolte a été, dans mes essais, proportionnelle à la quantité du nitrate de soude employé.

4. La dissolution gélatineuse employée comme engrais a eu une énergie d'action qui, comparée à celle du chlorhydrate d'ammoniaque, est en rapport avec les quantités d'azote que contiennent les deux corps.

5. M. Liebig, dans sa chimie appliquée à l'agriculture, en partant de la supposition que 1 kilogr. d'eau de pluie ne contient que $\frac{1}{4}$ de décigramme d'ammoniaque, arrive à établir qu'un arpent de terre (2500 mètres carrés) reçoit annuellement plus de 40 kilogr. d'ammoniaque et par conséquent 33.8 kilogr. d'azote pur, quantité plus considérable que celle nécessaire pour former

vert beaucoup plus foncé. Les résultats étaient surtout remarquables pour les N^{os} 5, 6 et 8.

Pour les N^{os} 1, 2, 3 et 4, le foin est parvenu à parfaite maturité, pour les numéros suivants et surtout pour les N^{os} 6 et 8 l'herbe était moins mûre, mais il convenait cependant de faucher, parce que très-serrée elle commençait à s'étioler au pied et se serait promptement altérée.

(1) NOTA. Un essai fait dans les mêmes circonstances, avec des quantités de sulfate de soude sec égales à celles du nitrate de soude, n'a donné aucun résultat. La végétation n'était pas plus active que sans l'emploi de ce sel ; mais il est possible que la soude provenant de la décomposition du nitrate de soude, et pouvant former des sels de soude à acide organique, agisse différemment que la soude engagée dans une combinaison aussi stable que le sulfate de soude.

4325 kilogr. de blé, 4400 kilogr. de foin et 40000 kilogr. de betteraves:

L'on ne saurait conclure de cet argument que dans toutes les circonstances, l'air atmosphérique fournit aux plantes la quantité d'azote nécessaire à leur développement.

Mes expériences démontrent que si cette quantité d'azote existe effectivement dans l'eau de pluie dans un état assimilable par les plantes, une quantité supplémentaire doit être fournie par des engrais azotés pour donner lieu à une végétation vigoureuse. Elles démontrent aussi que cet engrais azoté n'intervient pas seulement en fournissant son azote, mais encore en donnant à la plante la force assimilatrice nécessaire pour s'emparer d'une plus grande quantité d'azote de l'atmosphère (1). Elles démontrent que la force assimilatrice des plantes croît avec la quantité d'azote qu'on leur fournit : et cette opinion dans mon esprit, ne s'applique pas seulement à l'assimilation de l'azote, mais aussi, et au même degré, à l'assimilation des sels alcalins, des phosphates, enfin de toutes les substances minérales qui sont indispensables à une bonne végétation et surtout à la fructification.

Il existe donc une solidarité entre les deux agents qui, pris isolément, ne peuvent donner que des résultats incomplets.

Mais il est un autre point de vue sous lequel il convient d'envisager l'intervention des sels ammoniacaux, et qui ne me paraît pas encore avoir fixé l'attention des chimistes.

Dans un travail sur les efflorescences des murailles, publié en 1829 (2), j'ai été conduit à constater l'existence d'une certaine quantité de carbonate de potasse ou de soude dans toutes les craies et ensuite dans presque toutes les matières minérales; ces obser-

(1) Pour 400 parties d'azote fourni par l'engrais et représentant, d'après une analyse de M. Boussingault, 40,000 kil. de foin, il s'est produit dans mes essais 21, 24, et même 40,000 kil. de foin, il a donc été fourni par l'atmosphère, sans doute aussi à l'état d'ammoniaque, une quantité d'azote plus considérable que celle fournie par l'engrais.

(2) *Annalen der pharmacie* XXIX. *Abhandlung über die salpeterbildung.*

vations, qui m'ont conduit à émettre une opinion sur l'intervention de la potasse et de la soude dans la formation par la voie humide de la plupart des roches, peuvent servir à justifier l'existence des alcalis dans les plantes, même dans celles qui croissent sur des terrains entièrement crayeux. Néanmoins, il est difficile d'admettre que la potasse ou la soude qui se trouve dans les plantes à l'état de sels à acides organiques, soit toujours livrée aux végétaux à l'état de carbonate ou de silicate soluble; c'est le plus souvent à l'état de sulfate et à l'état de chlorure. Personne ne saurait contester, par exemple, que les plantes marines ne reçoivent la plus grande partie de leur soude à l'état de chlorure de sodium. Or, il est différentes manières d'expliquer les réactions par lesquelles les sels à acide organique se forment par le déplacement de l'acide minéral, en apparence bien plus puissant. L'acide oxalique qui se forme par l'acte de la végétation et qui donne un sel de chaux insoluble, peut très-bien expliquer la décomposition du chlorure de calcium ou du sulfate de chaux aspiré par les racines à l'état de dissolution; mais les sels à base de potasse ou de soude qui se forment dans les végétaux, étant tous solubles, les mêmes réactions ne peuvent intervenir.

Le phosphate de chaux, comme celui de magnésie, peut être aspiré par les plantes à l'état de dissolution dans l'eau chargée d'acide carbonique ou de bi-carbonates alcalins (1), ou bien il peut être le résultat d'une double décomposition dans les plantes par l'aspiration simultanée des sels solubles de chaux et de magnésie et de phosphate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, en présence de ces bi-carbonates alcalins. L'existence du phosphore et du soufre dans les tissus organiques s'explique au besoin par la décomposition des sulfates et des phosphates sous l'influence désoxygénante de la fermentation putride des engrais.

(1) J'ai constaté par des expériences directes que les phosphates de chaux et de magnésie sont un peu solubles dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique et des bi-carbonates alcalins.

Mais comment les chlorures alcalins parviennent-ils à donner leur base à des acides organiques ?

J'ai tout lieu de penser que dans cette transformation le carbonate d'ammoniaque, résultat habituel de la décomposition des engrais azotés, ou le carbonate d'ammoniaque, résultat du contact du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfate d'ammoniaque avec la craie sous l'influence du soleil, agit sur les chlorures de sodium et de potassium, les transforme en chlorhydrate d'ammoniaque et en carbonates de soude et de potasse susceptibles de céder leur base aux acides organiques. Ces décompositions ne peuvent se faire que sous l'influence de l'humidité et d'une réaction basique de la terre, et cette dernière condition fait comprendre toute l'efficacité de maintenir toujours les terres à l'état alcalin par des additions de chaux, de cendres, etc., etc.

Les sels ammoniacaux joueraient donc dans l'appropriation des aliments alcalins par les végétaux, le même rôle que j'ai assigné à ces sels dans la nitrification, lorsqu'il s'agit du transport de l'acide sur la chaux et la magnésie.

Ayant constaté la présence du carbonate et du nitrate d'ammoniaque dans la lessive des salpêtriers, j'ai été conduit à admettre que les carbonates calcaires et magnésiens qui font partie des terres susceptibles de nitrification, échangent leur acide avec le nitrate ammoniacal qui est ainsi amené à l'état de carbonate. Tous ces échanges d'acide se produisent aussi sous l'influence d'une réaction alcaline et sous l'influence du soleil.

Pour me résumer, je pense que dans la végétation, comme dans l'acte de la nitrification, le sel ammoniacal n'intervient pas seulement en fournissant son azote à la formation nouvelle, soit de l'acide nitrique, soit du principe azoté des plantes, mais qu'il intervient encore comme moyen de transport ou de décomposition, tantôt sous l'influence du soleil, tantôt sous l'influence de l'eau, et qu'ainsi il concourt puissamment à la fertilisation des terres, tant par l'azote qu'il fournit aux plantes que par la potasse ou la soude des chlo-

rures qu'il dispose à l'assimilation par les plantes à l'état de sels à acide organique.

Je ne m'arrêterai pas davantage à ces considérations, elles reposent sur des conjectures que j'abandonne à l'appréciation des chimistes.

Si l'on vient à comparer mes résultats à ceux qui ont porté M. Bouchardat à formuler des conclusions si contraires aux miennes, l'on sera conduit, je pense, à admettre que M. Bouchardat, en plongeant dans des bocaux contenant des dissolutions affaiblies à 1/1000 ou 1/1500 de sel ammoniacal, des branches de différents végétaux, n'a pas fourni ces sels à la végétation dans les conditions ordinaires; qu'il a jeté dans la circulation des plantes des quantités trop considérables de sels ammoniacaux non décomposés.

M. Bouchardat constate cependant que des plants de chou placés chacun dans une caisse renfermant du terreau mêlé de bonne terre de jardin, ayant été arrosés par des dissolutions affaiblies de sels ammoniacaux, ne sont pas morts.

M. Bouchardat, pour expliquer ces résultats si différents des premiers, dit que dans la dernière expérience, les sels ammoniacaux n'ont pas été absorbés, qu'ils ont été retenus par le terreau.

Toutefois, le travail de M. Bouchardat ne m'étant connu que par l'extrait d'une note de l'auteur insérée au compte-rendu des séances de l'Académie des sciences du 6 février 1843, et ce travail ayant été renvoyé à l'examen d'une Commission, j'attendrai le rapport de cette Commission pour fixer mon opinion d'une manière définitive sur les causes de la grande différence qui existe entre les résultats de M. Bouchardat et les miens.

POINT DE VUE PRATIQUE.

Si nous abordons la question industrielle et commerciale, nous devons reconnaître que dans les conditions actuelles du prix des sels ammoniacaux et du nitrate de soude en France, si l'on ne tient compte que d'une seule récolte, et lorsqu'il s'agit de la fertilisation

des prairies, il y a une perte de plus de $\frac{1}{3}$ du montant de la dépense. Il faudrait donc, pour qu'il n'y eut pas de perte, lorsqu'il s'agit de cette culture, que tout au plus les $\frac{2}{3}$ de l'action fertilisante fussent épuisés, et qu'au moins $\frac{1}{3}$ fût produit par le regain ou les coupes de l'année suivante.

On admet généralement en Flandre que la deuxième année, il reste dans les terres moitié de la fumure lorsqu'on se sert de fumier d'étable. Quant à l'engrais flamand, on a remarqué que son action fertilisante est presque entièrement épuisée dès la première année; ce dernier résultat s'explique, si l'on considère que dans l'engrais flamand la plus grande partie des principes fertilisants se volatilise, et cette circonstance m'a fait recommander à nos cultivateurs d'ajouter à cet engrais, avant de le répandre sur les champs, du plâtre en poudre ou des sels qui, par leur décomposition, sont susceptibles de donner plus de fixité au sel ammoniacal. C'est une pratique déjà proposée par les chimistes pour les engrais en général, et dont j'ai constaté toute l'utilité pour l'engrais flamand en particulier.

Cette grande volatilité du principe fécondant n'existe pas dans l'emploi du sulfate et du chlorhydrate d'ammoniaque, bien que la décomposition de ces sels doive avoir lieu à la longue par la craie qui fait partie de la terre végétale.

Il est donc permis d'admettre qu'au prix actuel du sulfate d'ammoniaque, l'on peut, en faisant emploi de cette matière comme engrais, même lorsqu'il s'agit de la culture des prairies, retrouver dans l'augmentation des récoltes l'équivalent de la somme dépensée; à bien plus forte raison la dépense sera-t-elle couverte lorsqu'on appliquera cette méthode de fumure à la culture des lins, des tabacs, du colza, etc., etc.

D'un autre côté, il ne faut pas perdre de vue que du moment où les sels ammoniacaux auront trouvé des débouchés assurés dans l'agriculture, ils seront recueillis en plus grande quantité et leur prix pourra considérablement fléchir.

Lorsque l'heureuse influence des produits ammoniacaux aura été appréciée par l'agriculteur, ce n'est pas à l'état de sels purifiés que

ces produits lui seront livrés, mais à l'état du produit brut de la distillation des matières azotées, et pour rendre ces produits moins volatils et éviter ainsi des pertes considérables qui se produisent dans l'emploi des engrais en général, on opérera la décomposition du carbonate d'ammoniaque par des matières de peu de valeur, par du plâtre, par des magmas d'alun, etc., etc.

Depuis trois années je fais l'application de cette méthode à plusieurs hectares de prairies; je décompose les produits ammoniacaux résultant de la distillation de la houille dans les établissements où se fabrique le gaz, par les eaux acides provenant de l'acidification des os, j'obtiens ainsi une dissolution économique de sel ammoniacal, qui me permet d'obtenir jusqu'à trois et même quatre coupes d'herbe en une année (1), et avec une dépense qui est infiniment moins considérable que celle que nécessiterait tout autre engrais pour arriver au même résultat. C'est là une application que je signale à l'attention des agriculteurs, des fabricants de produits chimiques et des directeurs d'usines à gaz.

L'on verra, d'après les résultats obtenus par le N° 5 du tableau qui précède, que de tous les essais faits, c'est celui qui a donné les résultats les plus remarquables. En comparant la dépense à la recette, on arrive au rapport de 100 à 340, lorsque l'engrais flamand, qui est sans contredit l'engrais le plus avantageux lorsqu'il est pur, n'a donné qu'un bénéfice de 69.32 p. 100 de la somme dépensée.

Un pareil résultat est d'autant plus remarquable qu'il est produit par une seule récolte, lorsque l'influence de l'engrais en question se manifeste d'une manière très-visible pendant plusieurs années, et surtout qu'il est produit par une culture qui admet le moins facilement l'emploi d'une fumure dispendieuse.

Enfin les résultats signalés ne sont pas sans intérêt à ce point de vue que si le nitrate de soude, dont l'emploi a déjà été fait avec succès en Angleterre, ne peut pas, au prix actuel de ce produit en

(1) Pour arriver à ce dernier résultat, il convient de faucher avant la floraison; le foin récolté n'est pas aussi nourrissant; il était donné en vert aux chevaux et aux vaches.

France, constituer un engrais profitable, ou ne le peut du moins que dans de rares circonstances, ce produit pourra devenir d'un usage général dans les contrées où les engrais sont rares et les voies de communication difficiles, le jour où le Gouvernement, dans l'intérêt de ces localités, supprimera les droits qui frappent le nitrate de soude à son entrée en France et qui s'élèvent à fr. 46.50 par 100 kilog. (1).

Aujourd'hui que la fabrication du salpêtre est à peu près abandonnée en France par suite de la faculté accordée aux salpêtriers de se borner à transformer en nitrate de potasse le nitrate de soude du Chili, et que le Gouvernement s'approvisionne lui-même en grande partie du salpêtre de l'Inde, cette suppression du droit d'entrée sur le nitrate de soude ne saurait contrarier aucune industrie existante.

(1) Si, dans l'essai N° 4, il avait été fait usage de nitrate affranchi de droits, au lieu d'une perte de 43 fr. 89 c., il y eut eu un bénéfice de 8 fr. 83 c., dès la première récolte de foin.

THÉORIE DES ENGRAIS.

2^o Mémoire.

1844.

Annales de Chimie et de Physique, XVIII, 138.

Dans un premier mémoire que j'ai publié en novembre 1843, j'ai eu pour but de mettre en évidence l'efficacité de l'emploi pour la fertilisation des terres, des sels dont l'acide ou la base contient de l'azote, et de combattre quelques assertions contraires qui avaient été produites. Une longue expérience de l'emploi de ces sels m'avait fait comprendre que la question de leur influence sur la végétation n'était pas seulement une question scientifique, mais que l'abaissement successif du prix de ces produits dans le commerce, en avait fait une question industrielle qui acquerra tous les jours plus d'importance.

J'ai établi par les faits les plus évidents que les matières salines azotées activent la végétation avec une énergie qui est proportionnelle à la quantité d'azote qu'elles renferment; qu'elles partagent cette propriété avec toute matière azotée de nature organique et que ces aliments, essentiellement profitables, déterminent une assimilation plus prompte par les plantes de tous leurs autres principes constitutifs; enfin, j'ai cherché à établir comment les sels ammoniacaux peuvent intervenir comme moyen de transport dans les plantes de certaines matières insolubles ou peu solubles dans l'eau, et comment aussi leur influence peut s'exercer pour transformer les

chlorures de potassium et de sodium , en sels à acides organiques susceptibles de donner , par incinération , des carbonates de potasse ou de soude.

Les résultats de mes expériences de 1843 ne pouvaient laisser de doute sur la valeur des conclusions que j'ai cru pouvoir en tirer , cependant , comme il s'agit , dans cette question , d'établir l'utilité pratique d'agents dont l'emploi dans l'agriculture est encore à l'état d'essai , j'ai cru devoir répéter , en 1844 , une partie de ces mêmes expériences , et j'y ai joint un grand nombre d'autres essais , pour arriver à répondre aux questions suivantes , qui concernent divers points de la théorie des engrais , et dont la solution m'a paru intéresser vivement l'industrie agricole :

1° La quantité d'azote d'un engrais , indépendamment des matières minérales , décide-t-elle toujours du degré d'activité que cet engrais doit produire sur la végétation ? Quelles sont les circonstances où cette proportionnalité n'existe plus ?

2° Les nitrates employés comme engrais doivent-ils une partie de leur action à la base , ou doit-on considérer leur action comme déterminée , sinon exclusivement , du moins pour la plus grande partie par l'azote de l'acide nitrique ?

3° L'intervention des phosphates dans la végétation ne pouvant être contestée , puisque ces sels existent toujours , et souvent en grande quantité dans les cendres , faut-il en conclure que ces sels peuvent être considérés , pris isolément , comme des agents actifs dans la fertilisation des terres , ou leur influence est-elle subordonnée à l'existence des produits azotés ?

4° Dans les engrais organiques habituels il existe des matières organiques non azotées. Ces matières prennent-elles une part importante dans la fertilisation , ou , en d'autres termes , existe-t-il des engrais formés de matières organiques non azotées , qui soient susceptibles de quelque énergie d'action ? Ainsi , l'huile qui fait partie des tourteaux contribue-t-elle à donner à cet engrais ses propriétés actives ?

5° L'influence efficace de l'emploi des sels ammoniacaux et des

nitrate s'exerce-t-elle encore après une première récolte ? Quelle est la limite de la durée de l'action de ces sels ?

Il est facile de comprendre , au seul énoncé de ces questions , que ce ne saurait être dans les résultats d'expériences d'une seule année qu'on en trouvera la solution complète ; que cette solution ne peut être acquise que par une série d'essais se succédant d'année en année et dirigés d'après un plan bien raisonné , pour les faire concourir tous à simplifier l'un des problèmes les plus compliqués de la physiologie végétale.

Le travail que je viens livrer aujourd'hui à l'appréciation des savants et des agronomes n'est donc qu'un échelon de plus , destiné à atteindre le but que je me suis proposé en consacrant à des expériences agronomiques les prairies qui entourent mes usines de Loos. J'ai consigné dans le tableau qui suit les résultats des essais faits en 1844 , en mettant en regard le produit en foin et en regain. Les essais ont eu lieu , comme en 1843 , sur un pré dans des conditions égales de fertilité et d'exposition ; ce champ d'expérimentation a été divisé en compartiments d'une contenance de trois ares chacun et séparés par des rigoles ; des compartiments sans engrais ont été intercalés de distance en distance , afin de servir de points de comparaison.

Les matières servant aux essais ont été uniformément répandues sur la terre le 20 avril 1844 ; ces matières ont été dissoutes dans 4,000 litres d'eau , lorsqu'elles consistaient en matières solubles ; celles pulvérulentes insolubles ont été semées à la volée ; quant à l'huile , on l'a fait absorber par du sable chaud , et le sable , ainsi imprégné a été semé. Tous les compartiments qui avaient reçu des matières pulvérulentes , comme ceux restés sans engrais , ont été arrosés avec 4,000 litres d'eau , afin de placer , autant que possible , tous les compartiments dans les mêmes conditions d'humidité. Le temps , pendant la végétation , qui a donné le foin , était généralement sec. Après la récolte , qui a eu lieu fin juin , le temps a été pluvieux jusqu'au 20 septembre , époque de la récolte du regain. Après avoir amené ces récoltes dans un état de dessiccation uniforme et

aussi complet qu'on pouvait le faire à l'air libre et sous l'influence du soleil, leurs poids ont été déterminés avec le plus grand soin.

Les résultats de ces divers essais ont été consignés sur le tableau qui suit :

N ^o ordre.	NATURE de l'engrais employé.	Quantité par hectare.	RÉCOLTE OBTENUE			EXCÉDANTS DES A L'ENGRAIS			Azote par 100 d'engrais	Excédent de récolte fourni par 100 azote contenu dans l'engrais.
			En folin.	En regain.	Total.	En folin.	En regain.	Total.		
1	Aucun engrais.....	"	K. 2127	K. 4393	K. 3820	"	"	"	"	
2	Eau ammoniacale des usines à gaz.....	46666 lit. à 30								
3	Saturée par le liquide d'acidification d'os, et contenant en sel ammoniac.....	333	6533	3373	9906	4106	4980	6086	6916	
4	Sulfate d'ammoniaque (1).....	250	3947	4617	5564	1520	224	1744	3436	
5	Nitrate de soude (1).....	250	3867	4823	5690	1440	430	4870	4752	
6	Nitrate de chaux sec (1).....	250	3367	2030	5397	940	637	1577	3710	
7	Chlorure de calcium.....	250	2417	4413	3830	"	"	"	"	
8	Phosphate de soude cristallisé.....	300	2693	1633	4326	266	240	506	"	
9	Os inclinés.....	800	2353	4300	3653	"	"	"	"	
10	Gélatine d'os (2).....	500	4180	2203	6383	4753	810	2563	3104	
11	Guano du Pérou.....	600	4090	2270	6360	4663	877	2540	8500	
12	Idem.....	300	3437	1966	5403	4010	573	4583	40595	
13	Tourteaux de lin.....	800	2647	1773	4420	220	380	600	4442	
14	Huile de colza.....	600	2393	4000	3393	"	"	"	"	
15	Idem.....	300	2687	1356	4043	"	"	"	"	
16	Idem.....	"	"	"	"	"	"	"	"	
17	Fécule.....	800	2267	1586	3853	"	"	"	"	
18	Glucose (sirop massé).....	800	2323	1414	3447	"	"	"	"	

(1) Représentant 85 p. % de sel pur et sec.
 (2) Représentant 90 p. % de gélatine sèche.
 (3) D'après le poids moyen des récoltes des compartiments sans engrais.

Si nous examinons les résultats obtenus en vue de la solution des questions posées en tête de ce travail, nous arrivons aux opinions suivantes :

Première question.

L'activité imprimée à la végétation par les produits azotés, est proportionnelle à la quantité d'azote que ces produits renferment. Cette conclusion peut être admise d'une manière absolue, lorsqu'il s'agit de matières azotées qui ne renferment pas de matières minérales, et que d'ailleurs les éléments minéraux nécessaires aux plantes sont suffisamment abondants dans le sol, mais dès que ces matières azotées sont associées à des bases fixes, il convient d'en tenir compte, et certes, nous trouvons une démonstration de cette convenance, dans ce fait qu'à poids égaux, le nitrate de soude a fourni un excédant de récolte presque aussi considérable que le sulfate d'ammoniaque, et pourtant il ne renferme que 46.57 pour cent d'azote, tandis que le sulfate d'ammoniaque en contient 21.37 pour cent.

Il est possible d'attribuer cette différence d'action à une décomposition trop rapide du sel ammoniacal en présence de la craie qui fait partie de la terre végétale, et par conséquent à la perte d'une certaine quantité de carbonate d'ammoniaque enlevée par l'air, mais d'autres résultats nous font incliner vers l'opinion que l'influence de la soude a été assez puissante pour justifier suffisamment les résultats observés.

Des conditions d'humidité et de chaleur différentes doivent faire varier considérablement les résultats produits par les engrais azotés, abstraction faite des matières minérales qu'ils peuvent renfermer, Pour bien observer la proportionnalité de leur action, il convient de comparer les sels ammoniacaux entre eux, et c'est ce que nous avons fait en 1843, et alors nous avons vu que le chlorhydrate d'ammoniaque et le sulfate d'ammoniaque donnent dans les mêmes conditions des récoltes dont le poids est en rapport avec les quantités

d'azote que contiennent les deux sels. Il est à remarquer que les essais ont eu lieu sur des surfaces de terrain identiques, et devant contenir la même quantité de matières salines fixes.

La matière organique azotée peut être d'une décomposition trop lente, et dès-lors son action n'est pas immédiate; cela a lieu pour certaines matières telles que le cuir tanné, mais le plus souvent l'inverse a lieu et dans la confection des engrais artificiels, l'on doit chercher plutôt à ralentir cette décomposition qu'à la précipiter.

Il est à remarquer enfin que le poids des récoltes ne croît pas toujours dans la même proportion que les quantités d'engrais; ainsi 300 kilogrammes de guano ont donné en foin et en regain un excédant de 4,583 kilogrammes, tandis que le double de guano n'a donné qu'un excédant de 2,540 kilogrammes; les récoltes de 1845 démontreront s'il faut croire que dans cette circonstance l'engrais n'a pas été entièrement épuisé. Déjà nous avons constaté que les excédants de récolte n'ont pas augmenté dans une proportion plus forte pour le regain que pour les foins. Il est donc difficile d'admettre que passé une certaine limite les récoltes restent proportionnelles à la quantité d'azote; il faut tenir compte de la volatilisation ou de l'entraînement par les eaux pluviales des parties d'engrais qui ne sont pas immédiatement mises à profit par la végétation. Il est convenable du reste de ne pas donner à la végétation une excitation trop grande par l'abus des engrais; ainsi dans l'un des essais consignés au tableau, le N° 4, où la végétation a été extrêmement vigoureuse, l'herbe était trop serrée, sa croissance a été précipitée, les tiges sont restées molles, et pour empêcher l'herbe de verser et de pourrir sur pied, il a été nécessaire de faucher avant que le foin fût arrivé à sa maturité. Les inconvénients signalés se sont même reproduits pour le regain.

Deuxième question:

Le nitrate de soude paraît devoir la plus grande partie de son énergique action comme engrais, à l'azote contenu dans son acide.

Les résultats consignés au tableau qui précède constatent que lorsque l'acide nitrique est saturé par la chaux, son action sur la végétation est encore fort énergique, quoiqu'un peu plus faible.

Nous avons déjà eu occasion de remarquer qu'il est difficile de ne pas reconnaître que le nitrate de soude contribue en partie à stimuler la végétation par sa base destinée à saturer les acides organiques au moment de la décomposition de l'acide nitrique. Cet acide sous l'influence désoxygénante de la fermentation putride passe sans doute à l'état d'ammoniaque, avant d'être assimilé par les plantes. Si aucun effet sur la végétation de la part de la soude n'a pu être remarqué dans mes expériences de 1843, par l'emploi du sulfate de soude comme engrais, c'est que ce sel présente peut-être trop de stabilité. D'un autre côté la chaux du nitrate de chaux n'est sans doute pas sans action, mais si l'on doit s'en rapporter aux résultats obtenus, la chaux combinée avec l'acide nitrique n'exerce pas une action aussi puissante que la soude, bien que les sels de chaux existent en plus grande quantité dans la sève des plantes que les sels à base de soude; cette apparente anomalie peut trouver son explication dans ce fait, que les sels de chaux préexistent généralement en assez grande abondance dans la terre végétale.

Quoi qu'il en soit nous pouvons conclure de tous les essais qui ont eu lieu, que les bases de nitrates contribuent à la fertilisation des terres pour une part beaucoup moindre que l'acide nitrique, alors surtout qu'il s'agit d'une action immédiate et facilement constatable.

Troisième question.

Si l'on envisage la question des engrais au point de vue de la végétation dans son état normal, si l'on tient compte de cette circonstance, que l'analyse des cendres a fait constater l'existence de certains sels de nature inorganique, et notamment des phosphates, dans la plupart des végétaux, l'on arrive facilement à conclure que l'atmosphère, qui est le réceptacle de toutes les émanations ammoniacales qui se produisent, doit fournir continuellement à la végétation les éléments azotés qui lui sont nécessaires, et que la question

qui doit plus particulièrement préoccuper les agronomes, c'est de réparer les pertes de matières salines minérales, et notamment de phosphates, de silicates, etc., que fait, tous les ans, la terre par l'enlèvement des récoltes. Cette opinion ne peut trouver que bien peu de contradicteurs, du moment où la question est bien posée; mais, en même temps, tous les chimistes seront d'accord pour reconnaître que le stimulant le plus puissant de la végétation se trouve dans les matières azotées, lorsque, du reste, les aliments salins préexistent dans la terre en quantité suffisante, ce qui a lieu très-fréquemment. Tous nos essais conduisent à penser que lorsque l'on fait de l'engrais une question industrielle, c'est-à-dire lorsque le problème à résoudre consiste, non pas à maintenir un équilibre pour permettre aux divers végétaux de se reproduire indéfiniment sur le même terrain, mais à développer une végétation exceptionnelle, une végétation en quelque sorte forcée, l'on ne saurait y arriver que par les engrais azotés, alors surtout que par le système des assolements, les mêmes plantes ne reparaisent qu'à quelques années d'intervalle. Sans doute, ces engrais, s'ils ne sont pas accompagnés des principes salins qui doivent faire partie constituante des plantes, finiront par rendre certains terrains inhabiles à produire de certaines productions végétales; mais, en envisageant la question à ce point de vue, je pense, qu'à supposer que l'épuisement d'un terrain des matières minérales nécessaires à la végétation et à la fructification puisse se produire dans un laps de temps plus ou moins éloigné, il doit se produire un premier besoin chez le cultivateur, c'est de faire rendre à la terre tout ce qu'elle peut rendre; c'est là un intérêt immédiat, l'autre question est un intérêt d'avenir, également respectable, au point de vue social, mais ce ne saurait être le point de vue sous lequel le cultivateur, qui habituellement n'est que locataire, doit envisager l'utilité de l'engrais. Nul doute que l'engrais le plus convenable, pour l'intérêt du moment et l'intérêt de l'avenir, est celui qui, en donnant à la végétation une activité anormale, rend à la terre les matières minérales que les récoltes doivent lui enlever, mais il n'en est pas moins constant, pour moi, que l'engrais dont l'activité est la plus immédiate est l'engrais azoté,

l'engrais ammoniacal ou nitreux, qui, ainsi que je l'ai exposé dans un précédent travail, sert non-seulement par l'azote que s'assimile la plante, mais aussi par les principes minéraux dont il détermine une absorption plus abondante, en donnant de l'activité à la végétation et peut-être aussi en facilitant la dissolution de certains sels insolubles que les végétaux s'approprient.

En vain l'on chercherait à produire, par l'emploi des matières minérales sans azote, une activité de végétation comparable à celle que, pendant un certain laps de temps et jusqu'à épuisement des matières minérales assimilables, les engrais azotés peuvent produire.

La question des engrais me paraît devoir être posée dans ces termes, et, à l'appui de mon opinion à cet égard, je n'ai qu'à établir le parallèle entre le degré d'activité imprimé à la végétation, dans les essais faits à Loos, en 1844, au moyen des sels azotés (nitrates ou sels ammoniacaux), et les résultats obtenus par l'emploi des phosphates. A peine si ces derniers produits ont donné des résultats appréciables par une seule année de récoltes. Le phosphate de chaux des os n'a donné aucun excédant. Le phosphate de soude n'a donné qu'un excédant insignifiant, qui pourrait même être attribué à des circonstances accidentelles, car les différences ne sont pas beaucoup plus grandes que celles observées en comparant entre eux les produits des compartiments qui n'ont pas reçu d'engrais. Il n'y aurait pas là un résultat assez marqué pour prouver qu'il y a eu, de la part du phosphate de soude, pris isolément, une intervention active.

Au moment où nous publions ce second compte-rendu de nos expériences agronomiques, nous pouvons déjà, annoncer que les résultats de nos essais, compris dans le programme de 1845, démontreront que si l'influence des phosphates et des substances salines, en général, qui entrent dans la composition des cendres des végétaux, est lente et difficile à constater par les résultats d'une seule récolte, cette influence n'en est pas moins constante. Elle diffère de celle des produits azotés, en ce qu'elle se répartit sur un plus grand nombre d'années, et que les circonstances atmosphériques la dominent davantage.

Quatrième question.

Aucune des matières organiques non azotées, employées dans mes essais, n'a donné d'augmentation dans mes récoltes. Cela tient-il à ce que leur décomposition est plus lente, ou à ce qu'elles sont inhabiles à activer la végétation? C'est là une question dont mes essais ne peuvent encore donner une solution complète, mais, dès aujourd'hui, ils font connaître que cette action est bien limitée.

Dans tous les cas, cette influence ne saurait être niée d'une manière absolue: les matières organiques non azotées, par leur décomposition donnent de l'acide carbonique et du terreau, et si leur action n'est pas comparable à celle des produits azotés, l'on ne saurait contester leur intervention efficace, dans de certaines limites, par les gaz résultant de leur décomposition et par le résidu charbonneux qu'elles laissent à la terre. Ce résidu a au moins l'avantage de rendre la terre plus meuble, de lui permettre d'absorber plus facilement la chaleur par la couleur sombre qu'elle lui communique et de lui faire retenir longtemps les principes azotés volatilisables, soit par le charbon absorbant qui se forme, soit par l'acide ulmique qui sature l'ammoniaque.

Mais, à côté de ces avantages, la décomposition des matières organiques non azotées ne peut-elle pas, si ces matières sont en trop grande quantité, produire une influence pernicieuse? En l'absence de l'azote, la décomposition de ces matières donne des produits acides, sous l'influence desquels la végétation ne saurait que languir. C'est là, sans doute, le motif qui fait que la tourbe ne produit d'utiles résultats qu'autant qu'elle a été, au préalable, mélangée avec de la chaux. Dans les conditions habituelles de l'emploi des fumiers d'étable, les acides développés par les matières organiques non azotées, sont saturés par l'ammoniaque que donnent les matières azotées.

Nous avons vu que le sucre de fécule, non-seulement n'a pas donné d'excédant de récolte, mais qu'il a même donné des résultats négatifs. Nous pourrions attribuer la différence à l'action de l'acide développé

par la fermentation acéteuse, mais la différence est trop faible pour que nous insistions sur ce point ; elle peut provenir de quelque circonstance inaperçue.

Quoi qu'il en soit de cette question, il est, dès aujourd'hui, suffisamment constaté que le sucre, pris isolément, ne saurait constituer un engrais. Et cependant, à une époque où les mélasses de sucre de betterave ne trouvaient pas encore dans les distilleries un débouché suffisant, à une époque où le prix de ces mélasses s'était abaissé au-dessous de 5 francs les 400 kilogrammes, beaucoup de cultivateurs s'en sont servis pour fumer leurs terres. Cette pratique peut paraître complètement condamnée par le résultat de nos essais ; toutefois, il ne faut pas perdre de vue la composition complexe de la mélasse de betterave ; il s'y trouve, en outre, de la matière sucrée, beaucoup de substances salines et notamment des nitrates et des sels ammoniacaux.

L'huile ne semble pas agir plus efficacement que les autres matières non azotées ; sa lente décomposition s'oppose d'ailleurs à une action immédiate et énergique.

Le tourteau lui-même n'agit pas très-promptement, parce que l'huile qui l'imprègne retarde la décomposition des autres matières qui en font partie. Cela explique pourquoi beaucoup de cultivateurs de la Flandre ont adopté la pratique de faire altérer leurs tourteaux par une fermentation avant de les répandre sur les terres ; ils les délayent habituellement dans la citerne aux engrais liquides.

Les tourteaux paraissent donc tirer leur action fertilisante presque exclusivement de la matière azotée qu'ils renferment ; et l'on ne saurait se refuser à penser que cet engrais a généralement un prix exagéré en comparant ce prix à celui de tous les autres produits azotés. D'après les analyses de MM. Payen et Boussingault, 400 parties de tourteau de colza desséché, contiennent 5.50 d'azote et 4.92 de ce corps dans l'état d'humidité ordinaire. En tenant compte seulement de l'azote renfermé dans les engrais, 8 parties de tourteau produiraient sur les terres l'action fertilisante de cent parties de fumier de ferme ordinaire. D'après cette base d'appréciation, la valeur du tourteau comme engrais ne devrait pas être plus que onze

à douze fois plus considérable que celle du fumier de ferme ; car en Flandre, où l'on fait un si grand usage du tourteau , une voiture de fumier du poids de 2,000 kilogrammes vaut 9 à 10 francs , et la valeur de 100 kilog. de tourteau s'élève souvent à 18 et même à 20 fr. , c'est-à-dire quarante fois la valeur du fumier de ferme. Ajoutons cependant que dans l'état actuel de nos connaissances, quant à la théorie des engrais, le rapport qui existe entre les quantités d'azote ne peut pas, d'une manière absolue, indiquer la valeur relative des engrais. Ainsi, dans la comparaison qui précède, indépendamment de l'action qu'on peut attribuer aux matières organiques non azotées, action qui peut se déduire tout au moins de la formation d'acides et d'une matière charbonneuse destinés à fixer l'ammoniaque, il faut encore tenir compte des substances salines diverses contenues dans le fumier de ferme en plus grande quantité que dans le tourteau qu'il doit le remplacer.

Dans l'arrondissement de Lille, le cultivateur fait une différence entre les tourteaux de la ville et les tourteaux de la campagne ; il donne la préférence à ces derniers, parce que, fabriqués avec les presses peu énergiques dont sont munis les moulins à vent, ils retiennent plus d'huile que les tourteaux fabriqués dans les usines mues par les machines à vapeur. Cette préférence, justifiée sans doute lorsque le tourteau est destiné à la nourriture des bestiaux, cesse de l'être lorsque le tourteau doit servir d'engrais pour les terres ; dans ce dernier cas, l'avantage est incontestablement du côté des tourteaux dont l'huile a été complètement exprimée et dans lesquels les matières azotées sont proportionnellement plus abondantes.

Des expériences directes m'ont fait constater dans les tourteaux bien pressés l'existence de 15 à 17 pour 100 d'huile, qu'un lavage à l'éther enlève facilement. Si cette huile pouvait être extraite au profit de quelque industrie, à l'état de savon par exemple, la valeur du résidu, dont la quantité serait diminuée de tout le poids de l'huile, ne serait pas amoindrie quant à son action fertilisante pour les terres. Quelques expériences tentées dans le but de saponifier

L'huile des tourteaux m'ont fait constater un inconvénient très-grave de cette opération, la décomposition des matières azotées et leur transformation en ammoniacque, sous l'influence d'une température même très-peu élevée,

Je ne fais donc ici, quant à l'extraction de l'huile des tourteaux, qu'énoncer un problème industriel, en abandonnant sa solution à d'ultérieures recherches.

Je ne terminerai pas ce qui concerne l'influence sur la fertilisation des terres des matières organiques non azotées, sans aborder la question de la formation de l'ammoniacque pendant la fermentation putride de ces matières par la fixation de l'azote de l'air et de l'hydrogène de l'eau, formation sur laquelle l'on a cherché à faire reposer une grande partie de l'efficacité d'engrais artificiels préparés avec des matières ligneuses peu azotées. La production de l'ammoniacque dans les circonstances indiquées est considérée comme un fait incontestable par beaucoup de chimistes. Les recherches de M. Hermann sur la fixation de l'azote atmosphérique pendant la pourriture du ligneux viennent appuyer cette opinion; il est à désirer cependant que des expériences nouvelles et bien décisives soient tentées. L'influence desoxygénante de la fermentation peut bien placer l'air contenu en dissolution dans l'eau dont les matières en fermentation sont imprégnées dans des conditions favorables à la combinaison de l'azote, au moment où il s'isole de l'hydrogène de l'eau ou l'hydrogène provenant des matières organiques en décomposition; nous voyons tous les jours l'azote de l'air fixé à l'état d'ammoniacque là où intervient une décomposition lente de l'eau, comme cela a lieu dans la formation de la rouille. Nous connaissons en outre la propriété des matières poreuses, et du charbon en particulier, de condenser les gaz et par conséquent de faciliter leur action réciproque et leur combinaison; cependant un fait aussi capital que la formation de l'ammoniacque dans les matières organiques non azotées pendant leur fermentation me parait devoir être appuyé par des résultats nombreux et décisifs au lieu de reposer sur une observation isolée, sur des probabilités et des analogies; car cette

formation deviendrait la base fondamentale de toute fabrication d'engrais, et les circonstances qui la facilitent demanderaient à être étudiées avec le plus grand soin dans l'intérêt de notre agriculture, pour laquelle le problème de la fixation de l'azote de l'air dans les engrais est le problème le plus capital.

Cinquième question.

L'influence efficace de l'emploi des sels ammoniacaux et des nitrates s'exerce-t-elle encore après une première récolte? Quelle est la limite de la durée de l'action de ces sels?

La réponse à cette question se trouve consignée au tableau d'essais de 1844 en ce qui concerne le regain et les récoltes faites dès la première année; 250 kilogrammes de nitrate de soude ont donné un excédant de récolte en foin de 4,440 kilog., et un excédant en regain de 430 kilog.; et 250 kilog. de sulfate d'ammoniaque ont donné un excédant en foin de 4,529 kilog. pour un regain de 224 kilog.

Pour arriver à résoudre la question, quant aux produits de la seconde année, j'ai fait récolter et faner séparément en 1844, les herbes produites sans addition nouvelle d'engrais sur les surfaces qui avaient servi aux essais en 1843. L'expérience m'a démontré que lorsqu'on emploie une quantité considérable de sel ammoniacal, l'influence de ce sel se fait sentir encore l'année suivante, mais d'une manière peu marquée. L'influence des dissolutions gélatineuses paraît être d'une durée généralement plus grande: un hectare de prés qui au printemps de 1843 avait été fumé avec 24,660 litres de dissolution gélatineuse contenant 2 1/2 pour 100 de gélatine, après avoir donné en 1843 un excédant de récolte en foin de 2,480 kilog. a encore donné en 1844 un excédant de 540 kilog. de foin.

L'urine de cheval, le nitrate de soude et les sels ammoniacaux n'ont plus donné de résultats sensiblement différents de ceux obtenus des surfaces non fumées. Ainsi en ce qui concerne les sels à acides ou bases azotés, en les employant dans les proportions adop-

tées pour mes essais, c'est-à-dire de 250 kilog. environ par hectare, leur influence sur la végétation ne dépasse pas sensiblement la durée d'une année, donnant lieu à deux récoltes d'herbes, récoltes qui sont à la vérité des plus épuisantes.

CONSIDÉRATIONS ÉCONOMIQUES.

Lorsqu'en présence de ces résultats on examine la question de l'utilité de l'application des sels ammoniacaux et des nitrates comme engrais dans les conditions actuelles de leurs prix, on arrive aux données suivantes :

Le sulfate d'ammoniaque vaut encore, dans le commerce, le prix de 52 francs les 100 kilogrammes; or, 250 kilogr. de ce sel ayant coûté 130 fr., ont donné lieu à un excédant de récolte de 1,520 kilogr. en foin, et 224 kilogr. en regain, et en comptant le foin à 7 fr., et le regain à 4 fr. les 100 kilogr. on arrive à un produit de 115 fr. 36 c., ce qui donne encore lieu à une perte de 14 fr. 64 c.

250 kilogr. nitrate de soude dont le prix est de 48 fr. les 100 kilogr., au cours actuel (depuis l'ordonnance du dégrèvement du 4 décembre 1844), ont donné un excédant de récolte de 1,440 kilogr. de foin et de 430 kilogr. de regain, ce qui, aux prix établis ci-dessus, donnerait un produit de 118 fr., et, par conséquent, une perte de 2 fr.

Est-il besoin d'ajouter que ces rapports sont susceptibles de varier à l'infini, en présence de la mobilité du prix des récoltes, autant que de celles des matières salines susceptibles d'être employées comme engrais, et que les chiffres ci-dessus ne s'appliquent qu'à la situation actuelle, comme ceux que j'ai fait ressortir de mon travail de 1843, ne s'appliquaient qu'à la situation d'alors.

Il est cependant une conclusion importante à tirer de ces observations, c'est que nous sommes bien près de l'époque où le prix du sulfate d'ammoniaque aura permis l'emploi de ce sel dans l'agriculture, pour la production des récoltes les moins chères. Avec du

sulfate d'ammoniaque à 46 fr. les 100 kilogr., l'excédant de récolte en foin et regain payerait le prix du sel. Nul doute que sous peu les développements donnés à la fabrication du sulfate d'ammoniaque avec les urines putréfiées, ou avec les eaux de condensation et d'épuration du gaz, amèneront le prix de ce sel à ce taux, et alors la consommation de ce produit industriel n'aura plus de limites. Jusqu'alors l'industrie tirera le parti le plus utile des eaux ammoniacales des fabriques de gaz, après leur saturation par un acide ou mieux leur décomposition par du plâtre, par le chlorure de calcium des fabriques de colle, par des couperoses impures, du chlorure de manganèse, etc., etc. C'est ainsi que je fais préparer, depuis plusieurs années, des engrais extrêmement actifs et économiques.

Quant au nitrate de soude, j'ai démontré que nous sommes déjà aujourd'hui bien près de la limite où les récoltes promettent de couvrir entièrement la dépense. Ce résultat est dû, en grande partie, à une mesure qui vient d'être prise par le gouvernement, et que j'avais vivement sollicitée auprès de M. le directeur-général des douanes, dans l'intérêt de l'agriculture, en me fondant sur les résultats de mes expériences. J'avais proposé la suppression totale du droit, comme une mesure complètement efficace, mais on s'est borné à réduire ce droit à la moitié du droit primitif, en attribuant exclusivement cet avantage aux produits transportés directement de la mer du Sud par navires français. Il y a, dans cette mesure, un double but, c'est une faveur accordée à notre pavillon et un encouragement à l'agriculture, mais les résultats en seront presque nuls jusqu'au moment où le droit aura été supprimé totalement, car alors ce ne seront plus 2 à 3 millions de kilogrammes de nitrate que transporteront nos navires, mais le double, le triple, si les extractions du Chili le permettent; alors seulement, l'agriculture s'emparera de ce produit et lui ouvrira un débouché sans limites.

M. le Directeur-Général des douanes, appréciant toute la portée de ma demande, a bien voulu me faire espérer son appui auprès du gouvernement pour obtenir que le nitrate de soude soit livré à l'agriculture en franchise de droit, s'il peut être au préalable mélangé

avec une matière qui puisse en empêcher l'emploi dans l'industrie manufacturière. Cette matière me paraît toute trouvée dans le sel marin, qui a une valeur si minime dans nos entrepôts de douane. 40 parties de sel, ajoutées à 400 parties de nitrate de soude, rendraient ce nitrate impropre à la fabrication de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique ; du premier, parce qu'il hâterait l'altération des chambres de plomb et des appareils de platine ; et du second, parce que le sel ajouté, en se transformant en acide chlorhydrique dans la fabrication, en outre qu'il altérerait la pureté de l'acide nitrique, détruirait une partie de cet acide assez grande pour que l'emploi du nitrate mélangé soit très-préjudiciable aux intérêts des fabricants. D'un autre côté, la séparation des deux sels par cristallisation, pour les utiliser séparément, aurait difficilement lieu, le bénéfice de cette opération se trouvant limité par le droit actuel du nitrate réduit à 7 fr. 50 les 400 kilogr., et cette opération présentant quelques difficultés dues au peu de différence dans la solubilité des deux sels.

Enfin, rien n'empêcherait, pour éviter la substitution frauduleuse dans les transactions commerciales, d'ajouter, en outre, au mélange de nitrate de soude et de sel marin, un ou deux pour 400 de charbon pulvérisé ou de goudron. Comme il ne s'agit plus aujourd'hui pour le gouvernement que d'une recette annuelle de 200,000 fr. environ, il faut espérer, dans l'intérêt du commerce maritime et de l'agriculture, que la suppression totale du droit sur le nitrate de soude sera prochainement consentie. Sur ma proposition, les Conseils généraux de l'agriculture et du commerce ont émis, dans leur dernière session, un vœu en faveur de la suppression totale des droits d'entrée sur le nitrate de soude.

THÉORIE DES ENGRAIS.

3^e Mémoire.

1845 et 1846.

Annales de Chimie et de Physique, XX, 265.

I^{re} SÉRIE.

Suite des expériences commencées en 1844.

Les résultats de mes expériences agronomiques de 1844, laissent indécis divers points essentiels, en vue desquels j'ai dû poursuivre ces expériences en 1845 et en 1846.

Après avoir établi que les engrais azotés, dans des conditions convenables d'assimilation, exercent généralement et presque exclusivement une action énergique sur la végétation, après avoir établi surabondamment que l'énergie de cette action, lorsqu'elle ne dépasse pas certaines proportions, est en rapport avec la quantité d'azote de l'engrais, et que les matières organiques non azotées n'y contribuent pas pour une part bien puissante; il devait entrer dans le programme de mes essais de rechercher quelles peuvent être les conséquences, sur la végétation, de l'emploi prolongé d'engrais uniquement azotés, comme aussi celle de l'action exclusive de certaines matières salines minérales, notamment des phosphates de soude et de chaux.

Le champ d'expérimentation qui m'a servi en 1844, ayant été conservé intact, aucune addition d'engrais n'ayant eu lieu en 1845, les poids des récoltes en foin et en regain ont été déterminés avec le plus grand soin, de manière à permettre de juger de l'influence des matières soumises à l'expérimentation en 1844, non-seulement par le poids du foin et du regain de la première année, mais encore par celle du foin et du regain de l'année suivante. Enfin, pour compléter le cadre, j'ai fait répandre en 1846, sur les parcelles formant le cadre des expériences commencées en 1844, les mêmes engrais, tant pour le poids que pour la nature, qu'elles avaient reçus primitivement.

Les résultats de cette seconde fumure se trouvent consignés dans les 14, 15 et 16^e colonnes du tableau suivant, qui se termine par le résumé général des expériences de 1844, 1845 et 1846.

ESSAIS D'ENGRAIS SUR UNE PRAIRIE NATURELLE, en 1844, 1845 et 1846.

Nombres d'ordre.	NATURE DE L'ENGRAIS EMPLOYÉ. 20 avril 1844.	RÉSUMÉ des récoltes et regain obtenues en 1844.		RÉCOLTE OBTENUE sans nouvelle addition d'engrais.			EXCÉDANTS dus à l'engrais.			MANQUANTS dus à l'engrais.			RÉSUMÉ de l'année 1845.		RÉSUMÉ des années réunies 1844 et 1845.		RÉCOLTE obtenue en 1845 en fait nouvelle addition d'engrais égale à la première.		EXCÉDANTS dus à l'engrais.		RÉSUMÉ des années 1844, 1845 et 1846.	
		Quantité par hectare.	En foin.	En regain.	Toileux.	En foin.	En regain.	En foin.	En regain.	En foin.	En regain.	En foin.	En regain.	Excédants.	Manquants.	Excédants.	Manquants.	Excédants.	Manquants.	Excédants.	Manquants.	
1	Aucun engrais	333	2779	4707	4486	434	330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796
2	Eau ammoniacale des usines à gaz saturée par le liquide d'acidification des os, et contenant en sel ammoniac.....	250	2913	4377	4290	434	330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796	3330	4796
3	Sulfate d'ammoniaque.....	250	2490	4680	4170	4	289	2790	4610	4390	4	289	2790	4610	4390	4	289	2790	4610	4390	4	289
4	Nitrate de soude.....	250	2637	4783	4420	76	442	2637	4783	4420	76	442	2637	4783	4420	76	442	2637	4783	4420	76	442
5	Nitrate de chaux, sec.....	250	2287	4823	4410	416	492	2287	4823	4410	416	492	2287	4823	4410	416	492	2287	4823	4410	416	492
6	Chlorure de calcium.....	300	2907	4750	4657	428	43	2907	4750	4657	428	43	2907	4750	4657	428	43	2907	4750	4657	428	43
7	Phosphate de soude, cristallisé.....	800	2887	4790	4677	408	83	2887	4790	4677	408	83	2887	4790	4677	408	83	2887	4790	4677	408	83
8	Os incinérés.....	500	3050	4873	4923	274	166	3050	4873	4923	274	166	3050	4873	4923	274	166	3050	4873	4923	274	166
9	Gélatine d'os.....	600	2870	4833	4703	94	426	2870	4833	4703	94	426	2870	4833	4703	94	426	2870	4833	4703	94	426
10	Guano du Pérou.....	300	2973	4853	4826	494	446	2973	4853	4826	494	446	2973	4853	4826	494	446	2973	4853	4826	494	446
11	Guano du Pérou.....	800	2907	4753	4660	428	46	2907	4753	4660	428	46	2907	4753	4660	428	46	2907	4753	4660	428	46
12	Tourteaux de lin.....	600	2843	4666	4509	64	»	2843	4666	4509	64	»	2843	4666	4509	64	»	2843	4666	4509	64	»
13	Huile de colza.....	600	2893	4917	4810	444	240	2893	4917	4810	444	240	2893	4917	4810	444	240	2893	4917	4810	444	240
14	Huile de colza.....	300	2607	4666	4273	»	»	2607	4666	4273	»	»	2607	4666	4273	»	»	2607	4666	4273	»	»
15	Fécule.....	800	2520	4590	4110	»	»	2520	4590	4110	»	»	2520	4590	4110	»	»	2520	4590	4110	»	»
16	Glucose (sirop massé).....	800	2520	4590	4110	»	»	2520	4590	4110	»	»	2520	4590	4110	»	»	2520	4590	4110	»	»

(1) Ces deux numéros n'ont pas reçu de nouvelle addition d'engrais en 1846.

En analysant les résultats consignés sur ce tableau, l'on arrive à constater divers faits très-importants.

L'on remarque d'abord que les parcelles fumées avec des matières salines azotées, le chlorhydrate d'ammoniaque (liquide ammoniacal des usines à gaz, saturé par l'eau acide, résidu de la gélatine d'os), le sulfate d'ammoniaque, les nitrates de soude et de chaux, après avoir donné, en 1844, un grand excédant de récolte, en les comparant aux parcelles de prairies qui n'avaient pas reçu d'engrais, ont donné toutes, sans exception, une récolte plus faible que les parcelles sans engrais. Il est à remarquer que cette diminution de récolte est plus faible pour les nitrates à bases fixes que pour le sulfate d'ammoniaque.

L'ammoniaque saturé par l'eau de colle ne présente de manquant que sur le regain ; son influence avantageuse s'est fait sentir encore sur la récolte de foin, mais il est important de remarquer que la quantité de sel ammoniacal employée était plus grande, et que le résultat observé peut tenir aussi à ce qu'une certaine quantité de phosphate de chaux des os, est retenu en suspension dans le liquide. Ainsi, l'emploi exclusif des produits azotés a évidemment pour influence de déterminer immédiatement une surexcitation dans la végétation, surexcitation qui peut avoir lieu aux dépens des récoltes suivantes, soit qu'on l'attribue à un épuisement des forces végétatives, soit qu'on l'attribue à un appauvrissement momentané du terrain de toute matière saline assimilable. Disons que pour beaucoup de plantes vivaces l'on peut remarquer que lorsque la végétation a été très-vigoureuse pendant une année, elle est plus languissante l'année suivante. Cet effet doit-il toujours être attribué aux influences de l'engrais, c'est-à-dire au défaut d'équilibre ou de proportionnalité convenable entre l'engrais azoté et l'engrais salin ? C'est là une question à laquelle il est encore difficile de répondre bien catégoriquement.

J'ai voulu m'assurer si, en poursuivant l'emploi des engrais azotés seuls, les conditions observées en 1845 se maintenaient ; mais, ainsi qu'on peut le remarquer par les résultats obtenus, l'engrais

azoté a ranimé, en 1846, la végétation à un degré remarquable et en tout comparable à ce qu'elle était en 1844. Si les chiffres des produits ne sont pas aussi élevés, c'est que l'année 1846 a été extrêmement sèche; qu'à partir de mai, il n'y a pas eu de pluie assez abondante pour pénétrer le sol à une profondeur suffisante; que la sécheresse a été telle, après la récolte du foin, que toute végétation a été arrêtée, et qu'il n'y a pas eu de regain, ni sur les parties fumées, ni sur celles restées sans engrais pour servir de point de comparaison. Ainsi, soit que la plante ait repris son état normal de végétation, soit que, par le temps, les matières salines minérales qui font partie du sol aient reçu une désagrégation suffisante pour redevenir solubles, les résultats de 1846 démontrent péremptoirement que si, après une excitation due à l'emploi des matières azotées, il se produit quelque arrêt dans la végétation, cet arrêt est de courte durée.

Le phosphate de soude et le phosphate de chaux des os ont présenté, tous deux, un excédant de récolte sur le foin et sur le regain. Ces excédants ont suivi une marche régulière pour le phosphate de soude en 1844, 1845 et 1846. Le phosphate des os, seul, avait présenté, en 1844, un manquant, sans doute par quelque circonstance inaperçue.

La gélatine d'os a continué, en 1845, son action fertilisante. Les chiffres élevés que présente cette matière pouvaient être influencés par l'action du peu de phosphate de chaux que retiennent les os acidifiés dont on a fait usage.

En 1846, la gélatine a présenté les résultats des autres matières azotées.

Le guano a encore fourni, en 1845, des excédants de récolte, tant pour le foin que pour le regain; toutefois ces excédants ont été, en quantité inverse des quantités de guano, répandues sur le sol; faut-il attribuer ce résultat à ce que le guano, quoique excellent engrais, ne renferme cependant pas toutes les matières salines nécessaires à la végétation de l'herbe, de telle sorte que l'abondante végétation du N° 10 avait, en 1844, appauvri le sol au détriment des produits

possibles en 1845 ? Je serais plus porté à croire que les plantes ont souffert par une trop grande activité dans la végétation de 1844, que beaucoup de pieds ont été étouffés ou altérés, faute d'air et de lumière.

L'on a continué les observations en 1846, mais contrairement à ce qui s'est passé pour les autres compartiments, l'on n'a pas ajouté de nouvelles quantités d'engrais ; les résultats obtenus se sont présentés comme suit :

Excédants en foin.	
Partie fumée avec 600 kil. guano.....	443,33.
Partie fumée avec 300 kil. guano.....	546,66.

Le résumé des trois années a été de 2,870.30 k. pour la première partie, et de 2,469.66 k. pour la deuxième partie. Ainsi un excédant de 300 k. de guano n'a donné, en trois années, qu'un excédant de 400 k. de récolte. L'on peut conclure de ce résultat qu'il y a une grande perte pour le cultivateur à dépasser certaines limites dans la fumure des terres.

Les tourteaux conservent, pendant la seconde année de la végétation, une action favorable, mais toujours cette action est faible et nullement en rapport avec les quantités du produit employé, et sa valeur vénale.

En 1845, comme en 1844, l'huile de colza n'a pas donné de résultat appréciable ; les petites différences remarquées en comparant les produits des compartiments chargés d'huile, et ceux des compartiments sans engrais, ne sont pas plus considérables que celles remarquées en comparant entre eux les divers compartiments vides intercalés, de distance en distance, pour servir de points de comparaison.

Le chlorure de calcium a toujours donné des résultats négatifs, son influence sur la végétation est décidément pernicieuse : en 1846, année essentiellement sèche, l'action hygrométrique du chlorure de calcium aurait pu justifier un certain degré d'utilité de ce produit ; mais on a pu remarquer sur le tableau des résultats obte-

nus, que, même pendant cette année, le chlorure de calcium a donné lieu à des manquants de récolte.

La fécule et le glucose n'ont en rien activé la végétation, ni en 1844, ni en 1845 : le glucose paraît même avoir nui, ce qui pourrait être dû à sa transformation facile en produits acides. Les essais, avec ces produits, n'ont pas été poursuivis en 1846 ; il m'a paru suffisamment démontré que parmi les matières organiques on ne saurait trouver d'énergie d'action que chez celles contenant de l'azote ; encore faut-il que cet azote ne soit pas paralysé dans son action par une masse trop considérable de produits non azotés, donnant des acides par leur décomposition. Il ne faut pas non plus que l'azote soit engagé dans des combinaisons trop stables, comme cela existe pour la houille, dont l'emploi direct ne donne pas lieu à la fertilisation du sol, mais dont la distillation déplace un liquide ammoniacal très-fertilisant. Les mêmes réflexions ne s'appliquent-elles pas à une objection produite contre la nécessité de l'emploi des engrais azotés ; à savoir qu'un hectare de terre, à 20 ou 25 centimètres de profondeur, contient des quantités d'ammoniaque infiniment supérieures à celles au moyen desquelles on cherche à lui donner des éléments de fertilité. Dans ma pensée il ne suffit pas que la distillation permette de déplacer de l'ammoniaque de la terre, il faut que, sans le secours du feu ou d'agents énergiques, cet ammoniaque puisse être offert à la plante.

Il y a d'ailleurs à l'objection présentée ci-dessus une réponse dans les faits mêmes. Un hectare de terre peut contenir assez d'azote engagé dans des combinaisons stables pour produire 5,000 et même 10,000 kil. d'ammoniaque et donner cependant des récoltes chétives (4). Si l'on fume cette terre avec 250 kil. d'ammoniaque à

(4) « L'analyse de la marne avait fait constater, par MM. Payen et Boussingault, qu'il y existait des matières azotées. Une marne de Lenguy, recueillie par M. de Gasparin, a donné à l'analyse près de 0,002 d'azote. Une autre variété du département du Bas-Rhin en contient plus de 0,004. » (Boussingault, *Économie rurale*).

D'après des essais faits dans le laboratoire de M. Liebig, un hectare d'une terre argileuse, à une profondeur de 25 centimètres, contient 40,000 kilog. d'ammoniaque pur, et un terrain entièrement sablonneux en contient au-delà de 2,000 kil.

l'état d'engrais ordinaire ou de sel ammoniacal pur, la fertilité sera doublée.

L'agriculture est avant tout une science de faits, c'est dans l'expérience qu'elle doit chercher la base de ses lois théoriques.

II^e SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Influence des substances salines minérales et, en particulier, du sel marin sur la végétation.

Je crois avoir mis hors de doute que, dans les engrais habituels, l'action principale procède des principes azotés; j'ai fait pressentir, dans la première partie de ce Mémoire, l'enchaînement qui existe entre les principes azotés et certains sels, de nature minérale, qui forment partie essentielle des plantes, et que l'on rencontre toujours dans les cendres. J'ai déduit de faits bien précis, que la végétation est favorablement influencée par les phosphates. Toutefois les essais faits avec les matières minérales étaient peu nombreux et n'avaient eu lieu que pour avoir des termes de comparaison et dans la vue de faire ressortir la plus grande énergie d'action des principes azotés. En 1845 j'ai cru devoir commencer une autre série d'essais, dans le but de comparer l'action qu'exercent sur la végétation les divers sels inorganiques, que l'on rencontre dans les cendres des végétaux, en les faisant intervenir isolément et associés entre eux dans les proportions indiquées par la composition des cendres. Pour bien faire apprécier la part que prend dans la fertilisation des terres chacun des sels soumis à l'expérience, lorsqu'ils sont engagés dans les engrais habituels, j'ai cru devoir faire tous mes essais en triple, en expérimentant avec la matière saline seule, avec la même matière associée à un sel ammoniacal, enfin, pour pouvoir tenir compte de l'influence de l'ammoniaque dans ce dernier essai, avec le sel ammoniacal pur. Le tout a été comparé à des surfaces intercalées, restées sans engrais. J'ai cru devoir opérer ainsi, afin de pouvoir apprécier toutes les circonstances où les

matières minérales peuvent intervenir dans la pratique de l'agriculture. Il est inutile d'ajouter que, de même que pour mes autres essais, j'ai expérimenté uniquement sur la production du foin, qui seul se prête convenablement à une succession non interrompue de récoltes de même nature. Mon champ d'expériences consistait en un pré, formé en 1844 par le semis sur un sol argileux, de graines d'herbe dans des féverolles plantées en ligne. Le terrain était en bon état de culture, l'herbe y était serrée, uniforme, mêlée d'un peu de trèfle. Chaque compartiment présentait une surface de trois ares, séparés par des rigoles dirigées du nord au sud; les matières fertilisantes, soumises à l'essai, ont été répandues le 20 avril, pour 1845, et le 16 avril, pour 1846; tous les engrais ont été délayés dans 1,000 litres d'eau pour chaque compartiment. Les récoltes de foin ont eu lieu du 40 au 45 juin, celles du regain vers la fin de septembre. Le tableau suivant donne les résultats des deux années 1845 et 1846.

Numéros d'ordre.	NATURE DE L'ENGRAIS EMPLOYÉ EN 1845, PAR HECTARE.		RÉCOLTE OBTENUE		EXCÉDANTS des à l'engrais.		MANQUANTS des à l'engrais.		RÉSUMÉ de l'année 1845.	RÉCOLTE en ton ou en en 1846 ou en nouvelle addition des mêmes quantités d'engrais.	Excédent de foin de à l'engrais.	Manquant de foin de à l'engrais.	RÉSUMÉ des années 1845 et 1846.	
			En foin.	En regain.	En foin.	En regain.	En foin.	En regain.						
														kil.
1	"	Aucun engrais	5608	2136	7744	"	"	"	"	3519	"	"	"	"
2	200	Chlorhydrate d'ammoniaque seul.	7665	1723	9388	2057	"	413	+ 1644	5576	2057	"	+ 3700	
3	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	7540	1676	9216	1932	"	460	+ 1472	5680	3160	"	+ 3632	
4	"	"	6000	1660	7660	392	"	476	- 84	3523	4	"	80	
5	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	8353	1987	10340	2745	"	419	+ 2586	5703	2181	"	+ 4780	
6	"	"	6140	1950	8090	532	"	466	+ 346	3336	"	182	+ 164	
7	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	8100	2080	10180	2492	"	56	+ 2436	5263	1744	"	+ 4180	
8	"	"	6960	2447	9377	1352	281	"	+ 1633	3430	89	"	+ 4544	
9	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	8107	2107	10214	2199	"	29	+ 2170	6026	2507	"	+ 4977	
10	"	"	7393	1837	9230	1785	"	299	+ 1486	3670	450	"	+ 1636	
11	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	8067	2090	10157	2489	"	46	+ 2413	5850	2330	"	+ 4743	
12	"	"	5910	2180	8090	302	44	"	+ 346	3666	147	"	+ 191	
13	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	7827	2303	10130	2219	167	"	+ 2386	5186	1667	"	+ 4053	
14	"	"	6273	2350	8623	665	214	"	+ 879	2956	"	562	+ 317	
15	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	8380	2777	11127	2742	641	"	+ 3383	5823	2304	"	+ 5987	
16	"	"	6333	2570	8903	725	434	"	+ 1189	3966	447	"	+ 1606	
17	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	7557	2117	9674	1919	"	49	+ 1970	5053	1534	"	+ 3461	
18	"	"	5370	2237	7607	"	101	238	- 137	3103	"	415	- 552	
19	200	Chlorhydrate d'ammoniaque et	7030	1933	8963	1422	"	203	+ 1219	4960	1440	"	+ 2659	
20	"	"	5107	2143	7250	"	201	23	- 224	3186	"	332	- 556	
21	"	"	5767	2303	8070	159	167	"	+ 326	3350	"	169	+ 457	
22	200	Nitrate de soude	7520	2160	9680	1912	24	"	+ 1636	4583	1064	"	+ 3000	
23	200	Nitrate de soude	7260	2283	9543	1652	447	"	+ 1799	4523	1004	"	+ 2803	
24	800	Tourteaux de lin	6443	2490	8933	835	354	"	+ 1189	4176	657	"	+ 4846	
25	800	Huile de colza	5483	2340	7823	"	204	425	+ 79	"	"	"	"	
26	800	Goudron de gaz	5507	2243	7750	"	107	401	+ 6	"	"	"	"	

Avant de faire l'analyse des résultats consignés sur ce tableau, il importe de signaler particulièrement un fait qui a exercé sur ces résultats une immense influence; c'est que l'année 1845 a été extrêmement pluvieuse, tandis que l'année 1846 a été extrêmement sèche. La sécheresse a été telle en 1846, surtout après la récolte du foin, qu'il n'a pu être récolté de regain sur aucun des compartiments soumis à l'expérience. L'action de tout engrais a été paralysée, même celle des produits azotés les plus actifs. Ces circonstances qui nous écartent des conditions habituelles dans lesquelles la végétation s'accomplit, me paraissent s'être rencontrées dans mes essais d'une manière fort heureuse pour permettre d'apprécier exactement l'influence que les matières salines minérales exercent sur la fertilisation des terres; elles ont permis, non seulement de comparer l'action des engrais salins avec celle des engrais azotés, et l'action des engrais salins entre eux, mais encore d'apprécier l'influence de l'humidité et de la sécheresse sur chaque nature d'engrais, qu'il soit pris isolément ou dans un état complexe de composition.

Voici maintenant les observations auxquelles conduit un examen attentif du tableau qui précède.

Pendant les deux années le chlorhydrate d'ammoniaque employé seul, a constamment augmenté la récolte. En 1845, cette augmentation a été pour la récolte du foin et comparativement aux parties non fumées, dans le rapport de 436 à 400, et il est à remarquer que de même que dans les essais dont les résultats sont consignés dans la première partie de ce travail, l'augmentation a porté sur le foin seul, et que le regain s'est trouvé diminué de 20 pour 400.

En 1846, le chlorhydrate d'ammoniaque a augmenté la récolte de foin dans le rapport de 458 à 400. Aucune appréciation n'a pu être faite pour le regain; nous en avons déjà donné les motifs.

L'association du chlorhydrate d'ammoniaque au carbonate de soude, au phosphate de soude, au phosphate de chaux. aux cendres de tabac et aux cendres de houille, dans les proportions employées, a fourni en 1845, pour tous les essais, une augmentation plus ou moins grande dans l'ensemble des récoltes. Mais toutes ces

matières salines, associées au chlorhydrate d'ammoniaque, à l'exception des cendres de tabac et des cendres de houille dont l'action est plus lente, à l'exception surtout du phosphate de soude, présentent un manquant de récolte sur le regain, manquant qui cependant est faible et de beaucoup inférieur à celui des compartiments n'ayant reçu que du chlorhydrate d'ammoniaque seul.

Le silicate de potasse soluble n'a présenté, ni en 1845 ni en 1846, de résultat favorable, soit que son emploi ait eu lieu isolément, soit en l'associant au sel ammoniacal. Ce résultat ne peut être attribué à l'alcalinité du verre soluble et à sa transformation à l'air en silice et carbonate de potasse, car le carbonate de soude a donné, en 1845, un excédant de récolte, il est vrai, très peu significatif.

En 1845, le phosphate de soude et le phosphate de chaux employés seuls ou associés au sel ammoniac, ont exercé sur la végétation de l'herbe une action utile, même très-remarquable. En 1846, sous l'influence de la sécheresse, l'action a été nulle. Le phosphate de soude a même donné un faible manquant.

Pendant cette même année, diverses autres matières salines minérales, au lieu d'augmenter la récolte, l'ont fait sensiblement diminuer; c'est ce qui est arrivé pour le carbonate de soude, la chaux éteinte, le plâtre et la craie. Il est vrai que l'emploi des deux derniers produits m'avait déjà donné des résultats négatifs en 1845.

Des différences considérables ont surtout été remarquées dans l'action des cendres de houille et des cendres de tabac en 1845 et en 1846.

La première année, sous l'influence d'une humidité presque constante, ces matières ont développé une riche végétation, et cette action favorable s'est maintenue jusqu'à la récolte du regain. En 1846, c'est-à-dire, par du temps sec, les parties fumées avec des cendres de tabac n'ont pas été plus fertiles que celles qui n'avaient pas reçu d'engrais, et une réduction notable en récolte a été occasionnée par les cendres de houille.

Le sel marin associé au chlorhydrate d'ammoniaque, a produit,

en 1845, un excédant de récolte en foin généralement plus grand que les matières salines précédentes, mais surtout il a présenté un excédant remarquable en regain; son action a été plus prolongée. Ce sel, employé seul, a encore donné des résultats très-significatifs, bien que la quantité répandue sur la terre n'ait été que de 200 kilog. par hectare.

En 1846, sous l'influence de la sécheresse, le sel marin, de même que toutes les autres matières salines minérales soumises à l'expérience, n'a plus produit qu'un résultat insignifiant. Sur une récolte de 5,823 kilog. de foin, le regain ayant totalement manqué, le sel marin n'est intervenu en moyenne que pour 347 kilog., soit que ce sel ait été associé au sel ammoniac, ou qu'il ait servi seul d'engrais, tandis qu'en 1845, la même quantité de sel marin a augmenté la récolte de foin de 725 kilog., et la récolte totale de l'année de 4,159 kilog.

Le tableau suivant complète les résultats de mes essais sur la mesure de l'action du sel marin.

ESSAIS D'ENGRAIS SUR UNE PRAIRIE NATURELLE
EN 1846.

Numéros d'ordre	NATURE DES ENGRAIS répandus le 20 avril 1846, par hectare.	Foin récolté le 8 juin 1846.		Excédants des engrais.
		kil.	kil.	
1	Aucun engrais	»	3323	»
2	Sulfate d'ammoniaque	200	5856	2533
3	Sulfate d'ammoniaque.....	200	} align="center">6496	} align="center">3173
	Sel marin	433		
4	Sel marin	433	3706	383

Dans toutes les expériences dont les résultats viennent d'être analysés, on a pu remarquer que les chiffres les plus élevés des récoltes se rapportent exclusivement à des parties fumées par les sels ammoniacaux ou les nitrates, soit seuls, soit associés à diverses matières salines : Il est surtout à remarquer que l'influence des produits azotés se constate facilement à l'œil par une coloration en un vert sombre qu'ils impriment à l'herbe, ce qui n'a lieu pour aucun engrais non azoté. Dans la plupart des cas, les matières salines minérales ont augmenté l'effet salutaire du composé azoté, et le point le plus saillant, c'est que ce dernier effet ne s'est produit que sous l'influence d'une grande humidité. La sécheresse paraît très-contraire à l'efficacité de l'action des matières salines, et cela explique les résultats contradictoires qui ont été obtenus par le sel marin et qui, dans ces derniers temps, ont donné lieu à tant de controverses. Je pense que mes expériences conduisent bien nettement à conclure que le sel marin peut être d'une grande utilité pour activer la fertilité des terrains humides, et qu'il est inutile et peut même nuire à la végétation dans des terrains secs et élevés : dans tel pays l'agriculture tirera donc un excellent parti du sel marin, alors que, dans tel autre, elle n'y trouvera aucun auxiliaire utile.

Encore importe-t-il de ne pas outrepasser certaines proportions, car il est parfaitement reconnu que les terrains qui bordent la mer sont rendus infertiles par le sel marin qui y est transporté par le vent, qui soulève des gouttelettes d'eau de mer.

L'agriculture tirera une utilité plus générale du sel marin pour l'alimentation des bestiaux, et comme par cet emploi du sel marin, les engrais d'étable contiendront déjà des quantités notables de sel marin, l'on devra être d'autant plus sobre dans l'emploi du sel à répandre directement sur les terres.

La conclusion générale de mes observations tend donc toujours à attribuer aux principes azotés la part principale de l'action des engrais. Elle assigne sa part d'influence aux principes salins, et cette influence sera d'autant plus efficace que l'on présentera aux

végétaux ces matières salines dans des conditions de solubilité convenables, pour que leur absorption par les plantes puisse avoir lieu graduellement et éviter toute perte par les pluies abondantes.

Mes résultats sont trop tranchés pour qu'il soit possible d'admettre encore que le fumier n'agit que par les parties salines qu'il contient ; une conséquence de cette proposition serait que la cendre du fumier agirait comme le fumier lui-même¹. Certes, aucun cultivateur ne se rendra à cette opinion, et cependant il faudra reconnaître que, pour certaines plantes, les engrais salins de nature inorganique jouent un plus grand rôle que pour la généralité des plantes. Ainsi l'on comprendra que, pour la vigne, dont le fruit contient une si grande quantité de tartrate de potasse, il convient que le fumier ou le sol lui-même apporte l'alcali nécessaire pour constituer ce tartrate.

L'on comprendra aussi que, pour les céréales, les phosphates ont une plus grande utilité que pour les matières herbacées, qui se développent essentiellement sous l'influence presque exclusive des engrais azotés. J'ai obtenu de l'emploi exclusif de ces derniers engrais des résultats fort remarquables dans la culture des colzas et surtout dans celle des tabacs, dont les feuilles ont pris souvent un développement prodigieux, jusqu'à présenter une longueur de 90 centimètres.

Afin de mettre plus en évidence ce fait que pour obtenir une bonne végétation il convient d'associer aux principes salins des cendres, un principe azoté, j'ai fait les trois expériences suivantes :

Un hectare de prairies a été fumé par diverses substances salines associées en proportions convenables pour représenter assez exactement la composition des cendres de foin.

Un autre hectare a été fumé par les mêmes sels, mais en rem-

(1) « Si l'on fume 30 mètres carrés d'un terrain marneux improductif, sans engrais, avec du fumier de ferme, on le fertilise ; et si, à côté, sur une même surface, on répand les cendres provenant d'une quantité de fumier précisément égale à celle qui a été mise en nature, on ne constate pas une amélioration sensible. »

(Boussingault, *Correspondance particulière*).

plaçant le carbonate de soude du premier par son équivalent de nitrate de soude; enfin un hectare a reçu seulement la quantité de nitrate de soude de l'essai précédent; les récoltes, comparées à celle d'un hectare de terre resté sans fumure, ont présenté les résultats consignés sur le tableau suivant :

Nombres d'ordre	NATURE DES ENGRAIS		Foin récolté le 8 juin 1846.	Excédants dûs aux engrais.	Manquants dûs aux engrais.
	répandus le 20 avril 1846, pour un hectare.				
1	Aucun engrais	kil.	3323	»	»
		»			
2	Sel marin	67	2890	»	433
	Carbonate de soude sec	425			
	Sulfate de soude.....	83			
	Silicate de potasse.....	350			
	Chaux vive	300			
	Phosphate de chaux des os.....	480			
3	Sel marin	67	4660	4336	»
	Nitrate de soude.....	200			
	Sulfate de soude.....	83			
	Silicate de potasse.....	350			
	Chaux vive.....	300			
	Phosphate de chaux des os	480			
4	Nitrate de soude.....	200	4726	4403	»

Ainsi les sels confiés à la terre, au lieu d'augmenter la récolte, l'ont diminuée, et l'acide nitrique du nitrate de soude a manifesté son influence de la manière la plus marquée. Je me hâie d'ajouter que les essais en question ont eu lieu en 1846, par conséquent pendant une année fort sèche, et que ces matières n'étaient pas dans des conditions de solubilité convenables pour produire un effet continu et régulier.

En constatant les résultats si différents des matières qui entrent dans la composition des engrais, en reconnaissant l'influence si puissante qu'exercent sur ces résultats les différents degrés d'humidité, l'on comprendra que, pour ne pas me jeter dans un dédale inextricable, j'ai dû me borner à expérimenter l'effet des engrais sur une seule culture, sur un même sol, que j'ai dû expérimenter séparément avec chaque substance saline isolée, puis avec diverses matières associées ensemble. Si mes résultats ne conduisent pas à des conclusions générales sur l'influence des engrais sur toutes les cultures, je crois du moins avoir donné à l'agriculture quelques faits précis, et avoir tracé un cadre qui pourra un jour conduire à faire sortir la question des engrais d'une situation où les opinions les plus contraires trouvent encore, parmi les savants les plus illustres, des défenseurs également convaincus.

DE L'INFLUENCE DES ALCALIS

DANS DIVERS PHÉNOMÈNES NATURELS

ET EN PARTICULIER DU RÔLE QUE JOUE L'AMMONIAQUE DANS LA
NUTRITION DES ANIMAUX.

1847.

(Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XXIV, 263).

J'ai été conduit, en 1839, à l'occasion de recherches sur la nature des efflorescences des murailles, à constater que, dans toutes les pierres à chaux, il existe une petite quantité de potasse et de soude. Peu de temps après, j'ai reconnu la présence des mêmes alcalis dans un très-grand nombre de roches de composition diverse. En recherchant les conditions probables de la formation de ces dernières, j'ai été conduit à admettre que les alcalis ont dû leur servir de dissolvant, et qu'elles sont résultées de la décomposition de composés alcalins solubles, par leur contact avec l'acide carbonique emprunté à l'air.

A l'appui de cette opinion, j'ai fait voir que, lorsque l'on expose au contact de l'air une dissolution de silicate, d'aluminate ou de stannate de potasse, les acides sont déplacés à l'état gélatineux, et que leur contraction, lente et graduelle, leur donne bientôt une dureté comparable à celle des agates, des corindons et de l'acide stannique natif.

J'ai cherché, depuis, à expliquer comment ont pu se produire les infiltrations siliceuses qui remplissent souvent les coquilles fossiles. Les mêmes réactions paraissent être intervenues : mais ne peut-on

pas admettre, en outre, que le carbonate d'ammoniaque, résultat de la décomposition de l'animal qui a habité la coquille, ait concouru à décomposer le silicate alcalin, et cela par une action continue : l'ammoniaque, après avoir cédé son acide carbonique pour déplacer la silice de sa combinaison avec la potasse, ayant pu ressaisir, incessamment, de l'acide carbonique au contact de l'air ? Je ne présente ici cette opinion que comme une simple hypothèse : mais il résulte de mes recherches un fait important, et qui n'a rien d'hypothétique : c'est que la potasse et la soude sont universellement répandues dans le règne minéral, et que l'on peut, aujourd'hui, se rendre compte de l'existence de ces bases dans les plantes, quelle que soit la nature du sol sur lequel la végétation a eu lieu.

Après avoir recherché quel pourrait être, dans les formations diverses, organiques et inorganiques, le rôle assigné aux alcalis fixes, j'ai porté mon attention sur les circonstances où l'alcali volatil concourt à l'accomplissement des grands phénomènes naturels.

J'ai successivement adressé à l'Académie les résultats de mes essais sur l'influence de l'ammoniaque dans la nitrification et dans la fertilisation des terres, et, en dernier lieu, j'ai essayé de faire ressortir les relations qui existent entre ces deux phénomènes. Aujourd'hui, que je suis arrivé au terme de mes recherches sur ce point, il me reste à examiner quelle est l'influence de l'ammoniaque sur le développement des animaux.

Faut-il admettre, avec la plupart des physiologistes, que l'ammoniaque, qui est si universellement répandu dans la nature, et qui intervient si efficacement dans l'accroissement des végétaux, non-seulement ne peut être d'aucune utilité aux animaux, mais qu'il doit même être considéré, dans la plupart des cas, comme nuisible et capable de jeter une profonde perturbation dans les diverses fonctions des animaux, et cela lorsque certaines espèces minérales se rapprochent de si près des végétaux ? Divers faits me portent à douter qu'il en soit ainsi.

La première circonstance qui a appelé mon attention sur ce point, c'est que j'avais un jour remarqué, dans mes usines, la production

d'une quantité considérable de coquilles d'eau douce, dans un fossé qui recevait les eaux de lavage du noir animal. Porté ainsi à examiner la nature de cette eau, je me suis assuré qu'elle était légèrement alcaline, et contenait en dissolution, à la faveur du bi-carbonate d'ammoniaque, une quantité notable de carbonate de chaux. Le développement et la multiplication de ces coquilles ont-ils été facilités, d'un côté, par le carbonate de chaux, dont elles sont presque exclusivement composées; d'un autre côté, par l'ammoniaque, dont l'azote a pu concourir à la nutrition de l'animal qui les construit? C'est là une opinion qui, si elle était confirmée par des faits plus nombreux et mieux caractérisés, jetterait un grand jour sur la formation d'une infinité de concrétions calcaires produites par les animaux qui vivent dans l'eau.

Mais, d'une simple hypothèse à un fait bien constaté, il y a une grande distance. Cette distance, j'ai essayé d'en parcourir une partie, persuadé que la physiologie est intéressée à ce que la question soulevée soit vidée dans un sens ou dans un autre.

Il ne suffit pas d'établir qu'une infinité d'insectes ne se développent que sous l'influence ammoniacale, il importe de constater, expérimentalement, que l'ammoniaque peut, directement, concourir à la nutrition de certains animaux, et, ce qui serait accepté comme probable, pour certains animaux d'un ordre inférieur, serait encore difficilement admis lorsqu'il s'agit des animaux qui, par la nature et la forme de leurs organes, se rapprochent de plus en plus de l'homme.

Disons, cependant, que certains animaux carnassiers, vivent, le plus souvent, de chair corrompue, et j'ai, d'ailleurs, constaté que beaucoup de nos aliments, et notamment les viandes rôties, présentent une réaction ammoniacale très-prononcée.

Quoi qu'il en soit, mon premier soin a été de rechercher si l'ammoniaque, combiné avec un acide qui n'en modifie pas beaucoup les propriétés organoseptiques, si le carbonate d'ammoniaque, enfin, état dans lequel l'ammoniaque se produit principalement, par la décomposition des matières azotées, et dans lequel il est répandu universellement, peut déranger les fonctions digestives des animaux;

ou, au contraire, s'il est permis d'admettre qu'il puisse entrer dans la circulation, par la fixation de ses principes constituants, sous la forme d'une matière organique.

C'est dans ce but que j'ai commencé une série d'expériences, dont je viens soumettre à l'Académie les premiers résultats.

Pour juger du désordre que pourrait porter, dans les fonctions animales, le carbonate d'ammoniaque mêlé aux aliments, j'ai cru devoir opérer sur des animaux adultes, arrivés à un état de croissance et d'engraissement stationnaire. J'ai fait mes expériences sur de petits porcs de l'espèce dite *anglo-chinoise*. Deux de ces animaux, de même taille et de même âge, ayant un poids à peu près égal, ont été soumis à une condition d'alimentation parfaitement identique, avec cette seule différence que, dans les aliments de l'un j'ai fait ajouter, chaque jour, une dissolution de 400 grammes de carbonate d'ammoniaque.

Voici ce que j'ai remarqué : le porc au régime ammoniacal a subi ce régime depuis plus de deux mois, sans qu'il soit possible encore de constater aucune altération dans sa santé. Des pesées, faites chaque semaine, ont donné des résultats qui établissent qu'il n'y a pas eu de dépérissement sensible, déterminé par l'influence du sel alcalin, malgré l'odeur et la saveur si prononcées et si repoussantes qu'il présente. Voici les résultats :

JOURS DES EXPÉRIENCES.	Porc à l'engrais ammoniacal N° 1.	Porc nourri avec les mêmes aliments, sans ammoniacque, N° 2.
	kil.	kil.
Poids au 24 décembre 1846	76 . 00	73 . 00
Id. 34 "	75 . 00	76 . 00
Id. 7 janvier 1847	77 . 50	79 . 70
Id. 15 "	74 . 30	78 . 00
Id. 21 "	72 . 00	79 . 00
Id. 28 "	73 . 00	77 . 00
Id. 4 février	73 . 50	78 . 50
Id. 11 "	75 . 00	79 . 50
Id. 18 "	77 . 00	81 . 50

Ainsi, à deux ou trois kilogrammes près, les poids sont restés dans les rapports des poids primitifs, et cela pendant deux mois, durant lesquels l'un des porcs a reçu, en mélange avec ses aliments, plus de six kilogrammes de carbonate d'ammoniaque.

Ce que ces résultats présentent de plus digne de remarque, c'est que, pendant toute la durée de l'expérimentation, l'urine et les excréments du porc au régime ammoniacal, comme de celui au régime ordinaire, sont restés neutres, et plus habituellement un peu acides.

Une différence importante existe dans la nature des urines, celle du porc soumis au régime ammoniacal paraissant beaucoup plus chargée d'urée, ainsi qu'il résulte de l'expérience suivante :

L'urine des deux porcs avait été recueillie, en même temps, après trente jours d'expérimentation ; elle était sensiblement acide. Après une putréfaction produite par un séjour d'un mois dans des flacons fermés, l'urine du porc au régime ammoniacal a pris une teinte vineuse et l'autre est restée d'un jaune fauve.

L'urine provenant du régime ammoniacal était sensiblement plus alcaline que celle résultant du régime ordinaire ; en opérant la saturation du liquide alcalin, au moyen de l'acide sulfurique titré, j'ai pu me convaincre qu'il y avait dans la première un cinquième, environ, de plus de carbonate d'ammoniaque que dans la seconde. Pour opérer la saturation d'un litre de la première urine, il a fallu près de six grammes d'acide sulfurique monohydraté, tandis que, pour un même volume de l'autre, il n'en a fallu que 4^{gr}.84.

Si le carbonate d'ammoniaque pouvait, par l'acte de la digestion, donner de l'urée, il serait raisonnable d'admettre qu'il peut concourir à la formation d'autres matières organiques azotées ; mais, pour se prononcer d'une manière définitive sur la première question, il m'importe de constater les résultats d'expériences nouvelles, où je soumetts au régime ammoniacal de jeunes porcs, pour reconnaître l'influence de ce sel sur leur croissance. J'entretiendrai, ultérieurement, l'Académie des résultats de cette nouvelle série d'essais, me renfer-

mant, psur le moment, dans l'énonciation des quelques faits qui précèdent.

J'approfondirai la question, au point de vue des objections qui peuvent être faites, à savoir : qu'une partie de l'ammoniaque peut s'échapper par la transpiration, et qu'une autre partie, saturée par des acides organiques, peut donner lieu à la formation du carbonate d'ammoniaque par la putréfaction.

Quoi qu'il en soit, il résulte des faits, que je signale à l'attention des physiologistes, que l'introduction d'une quantité très-considérable de carbonate d'ammoniaque dans les aliments du porc ne change pas, d'une manière appréciable, ses conditions hygiéniques. Les chimistes poursuivront, avec intérêt, la question de savoir dans quelles circonstances les organes digestifs peuvent permettre la transformation du carbonate d'ammoniaque en urée, par une réaction inverse de celle par laquelle on convertit l'urée en carbonate d'ammoniaque.

SUCRERIE.

NOTE

SUR

LA FABRICATION DU SUCRE DE BETTERAVES.

1833.

Annales de Chimie et de Physique, LIV, 323.

M'étant occupé, pendant l'hiver dernier, de quelques recherches sur la composition chimique de la betterave et sur les réactions qui ont lieu dans le travail des sucreries, dans le but d'arriver à quelque document utile à la science et à l'un des arts les plus importants dont notre industrie se soit enrichie depuis longtemps, je me proposais de vous présenter l'ensemble de mes observations, après que j'aurais été à même de vérifier quelques points pratiques pendant la campagne de 1833. Je vais, dès aujourd'hui, vous faire connaître les faits principaux qui ressortent de mes expériences.

Des résultats analytiques me font penser que le parenchyme, ou la partie solide de la betterave, est formé en grande partie, sinon en totalité, d'une combinaison de l'acide pectique avec la chaux.

Le jus de betteraves contient une matière azotée (albumine végétale), qui, au contact de l'air ou de l'oxygène, se colore en noir et tend à se précipiter, ce qui explique la prompte altération du jus

avant sa défécation. J'ai remarqué que cette coloration se détruisait par le contact des corps désoxygénants. L'action de la chaleur coagule incomplètement la matière albumineuse ; aussi a-t-on toujours recours à la chaux pour en faciliter la séparation : à froid, la chaux agit à peine ; mais à chaud, il se forme rapidement une coagulation par la combinaison de la matière albumineuse avec cet alcali. Cette combinaison, mêlée de chaux libre, constitue la presque totalité des écumes et des dépôts qui se forment dans les chaudières de défécation. Je dis la presque totalité, car le jus de betteraves renfermant un peu d'acide libre, il pourrait encore se former un sel insoluble, qui se trouverait dans ces dépôts.

Lorsque la défécation est faite convenablement, toute la matière azotée se trouve précipitée, le jus ne se colore plus à l'air et il peut se conserver longtemps : j'en ai conservé, en un flacon fermé par un bouchon de liège, pendant plus de six mois, sans altération apparente ; l'odeur, la couleur et la saveur étant restées les mêmes.

La matière azotée, que la défécation doit séparer du jus de betteraves, étant insoluble dans l'alcool et coagulée par ce liquide, il peut paraître convenable, pour s'assurer de l'état parfait de la défécation, de mêler le jus déféqué avec une quantité suffisante d'alcool, afin de reconnaître s'il y a encore précipitation ; mais cette indication serait trompeuse, car l'alcool donne encore un précipité avec le jus le mieux déféqué, parce qu'il y existe toujours une certaine quantité de saccharate de chaux, également insoluble dans l'alcool. Il est toutefois facile de reconnaître si la défécation a été bonne, car le précipité, s'il contient encore de la matière albumineuse, se colore, à l'air, en brun ou en noir verdâtre, tandis qu'il reste incolore s'il ne contient que du saccharate de chaux ; ce précipité contient de l'albumine lorsque, calciné dans un tube avec un peu de chaux vive, il donne de l'ammoniaque.

Avec quelque précaution qu'on agisse dans la défécation, il y a toujours combinaison d'une partie du sucre avec la chaux. Cette combinaison existe en plus ou moins grande quantité, selon la durée du contact et de l'ébullition du suc avec la chaux, durée qui, par

ces motifs, doit être la moins longue possible. La combinaison visqueuse de sucre et de chaux nuit considérablement dans la suite des opérations, surtout à la cuite. M. Daniel avait pensé que, dans cette combinaison, le sucre se trouvait altéré, et que du carbonate de chaux s'y formait aux dépens des éléments du sucre, mais cette opinion, combattue récemment par M. Pelouze, n'est plus admissible aujourd'hui.

La cristallisation du carbonate de chaux n'ayant lieu qu'au contact de l'air et par l'absorption de l'acide carbonique, on peut conserver du suc de betteraves déféqué, en vases clos, pendant longtemps, sans qu'il y ait apparence de cristallisation du carbonate de chaux. Si, au contraire, ce suc est exposé seulement vingt-quatre heures à l'air, par petites portions, la plus grande partie de la chaux se trouve séparée.

L'emploi d'une très-grande quantité de charbon, dans la fabrication du sucre, ayant pour but la séparation de la chaux, j'ai pensé que l'on pourrait hâter considérablement le travail des sucreries en séparant la chaux de sa combinaison par un moyen plus prompt et plus économique.

L'emploi d'une décoction de noix de galle m'a fourni un moyen assez exact de séparer la chaux, mais le précipité qui se forme est très-volumineux, et un excès de noix de galle redissout une partie du précipité, alors le liquide reste trouble et se colore en bleu.

L'oxalate d'ammoniaque donnerait un résultat parfait si ce produit pouvait être employé avec avantage malgré son prix élevé; mais n'espérant pas de résultat pratique possible de l'emploi de ce dernier produit, j'ai cherché dans l'acide carbonique un moyen de séparation, et, autant que l'on en peut juger par des essais de laboratoire, cet agent peut devenir d'une utile application dans la fabrication du sucre.

En faisant passer du gaz carbonique dans du suc de betteraves déféqué, il y a peu de résultat à froid, mais à chaud il se forme, de suite, un abondant dépôt de carbonate de chaux. Un courant d'acide carbonique ne sépare pas la chaux avec la précision de l'oxalate

d'ammoniaque, mais je pense que la quantité de chaux qui resterait après l'action de l'acide carbonique ne serait plus sensible dans le travail des sucreries, et que la décoloration du sucre ne nécessiterait plus les grandes quantités de charbon animal qu'on emploie aujourd'hui. Je suis persuadé que des essais, faits en grand, pour séparer, par ce moyen, la chaux du jus de betteraves, au sortir des chaudières de défécation, pourraient être couronnés d'heureux résultats. Cet acide pourrait être mis en présence avec le jus de diverses manières.

Si l'acide carbonique était préparé par la décomposition de la craie, on dirigerait le gaz, privé de tout acide étranger par un carbonate alcalin, dans un petit gazomètre de même construction que ceux qui servent au gaz d'éclairage; de là, au moyen d'un tube muni d'un robinet et percé, à son extrémité, de petits trous, le gaz serait tamisé à travers le suc déféqué encore chaud, par la seule pression à laquelle il serait soumis dans le gazomètre. L'extrémité du tube percé de trous pourrait présenter, afin de diviser davantage le gaz, la disposition des grilles de Taylor; les trous étant pratiqués sur la face inférieure de la grille.

Si l'on avait recours au gaz préparé par la combustion du charbon de bois, il me semble que le moyen le plus économique serait de mettre ce dernier en contact avec le liquide divisé convenablement dans une cascade absorbante. Si cette disposition n'était pas applicable, par des causes locales, ou si elle présentait quelque inconvénient, l'on pourrait se servir de l'appareil usité, dans quelques établissements, pour l'insufflation de l'air dans la cuite du sucre; le gaz, préparé par la combustion du charbon, en sortant du foyer se rendrait dans un réservoir, d'où, en passant à travers des tissus laineux assez fins pour empêcher le passage des cendres ou de tout corps étranger, il serait dirigé, au moyen d'une machine soufflante, dans la chaudière. L'on obtiendrait, par cette disposition, non-seulement séparation de la chaux, mais encore une évaporation plus prompte, surtout en faisant circuler le gaz avant de le faire pénétrer dans la chaudière à travers des tuyaux échauffés, en adoptant, enfin,

les dispositions applicables au procédé de l'insufflation de l'air, qui a fait l'objet d'un mémoire publié par M. Peuvion, en 1832.

Ces moyens d'exécution ne me semblent pas présenter de grandes difficultés ; toutefois, n'ayant pas encore été à même de faire des essais en fabrique, je n'ai nullement étudié les détails de construction d'un appareil convenable.

Les diverses expériences dont il est question dans cette note, datent de près d'un an. Aussitôt qu'ils ont été obtenus, je les ai fait connaître à plusieurs personnes, notamment à M. Demesmay, qui s'est beaucoup occupé de la fabrication du sucre et qui a été assez heureux pour y porter quelques utiles perfectionnements ; mon intention n'était pas de présenter à la Société des idées non encore bien arrêtées, avant d'avoir eu occasion de faire un essai en fabrique, mais ayant appris que des essais, qui peuvent avoir quelque rapport avec ceux qui doivent faire le complément de mon travail, sont tentés en ce moment, j'ai pensé convenable d'écrire ces lignes pour me mettre à l'abri du soupçon de signaler des faits qui appartiennent à d'autres, dans le cas où je poursuivrais mes essais et où je présenterais à la Société un nouveau travail sur cette matière.

J'ai cru utile, du reste, d'attirer le plus tôt possible l'attention des fabricants de sucre sur une question qui peut présenter, pour leur industrie, des résultats de la plus haute importance.

Si l'emploi de l'acide carbonique, qui se présente si facilement à l'esprit, avait déjà été l'objet de quelque essai auquel il n'aurait pas été donné suite, je crois qu'il n'en faudrait pas moins persister à tenter son application au travail des sucreries, persuadé que l'on parviendra à écarter les difficultés qui peuvent se présenter. Longtemps l'emploi de la chaleur, pour faciliter l'extraction du jus de betteraves, avait été tenté sans succès, cependant, de nouveaux essais ont démontré toute l'utilité que l'on pouvait tirer de cet agent.

SUR L'EMPLOI DE LA CHAUX
DANS LA DÉFÉCATION DU JUS DE BETTERAVES.

1838.

Annales de Chimie et de Physique, LXIV, 327.

J'ai fait quelques recherches sur les combinaisons de matières organiques neutres avec les bases ; ces recherches sont loin d'être arrivées au point de pouvoir devenir l'objet d'un mémoire scientifique ; toutefois, comme elles m'ont conduit à faire quelques essais qui concernent la fabrication du sucre de betteraves, je vais en dire quelques mots en m'arrêtant seulement à ce qui est relatif à la théorie de cette fabrication : c'est une question où les moindres faits acquièrent une grande importance par le développement qu'a pris l'industrie sucrière dans ces contrées.

Dans une note que j'ai eu l'honneur de présenter à la Société, à la fin de 1833, je signalai déjà l'action de l'oxygène sur le jus de betteraves comme la cause de la coloration et probablement de la prompte altération de ce jus. Pour déterminer la fermentation du jus de betteraves, l'action de l'oxygène est aussi nécessaire qu'elle est nécessaire, ainsi que l'a démontré M. Gay-Lussac, pour déterminer la fermentation du jus de raisin. La colo-

ration du jus de betteraves n'a pas lieu lorsqu'il est mêlé avec de la chaux aussitôt sa sortie des vaisseaux qui le renferment ; il en est de même du suc de la plupart des racines ou tubercules. L'action de la chaux sur le sucre a déjà été l'objet de plusieurs publications ; l'opinion de l'altération du sucre par la chaux , émise par Daniell , a amené des expériences de M. Pelouze sur la production artificielle du carbonate de chaux cristallisé (*Annales de chimie*, tome 48, page 304). Cet habile chimiste a démontré que , lors de la formation du carbonate de chaux par l'exposition à l'air d'une combinaison de sucre et de chaux , le sucre reprenait ses propriétés premières ; qu'il devenait susceptible de se saturer de nouveau de chaux et de donner lieu , par l'action de l'air à une nouvelle production de carbonate.

Après m'être assuré que le sucre , après sa séparation de la chaux avec laquelle il a été combiné , conservait sa propriété de cristalliser , et m'être assuré aussi que la chaux , par sa dissolution dans le jus de betteraves , empêchait l'absorption de l'oxygène , et , par conséquent , la fermentation , et permettait ainsi de conserver , pendant un temps assez long , du jus déféqué , j'ai pensé que l'on pouvait fonder un procédé de fabrication du sucre sur cette propriété conservatrice de la chaux , loin d'avoir à redouter l'influence de cet agent dans le travail manufacturier .

Il me semblait rationnel de penser qu'en général les acides organiques , lorsqu'ils sont combinés avec les bases , présentant plus de stabilité que lorsqu'ils sont isolés , l'on pouvait espérer faire subir au sucre de betteraves une grande partie des traitements qui sont nécessaires pour son extraction , pendant que , jouant le rôle d'un véritable acide , il est dans un état de combinaison avec la chaux , le tout dans l'espoir d'obtenir un travail plus facile et , selon toute apparence , une économie considérable dans la consommation du charbon animal. Je fis donc ajouter de la chaux éteinte au jus de betteraves dès son extraction ; je procédai à la défécation par les procédés ordinaires , et ensuite , au lieu de chercher à priver le sucre de la chaux qui lui était combinée , je fis bouillir le jus avec

de nouvelles quantités de chaux pour le saturer, autant que possible, de cette base.

C'est dans cet état de combinaison que je fis concentrer le jus de betteraves jusqu'au tiers de son volume primitif; j'eus ensuite recours à un courant d'acide carbonique pour séparer la chaux, et, après cette précipitation je soumis de nouveau le jus à la concentration, jusqu'au point de cuite sans addition d'aucun agent étranger; j'obtins un sirop peu coloré qui me donna, après plusieurs jours de repos, une assez grande quantité de cristaux pour espérer tirer quelque parti de ce nouveau mode de travail. Je n'avais opéré que sur quatre litres de liquide, et en agissant sur une égale quantité de jus de betteraves par les procédés ordinaires, les résultats n'étaient pas à beaucoup près aussi beaux. Il est vrai que l'opération exécutée en fabrique et par les procédés ordinaires, donne des résultats tout autres que ceux d'un travail sur quelques litres de jus; mais j'ai pensé ne pouvoir juger comparativement que sur des résultats obtenus dans les mêmes circonstances.

Je répétei mes essais sans opérer la défécation, en faisant, de suite, bouillir le jus de betteraves avec un excès de chaux ($1\frac{1}{2}$ p. % de la quantité de jus). Le dépôt n'eût pas lieu d'une manière si complète que par le procédé ordinaire de défécation; une partie de l'albumine végétale resta en dissolution à la faveur de la chaux; mais cette matière se précipita ensuite en même temps que le carbonate de chaux, en soumettant le liquide à un courant d'acide carbonique: les résultats de la cuite furent les mêmes que précédemment. Je m'aperçus que l'acide carbonique ne séparait pas complètement la chaux, et qu'en agissant à froid une partie du carbonate de chaux se redissolvait en faveur d'un excès de cet acide. Je fis toutes mes précipitations à une température de 25 à 30°, et pour surcroît de précaution, j'ajoutai au liquide, après la précipitation, un peu de carbonate d'ammoniaque. Il y eût de l'amélioration dans les résultats; mais ce qui me réussit le mieux, tant pour enlever les dernières traces de chaux, que pour amener le sirop à un état de décoloration convenable, ce fut, après la sépa-

ration du carbonate de chaux , de faire subir au liquide une clarification avec du noir animal en poudre. L'action alcaline du noir animal tend à la séparation complète de la chaux. En opérant par les procédés que je viens de décrire , à la fin du mois de mai dernier, sur des betteraves fort altérées et qui ne pouvaient plus facilement être employées dans le travail ordinaire, j'ai obtenu de beaux cristaux, quoique les opérations n'aient eu lieu que sur quelques litres de jus.

J'ai émis, dès 1833, l'opinion que le charbon animal agissait dans les fabriques de sucre, non-seulement par son action décolorante, mais surtout aussi par le carbonate d'ammoniaque qui l'imprègne et dont la présence est nécessaire pour séparer la chaux de sa combinaison avec le sucre, et, à cette occasion, j'ai déjà parlé de l'application de l'acide carbonique au travail des sucreries, dans le but de diminuer la consommation du noir animal; mais alors j'avais en vue de séparer la chaux du sucre le plus promptement possible et d'éviter toute altération du sucre par l'action de la chaux sur la combinaison de saccharate de chaux. Aujourd'hui, rassuré sur la facilité de cette altération du sucre, j'ai cherché à tirer parti de la fixité de cette combinaison, pour simplifier la fabrication du sucre de betteraves sans emploi de charbon animal.

Aujourd'hui, plus que jamais, je crois que des essais tentés en grand, pour rendre l'emploi de l'acide carbonique applicable aux travaux des fabriques, peuvent amener quelque résultat utile à la nouvelle industrie.

L'acide carbonique pourrait être produit par l'action de l'acide chlorhydrique (muriatique) sur la craie ou par la combustion du charbon de bois bien calciné; dans le premier cas, il serait nécessaire de priver le gaz carbonique de l'acide chlorhydrique entraîné, en le faisant passer à travers un cylindre vertical chargé de petits fragments de craie constamment humectés par un filet d'eau; dans le deuxième cas, le gaz devrait être privé de la cendre qui pourrait être entraînée, au moyen de quelque corps facilement perméable, de tissus de laine peu serrés, de toiles métalliques, etc. Quant à

l'absorption du gaz, elle pourrait être facilitée par l'insufflation dans le liquide sucré; mais il me paraîtrait préférable d'avoir recours, pour éviter toute pression, à l'emploi d'un cylindre horizontal, dans lequel le liquide serait mis en agitation au moyen d'un arbre armé de palettes. A travers ce cylindre on ferait passer un courant d'acide carbonique réglé par un registre et en même temps un filet continu de liquide sucré. En maintenant toujours dans le cylindre une certaine quantité de liquide déjà dépouillé de chaux, on pourrait, je pense, obtenir, par un écoulement continu, un sirop suffisamment privé de cette base.

Je ne me dissimule pas les difficultés de l'application de l'acide carbonique au travail sur une grande échelle, et ces difficultés peuvent être telles que l'adoption des procédés proposés devienne impraticable. Disons toutefois que la persévérance d'efforts a souvent levé des difficultés plus grandes que celles à surmonter.

J'ai fait une précipitation de la chaux du saccharate au moyen du carbonate d'ammoniaque, sans emploi d'acide carbonique, mais je me suis aperçu que le sucre conservait un goût désagréable, ce que j'attribue à la difficulté de décomposer par l'ébullition seule la combinaison de sucre et d'ammoniaque. J'ai essayé aussi de précipiter la chaux de sa combinaison avec le sucre, au moyen de l'albumine et au moyen du caséum. La précipitation n'est pas complète; par l'action du lait sur le saccharate de chaux on obtient une coagulation complète du caséum; mais la dissolution sucrée prend une couleur jaune assez prononcée, qui paraît être le résultat de l'action de la chaux sur la matière butyreuse. Une dissolution de tannin précipite aussi la chaux de sa combinaison sucrée, mais cette précipitation est également incomplète, et le précipité très-volumineux se sépare difficilement.

La combinaison de sucre et de chaux a lieu en proportion définie; j'opère l'isolement de cette combinaison par l'action de l'alcool aqueux dans lequel elle est insoluble, tandis que le sucre non combiné s'y dissout. Par l'alcool, je parviens également à isoler une combinaison de sucre et de potasse. La dissolution de saccharate de

chaux laisse précipiter la chaux à l'état de carbonate cristallisé à l'air ; mais il faut pour cela que le liquide ne soit pas trop concentré ; lorsqu'il approche de l'état sirupeux , l'action de l'acide carbonique devient nulle , et l'on peut , sans inconvénient dessécher la combinaison à l'air. Arrivée au point de cuite du sucre , elle se durcit peu à peu par son exposition à l'air et présente alors l'aspect de la gomme arabique ; elle contient encore beaucoup d'eau et perd une partie de sa transparence lorsqu'on la dessèche par un courant d'air chaud.

J'ai étendu mes expériences à l'action de la chaux , de la baryte , de la strontiane sur la gomme , le sucre de raisin , le sucre de réglisse , la mannite , etc. Mes résultats ne sont pas encore assez complets pour que je puisse les décrire. Je vous dirai toutefois , dès aujourd'hui que la gomme se combine aussi en proportion définie avec la chaux ; que le gommate de chaux présente quelque analogie avec le saccharate de chaux ; qu'il se décompose facilement par le contact de l'air , tant que les dissolutions sont affaiblies. Le sucre de réglisse combiné à la chaux laisse précipiter à l'air du carbonate de chaux parfaitement cristallisé et analogue à celui obtenu avec le saccharate de chaux. La mannite , telle qu'on l'obtient de sa dissolution alcoolique , se combine à une assez grande quantité de chaux ; la dissolution est jaune ; mais je me suis aperçu que cette coloration était due à une combinaison de la chaux avec une matière résineuse ou huileuse qui reste combinée avec la mannite et qu'on peut en séparer en faisant bouillir la mannite à plusieurs reprises dans l'éther. La grande quantité de chaux qui se combine ainsi avec la mannite tient à la présence de cette huile ; car la mannite , obtenue après plusieurs cristallisations dans l'alcool , ne présente plus de coloration , et la chaux n'est plus retenue en combinaison.

Je crois devoir présenter mes observations , concernant la fabrication du sucre , qui font l'objet principal de cette note , avec toute la réserve convenable ; car , d'un côté , je ne me dissimule pas les difficultés qu'il y a dans l'application en grand des moyens indiqués,

et malgré les résultats rassurants de mes essais sur la non-altération du sucre par la chaux, je n'en admet pas moins la possibilité de cette altération dans quelques circonstances, en présence des expériences de M. Becquerel et de l'observation de M. Daniell. Je dois ajouter, toutefois, qu'après avoir précipiter par l'acide carbonique la chaux d'une dissolution de saccharate de chaux, conservée pendant un an dans un flacon fermé, j'ai reproduit du sucre très-bien cristallisé. Je répète cet essai pour obtenir des résultats quantitatifs; cela m'a paru d'autant plus nécessaire pour asseoir une opinion sur l'altération du sucre, que, dans cette dernière expérience, le précipité produit par l'acide carbonique n'était pas entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique.

DE
L'INDUSTRIE DU SUCRE DE FÉCULE
ET DES
CONDITIONS DE LA COEXISTENCE DE CETTE INDUSTRIE
ET DE CELLE DES AUTRES SUCRES D'ORIGINE
MÉTROPOLITAINE ET COLONIALE.

1841.

Société des Sciences de Lille, XX, 290.

Parmi les plus curieuses transformations chimiques se trouve la conversion de la fécule en sucre au moyen de l'acide sulfurique faible ; ce procédé, dû à Kirchof, paraît destiné à figurer parmi les applications industrielles, à côté de la découverte de Margraff.

Au point de vue scientifique, il y a même une valeur plus grande dans la première découverte que dans la seconde, car si Margraff nous a appris à extraire le sucre tout formé par l'acte de la végétation, Kirchof a secondé la nature et suppléé à son action, en modifiant les éléments de l'amidon et en formant en quelque sorte du sucre de toutes pièces.

Mais il est de la destinée des conceptions humaines et des découvertes nouvelles de faire naitre des situations, qui souvent, deviennent périlleuses pour les conquêtes anciennes. Ainsi les théories s'effacent les unes par les autres, comme aussi les inventions industrielles se nuisent quelquefois sous de certains rapports,

et cela sans que nous ayons à nous en plaindre , parce que le résultat définitif concourt toujours au bien général , soit qu'on l'envisage au point de vue de la puissance intellectuelle ou des intérêts matériels.

Ces observations viennent s'appliquer bien directement aux découvertes qui concernent la fabrication du sucre.

La lutte entre le sucre indigène et le sucre de canne est loin d'être à son terme. Combien n'a-t-il pas fallu d'efforts dans ces derniers temps , pour conserver une industrie qui a été saluée par les acclamations les plus unanimes , tant qu'elle ne portait ombrage à aucun intérêt existant. Aujourd'hui que la transformation de la de la fécule de pomme de terre en sucre est arrivée à un point de perfection tel , que la matière sucrée résultant de cette opération chimique peut être obtenue concrète et blanche , la question des sucres est peut-être à la veille de présenter une nouvelle complication. Déjà à une dernière session des chambres législatives , lors de la discussion du budget des recettes , des voix se sont élevées pour demander l'assimilation du sucre de pomme de terre au sucre de betterave , mais tout en reconnaissant que la loi qui concerne l'impôt sur le sucre indigène ne fait aucune distinction entre les différents sucres produits par la métropole , les assemblées législatives ont considéré comme inopportune l'application de l'impôt , parce que le sucre de pomme de terre ne pouvait encore être obtenu alors qu'à un prix élevé , et que sa fabrication avait acquis trop peu de développement pour porter préjudice aux autres espèces sucrées. A la chambre des pairs on a été plus loin ; on a fait valoir que le sucre de fécule différait si essentiellement par ses propriétés du sucre de canne ou de betterave , que l'assimilation ne pouvait être possible dans aucun temps. L'expérience est venue répondre à ces diverses opinions. Aujourd'hui , le sucre de fécule arrivé à l'état concret , est offert au commerce en grandes masses ; il a été mélangé très-fréquemment au sucre brut et le mélange a compromis gravement les intérêts de quelques raffineurs. Paris seul possède cinq fabriques de sirop et de sucre de fécule ; Lille en a deux , et la production

annuelle de ce sucre est évaluée déjà à près de 10 millions de kilogrammes.

Il est vrai que la fraude que je signale est loin d'être générale et que le sucre de fécule concret et de la nuance des vergeoises blanchâtres a encore une valeur de 80 fr. les 100 kil., tandis que ces vergeoises valent de 110 à 115 fr., et le sucre de betterave de même nuance, 110 fr. environ.

La fraude ne présente donc pas encore l'appât de grands bénéfices, mais la nouvelle fabrication est en voie de progrès; elle appelle à son secours les ressources de la chimie et de la mécanique, et comme elle se trouve placée dans des conditions relativement plus favorables que le sucre de betterave, par la facilité d'un travail continu, il y a lieu de penser que le mélange dont il vient d'être question pourra devenir plus général et que l'application d'un droit pourra être sous peu réclamée avec beaucoup de chances de succès, si l'on ne parvient pas à opposer une barrière efficace à cette fraude.

L'analyse chimique a déterminé les différences de composition entre le sucre de fécule ou de raisin, et le sucre de canne ou de betterave; la saveur du premier est beaucoup moins sucrée que celle du second; néanmoins nous ne possédons aucun moyen pratique et à la portée des manufacturiers ou des consommateurs, de distinguer assez bien l'une de l'autre ces deux qualités de sucre, pour reconnaître les mélanges et surtout pour apprécier dans quels rapports les mélanges ont pu avoir lieu. L'aspect farineux ou d'une cristallisation mamelonnée que présente le sucre de fécule peut facilement le faire distinguer du sucre de cannes lorsqu'il est pur, mais des mélanges intimes de ce sucre avec le sucre brut de canne ou de betterave ne permettent plus de rien distinguer; ce n'est donc qu'à l'usage, c'est-à-dire lorsque les marchés sont consommés, que la fraude peut être reconnue; le raffineur s'en aperçoit au peu de rendement de ses sucres bruts, et le consommateur à l'augmentation nécessaire de sa consommation.

Pour éviter à l'industrie du sucre de fécule des charges qui tendraient à en paralyser le développement, il est donc de toute néces-

sité de trouver un moyen simple de garantie contre la fraude ; c'est là un résultat bien désirable, car l'industrie nouvelle est d'une haute importance pour notre agriculture, elle fournit des sirops déjà utilisés en grande quantité dans la fabrication du vin, de la bière, des pâtes sucrées, etc. ; elle donne des liquides fermentés dont on extrait de l'alcool, elle est enfin une annexe précieuse pour nos exploitations rurales, et ces sortes d'industries méritent une protection toute spéciale.

Il est vrai de dire que tous ces avantages étaient acquis, alors qu'on ne fabriquait encore avec la fécule que de la dextrine et du sirop de dextrine, mais aujourd'hui ce sirop est amené à l'état concret, et ce qui est un progrès dans ce genre de fabrication pourrait bien compromettre l'existence de l'industrie entière.

En effet, en présence des dispositions générales de la loi qui concerne l'impôt du sucre indigène, fera-t-on toujours une exception en faveur du sucre de fécule, alors qu'il est démontré que cette matière est un véritable sucre, qui ne diffère du sucre de canne que parce que sa cristallisation est moins nette et qu'il a une saveur moins sucrée. Non, certes, l'assimilation pourra être réclamée avec d'autant plus de chances de succès, que la substitution pour un plus grand nombre d'usages sera possible ; si, pour adoucir les liquides fermentés, pour fabriquer des conserves, pour préparer des liqueurs spiritueuses, etc., etc., le sucre de fécule vient à se substituer au sucre de canne ou de betterave, on aura quelque droit de rappeler ce qu'à tort on a érigé en principe absolu, que le sucre est une matière essentiellement imposable, et de réclamer qu'il soit tenu compte des intérêts du trésor.

Toutefois, il serait imprudent de demander une franchise d'impôt absolue et perpétuelle en faveur du sucre de fécule ; nous croyons au contraire utile, de recommander la question d'opportunité de l'application de cet impôt à une attention suivie de la part du gouvernement. Aujourd'hui la fabrication du sucre de fécule est peu développée encore ; plus elle s'étendra, plus il sera difficile de porter de grandes modifications à ses conditions d'existence, et, à moins

que le gouvernement ne veuille prendre acte de cette complication nouvelle, pour revenir à ses projets de suppression de la fabrication du sucre indigène en général, il est de son intérêt de veiller avec sollicitude à tout ce qui peut compromettre l'équilibre actuel. Il serait sans doute à regretter d'avoir à réclamer des mesures qui tendraient peut-être à s'opposer à tout développement de la fabrication du sucre de fécule concret, mais si la nécessité en était démontrée, ne vaudrait-il pas mieux arriver à ce résultat aujourd'hui que dans quelques années, lorsqu'une pareille mesure entraînerait des sacrifices considérables. Disons, enfin, que si l'application d'un droit sur le sucre de fécule devait un jour paraître nécessaire, ce droit devrait être calculé d'après l'état d'économie de la fabrication naissante, et non d'après les chiffres du droit qui pèse sur le sucre de betterave.

L'intérêt même des fabricants de sucre de fécule exige que la question soit sérieusement examinée; que le principe de l'assimilation reçoive une interprétation officielle et que l'application soit l'objet d'une étude approfondie, afin que leur position soit bien fixée, et que si le gouvernement venait à faire retour à ses projets de liquidation des sucreries, s'il venait encore à mettre en balance la prospérité agricole avec une combinaison financière déguisée sous l'intérêt colonial ou maritime, les fabricants de sucre de fécule aient aussi des droits acquis à prétendre à l'indemnité qui devrait être stipulée.

Tout en appelant l'attention du gouvernement sur les progrès qu'est appelée à faire l'industrie du sucre de fécule et les complications qui peuvent en résulter, je suis loin cependant de demander que cette industrie soit immédiatement frappée d'un impôt. La fabrication du sucre de fécule n'est pas encore assez économique pour supporter un impôt élevé, et les frais de perception et de surveillance absorberaient toute l'importance d'un impôt modéré, tel qu'il pourrait être applicable. Cependant, il ne faut pas en disconvenir, la vente du sucre de fécule concret et par suite son mélange aux sucres bruts et aux vergeoises, non-seulement diminue les

recettes du trésor, mais encore cause un grand préjudice au consommateur, en lui livrant un sucre dont les propriétés sucrées n'égalent pas, à beaucoup près, celles du sucre ordinaire.

Dans la vue de garantir les intérêts des raffineurs et des consommateurs contre les effets de la fraude que j'ai signalée et qui pourrait devenir plus générale, j'ai porté mon attention sur les moyens de reconnaître l'adulteration des sucres de canne ou de betterave par le sucre de fécule. J'ai cherché un procédé, qui eût à la fois, et la précision nécessaire pour déterminer des quantités assez petites pour ne plus laisser d'appât à la fraude, et une facilité d'exécution telle, qu'il fût à la portée, non-seulement des raffineurs, mais même des consommateurs. Après quelques tâtonnements sur les diverses modifications de propriété ou d'aspect que subit le sucre de fécule en présence des agents chimiques, et qui diffèrent des modifications que subit le sucre de canne ou de betterave dans les mêmes circonstances, je me suis arrêté à la seule réaction de la potasse caustique. Le sucre de fécule ou de raisin, subit une coloration en brun-noir, en le faisant chauffer dans une dissolution concentrée de potasse caustique, tandis que le sucre de canne ou de betterave pur ne subit pas de coloration sensible. J'ai tiré parti de cette différence dans les propriétés des deux espèces de sucre, pour établir un procédé d'essai qui consiste à chauffer dans un tube de verre 2 grammes de sucre à essayer avec 4 à 5 millilitres de dissolution de potasse caustique (1) à 20 degrés, de l'aréomètre de Beaumé ou à 1,161 de densité, et de comparer la coloration du liquide à celle qu'acquiert dans les mêmes circonstances du sucre de canne ou de betterave pur et de même nuance. En faisant simultanément des essais de ce même sucre, additionné de sucre de fécule de manière à donner des mélanges contenant 5, 10 et 15 pour cent de ce dernier, on arrive sans difficulté à établir approximativement la proportion du mélange qui a eu lieu, pour le sucre soumis à l'essai.

Voici comment je dispose mon appareil d'essai : au-dessus d'une

(1) Potasse caustique à la chaux ou pierre à cautère des pharmaciens.

lampe à esprit de vin , je supporte un petit réservoir cylindrique en métal contenant de l'eau que je mets en ébullition ; le réservoir d'eau est fermé à sa partie supérieure par un disque percé de quelques trous, d'un diamètre un peu plus grand que celui des tubes de verre servant à l'essai. Ces tubes doivent être tous en verre blanc de même diamètre (4 centimètre environ). Tout étant ainsi disposé , je pèse deux grammes de chacun des sucres dont je veux faire un essai comparatif, et deux grammes de sucre de canne ou de betterave sans mélange, et de nuance pareille à celle des sucres à examiner. J'introduis le produit de chaque pesée dans les tubes de verre, et pardessus, je verse de la dissolution de potasse caustique, jusqu'à ce que le niveau du liquide dans les tubes, ait atteint une trace annulaire gravée sur le verre, et qui, pour tous les tubes, se trouve à la même hauteur et donne un volume de 6 millilitres, le volume de sucre étant compris. Ensuite, les sucres étant dissous à froid dans le liquide alcalin, je place les tubes en même temps dans le réservoir d'eau bouillante et je les retire tous ensemble après les y avoir laissés pendant cinq minutes. L'eau bouillante doit s'élever dans le réservoir au moins à la hauteur du liquide dans les tubes. Les tubes étant numérotés, il peut se faire à la fois un grand nombre d'essais et de points de comparaison pour fixer sur l'importance des mélanges. Les résultats de ces essais sont de donner des liquides plus ou moins colorés en fauve. Les différences dans la coloration doivent servir de guide pour reconnaître la fraude et apprécier la quantité de sucre de fécule ou de raisin, qui se trouve mélangée au sucre de canne ou de betterave.

Des essais comparatifs, faits avec des sucres mélangés dans diverses proportions, m'ont permis de constater des additions de sucre de fécule ne s'élevant pas au-delà de 4 ou 2 pour cent; or, en admettant même que dans la pratique, il n'y eût de possibilité de bien constater l'addition que de 5 à 6 pour cent, cela serait déjà une grande garantie contre la fraude, car cette barrière restreindrait les bénéfices de cette fraude, au point de la rendre à peu près nulle. Nous avons vu que le sucre de fécule concret, d'une nuance pareille

à celle des vergeoises blanchâtre, valait 80 fr. les 400 kilog., alors que le sucre de betterave même nuance vaut 110 fr. ; la différence de prix qui exprime le bénéfice de la fraude est de 30 fr. par 400 kilog. de sucre ajouté en fraude, ou 30 cent. par kilog.

Si la fraude est arrêtée à 2 pour cent, le bénéfice est restreint à 60 cent., ce qui ne ferait qu'environ 1 1/2 pour cent de la valeur ; si elle est arrêtée à 5 pour cent, la prime de la fraude ne sera que de 1 1/2 pour cent ; or, à 5 pour cent de mélange, la différence de coloration est extrêmement sensible, surtout lorsqu'on a opéré sur des sucres de nuance pâle.

Toutefois, de ce que dans ces essais, la potasse caustique donne un peu de coloration au sucre essayé, il ne faudrait pas conclure précipitamment qu'il y a eu addition frauduleuse de sucre de fécule, car il est bien reconnu que les sucres de betterave et surtout ceux de canne contiennent des quantités variable de sucre altéré, qui partage les propriétés du sucre de fécule ou de raisin. Cette circonstance nécessite de ne pas partir d'un seul type dans les essais comparatifs dont j'ai démontré l'utilité ; elle impose l'obligation de comparer tout sucre à essayer à une qualité de même nuance et de même espèce. Si le raffineur ne peut pas arriver dans un grand nombre de circonstances à prouver l'addition frauduleuse, mes essais le conduisent du moins d'une manière certaine à constater la quantité de sucre qui ne peut pas cristalliser et qui doit rester dans ses mélasses. En opérant sur des sucres de betterave, de nuance pâle, on peut conclure avec certitude, dans les cas de coloration prononcée par la patasse, qu'il y a eu addition frauduleuse de sucre de fécule, car cette qualité de sucre, si elle n'est pas mélangée, ne subit pas une coloration sensible.

En indiquant, aux raffineurs de sucre, ces moyens d'essais, qui conduisent seulement à des tâtonnements faciles et à des appréciations approximatives, mais suffisamment rapprochées de la vérité pour garantir leurs intérêts, je n'ai pas entendu mettre en leurs mains un moyen infaillible, et, surtout, je n'ai pas eu la prétention de donner à mes indications la moindre valeur scientifique ; j'ai été

conduit à faire ces essais, sur la demande de quelques raffineurs de sucre ; je leur livre mon travail, tout incomplet qu'il est, parce que je crois qu'il renferme des indications suffisantes pour combattre la fraude ou la restreindre à des proportions insignifiantes (1). J'ai voulu aussi faire comprendre que l'application des droits sur le sucre de fécule peut encore être différée, sans danger pour le Trésor et les intérêts du consommateur, tout en reconnaissant que le droit du Gouvernement doit être consacré de la manière la plus formelle, et qu'il est du devoir de ce dernier, de suivre toutes les phases que pourra subir l'industrie nouvelle. J'ai voulu éviter qu'on se servît de la complication que peut faire naître, dans la question sucrière, l'apparition du sucre de fécule, pour arriver à une loi générale de proscription de l'industrie du sucre indigène.

En faisant connaître l'une des conséquences de la suppression de l'industrie du sucre de betterave, j'ai voulu faire voir, dans toute sa nudité, le déplorable système de l'interdiction d'une industrie, en raison de complications industrielles nées d'une découverte scientifique.

En effet, si l'on a songé un instant à mettre d'accord tous les intérêts engagés dans la question des sucres, en supprimant l'industrie du sucre de betterave, moyennant indemnité, on n'a pas assez envisagé toutes les difficultés pratiques qu'un pareil système devait amener dans son application, on n'a même nullement examiné

(1) J'ai essayé de rendre ma méthode d'expérimentation plus complète pour fixer à *priori* l'importance des mélanges, en versant dans la dissolution du sucre servant de point de comparaison, de la dissolution de sucre de fécule pur, alléré par la potasse, en quantité variable et déterminée, au moyen d'un tube gradué, jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la même nuance que celle donnée par le sucre soumis à l'essai, mais je me suis assuré que l'intensité de la couleur brune n'augmente pas régulièrement avec la quantité du sucre de fécule, qui existe dans le mélange. J'ai vu, par exemple, qu'un sucre composé de 0,4 sucre de fécule et 0,9 sucre de canne, donne par la potasse, une nuance plus pâle que celle d'un mélange de dissolutions des deux sucres, altérées séparément, et réunies dans la même proportion.

Je dois à l'obligeance de M. Kolb-Bernard, qui le premier a appelé mon attention sur cette question, de m'avoir considérablement facilité mes essais, en mettant à ma disposition des échantillons des nombreuses qualités de sucre qui se trouvent dans le commerce.

quelle position serait faite au sucre de fécule , à cette industrie nouvelle , qui grandit tous les jours et qui atteindra , sans nul doute , toute l'importance de la fabrication du sucre de betterave. Dans l'état actuel de notre législation , le question est simple. Du moment où le sucre de fécule sera entré pour un chiffre important dans la consommation , il sera frappé de droits , qui seront progressifs et proportionnés à ses progrès , comme l'ont été les droits sur le sucre de betterave. Le Gouvernement tiendra entre ses mains le régulateur de l'accroissement de l'industrie nouvelle , comme il tient entre ses mains , par la fixation des taxes des Contributions indirectes , le développement de la production et de la consommation des vins , des alcools , de la bière , etc.

La nécessité de percevoir des impôts met au nombre des conditions d'un Gouvernement , la nécessité de réglementer ces matières : c'est une charge qui amène souvent des difficultés , mais à laquelle il ne peut pas se soustraire.

Qu'arrivera-t-il , après tout , si , par une mesure législative , la fabrication du sucre de betteravé venait à être interdite ; comprendra-t-on dans la même proscription le sucre de fécule ou le laissera-t-on subsister. En le laissant subsister , on abandonne tout droit de le frapper plus tard , car il faudrait reconnaître que le sucre de fécule n'est pas une matière assimilable au sucre , et dès-lors rassurée sur l'avenir , la fabrication du sucre de fécule prendra un développement d'autant plus rapide que les prix des sucres s'élèveraient plus haut , en présence des mesures tendant à favoriser l'intérêt colonial. Bientôt , les ressources du Trésor et la fabrication coloniale elle-même s'en ressentiraient , et l'on s'apercevrait , mais trop tard , qu'on a fait fausse route ; l'erreur commise se réparerait par le rachat des fabriques de sucre de fécule , et le précédent du rachat des fabriques de sucre de betterave viendrait à l'appui d'un pareil système. On dira aussi que les colonies , la marine , et le Trésor doivent y gagner.

En supprimant l'industrie du sucre de fécule , d'autres embarras se présenteront ; empêchera-t-on de fabriquer des sirops de dextrine ou de la dextrine. Ces produits sont obtenus par les mêmes opéra-

tions et avec les mêmes agents qui donnent du sucre concret , en arrêtant les opérations à des époques déterminées. On sera facilement conduit à cette conséquence , car il ne se trouvera pas de moyen de surveillance assez complet , pour éviter que les fabriques de dextrose ne dépassent les termes convenables de l'action de l'acide sulfurique et n'arrivent à former un sirop sucré au lieu d'un liquide gommeux ; le résultat pourra même se produire sans que la volonté du fabricant y ait contribué. — Que faire dans ces cas ? conservera-t-on les fabriques de dextrose et fera-t-on anéantir les portions sucrées produites, ou interdira-t-on la fabrication de la dextrose ? Mais autant vaudrait empêcher de faire de l'empois avec de l'amidon.

En supposant que les usines qui sont consacrées aujourd'hui à la fabrication du sucre indigène , soient frappées d'une interdiction de travail , jusqu'où cette interdiction ira-t-elle ? se bornera-t-elle à empêcher de consacrer les appareils existants à la fabrication du sucre concret de betterave ou de fécule ? dès-lors on les utilisera pour préparer des sirops destinés à la fabrication de l'alcool. En développant la distillation dans le Nord , on appellera les réclamations du Midi , voué à cette industrie ; les vnicoles ne seront pas plus satisfaits qu'aujourd'hui. Le développement de la fabrication des sirops de fécule alarmera les Colonies et le Trésor.

Le système de l'interdiction conduit à des conséquences déplorable ; pour des hommes familiarisés avec les opérations manufacturières, il y a là un véritable non-sens.

Disons-le hautement , si l'interdiction avec indemnité a paru un système possible, ce ne peut être que pour des personnes peu familiarisées avec l'enchaînement des intérêts et des opérations manufacturiers ou des fabricants de sucre, fatigués d'une lutte incessante et découragés par le peu d'appui que rencontrent leurs efforts chez les dépositaires du pouvoir.

Le système de l'interdiction de la fabrication du sucre de betterave serait le premier pas dans une voie de réaction , qui aurait les conséquences les plus funestes pour l'avenir de l'industrie nationale ; ce

serait une véritable protestation-législative contre les progrès de l'esprit humain, contre les découvertes scientifiques qui tendent à augmenter l'indépendance du pays et dont le pays doit s'honorer, enfin, contre la civilisation elle-même, qui appelle les efforts de l'intelligence et les créations nouvelles à son aide.

Nous arrivons donc à cette conclusion, que le Gouvernement est forcément appelé à réglementer la position fiscale des diverses espèces de sucre, en tenant compte des conditions plus ou moins économiques de leur production. Quant au sucre de fécule, en particulier, le principe de l'application d'un droit doit être maintenu; toutefois, la possibilité de constater la présence du sucre de fécule dans le sucre de canne et de betterave devient une garantie suffisante contre la fraude, dans les conditions actuelles des prix, et permet de différer encore de soumettre l'industrie nouvelle à l'impôt.

QUELQUES EXPÉRIENCES
SUR
LA FABRICATION DU SUCRE.

EMPLOI DU PHOSPHATE D'AMMONIAQUE.

1850.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XL, 1935.

Dans deux notes publiées en 1833 et en 1838, j'ai indiqué les avantages que les fabricants de sucre peuvent retirer de l'emploi d'un excès de chaux dans la défécation, et du déplacement de la chaux combinée avec le sucre, par un courant d'acide carbonique.

Depuis sept ans, un grand établissement de Magdebourg paraît avoir mis à profit le mode d'opérer dont j'ai cherché à faire ressortir l'utilité, et récemment dans plusieurs de nos sucreries du Nord de la France, des appareils à injection d'acide carbonique dans les jus de betteraves chargés de chaux, ont été installés.

A l'occasion de ces derniers essais, et sur la demande de quelques fabricants de sucre, j'ai réuni, dans un petit opuscule, mes précédentes observations, et en venant offrir à l'Académie quelques exemplaires de la brochure nouvelle, je viens appeler son attention sur les résultats d'expériences récentes, dont la connaissance ne me paraît pas sans intérêt pour l'industrie sucrière. En livrant ces observations nouvelles aux fabricants, j'ai l'espoir qu'elles seront encore vérifiées avant la fin de la campagne des sucreries.

Pour constater dans quelle limite de quantité il convient de se renfermer dans l'emploi de la chaux à la défécation, j'ai fait des

essais propres à constater les quantités de cet alcali qui, dans le travail manufacturier, se combinent au sucre comme aussi celles qui restent dans le jus de betteraves, après l'emploi de l'acide carbonique.

Dans un premier essai fait sur des jus de betteraves déféqués en fabrique, avec 2 pour 100 de chaux sans pousser la chaleur jusqu'à l'ébullition, j'ai constaté par l'analyse que la chaux dissoute ne s'est pas élevée au-delà de 176 grammes par hectolitre.

Dans le même jus de betteraves, l'essai alcalimétrique a indiqué une quantité d'alcalis divers représentés par 205 grammes de chaux. Il se trouvait donc dans ce jus à l'état de potasse ou de soude l'équivalent de 29 grammes de chaux.

Le traitement par l'acide carbonique a laissé dans le jus en alcalis divers le représentant de 60 grammes de chaux (1); de là résulte que l'acide carbonique a déplacé, sur 176 grammes de chaux, 145 grammes seulement, et que 31 grammes de chaux sont restés en dissolution, indépendamment de la potasse et de la soude libres dont nous avons déjà fixé la proportion.

Dans une autre expérience, pour un travail fait en fabrique, avec 1 1/2 pour 0/0 de chaux à la défécation portée jusqu'à l'ébullition, la quantité de chaux, déterminée par des essais alcalimétriques, a été de 228 grammes par hectolitre, et après l'action de l'acide carbonique, il est resté en chaux ou en son équivalent de potasse ou de soude, 80 grammes de chaux. Sur le même jus, un traitement par une nouvelle quantité d'acide carbonique a encore déplacé 46 grammes de chaux (2).

Si les quantités de chaux dissoutes dans le jus sont variables, l'acide carbonique les ramène toujours à celles indiquées plus haut,

(1) Un décilitre donne 24 degrés avec du liquide alcalimétrique ordinaire affaibli par de l'eau jusqu'au dixième. Un décilitre saturé donc 0,405 acide sulfurique hydraté, ce qui représente 60 grammes de chaux par hectolitre.

(2) Dans le travail en fabrique, l'acide carbonique avait été produit par la combustion du charbon; celui qui a permis de compléter davantage le déplacement de la chaux a été obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur la craie.

lorsque cet acide est fourni en assez grande abondance et obtenu par les mêmes procédés.

L'on comprend, d'après ces données, qu'il est fort inutile de s'imposer dans la sucrerie la gêne qui résulte de l'emploi de quantités de chaux trop grandes et que l'élévation de la température peut, dans certaines limites, suppléer à une augmentation de la quantité de cet alcali. Dans tous les cas, la proportion de 4 1/2 pour 0/0 de chaux me paraît suffisante. Cela est, du reste, démontré par une assez longue expérience en fabrique.

Il est un fait important que je ne puis passer sous silence. J'ai dit que la présence de la chaux dans la dissolution de sucre, était une condition essentielle de stabilité et de bonne conservation du sucre. Aux faits déjà cités, j'ajouterai l'observation suivante :

Du jus déféqué avec un excès de chaux, renfermé pendant un mois dans un flacon bouché, a conservé sa couleur, sa transparence, son odeur caractéristique, son alcalinité; aucun signe d'altération apparente ne s'est manifesté.

Dans un autre flacon, une partie du même jus de betteraves, après la séparation de la chaux par l'acide carbonique, conservée dans les mêmes circonstances, a subi au bout d'un mois une altération profonde; le jus s'est coloré en brun, a perdu sa transparence, a contracté une odeur acide et infecte; il est entré en pleine corruption.

De là résulte évidemment la démonstration de la propriété conservatrice de la chaux et la nécessité de concentrer sans retard le jus de betteraves après le traitement par l'acide carbonique (1).

(1) Du saccharate de chaux pur en dissolution sirupeuse a été conservé dans mon laboratoire, depuis le mois de mars 1838, sans altération; il donne encore aujourd'hui, après le déplacement de la chaux par l'acide carbonique, du sucre entièrement cristallisable. Le même produit un peu moins concentré a subi, pendant le même espace de temps, une altération manifestée par le dépôt d'une quantité notable de carbonate de chaux et l'épaississement du liquide. Le carbonate ne s'est pas séparé à l'état de cristaux rhomboïdaux, comme cela a lieu lorsque sa formation est déterminée par le contact de l'acide carbonique de l'air, mais à l'état d'une poudre blanche sans apparence cristalline.

Tous nos fabricants savent que l'alcalinité du jus de betteraves après la délécation, ne dépend pas exclusivement de la chaux, et qu'une quantité notable de potasse et de soude augmente cette alcalinité, que l'acide carbonique ne peut détruire. Ils savent aussi que ces alcalis libres réagissent d'une manière très-fâcheuse dans les dernières opérations où les liquides sont très-concentrés et subissent la température la plus élevée.

La solution du problème du déplacement de ces alcalis, serait un point capital dans l'industrie sucrière.

Malheureusement ce déplacement n'est pas facile, à peine si nous connaissons quelques réactifs d'une préparation coûteuse et qui ne peuvent trouver leur emploi que dans les opérations délicates de l'analyse.

Pour arriver, sur ce point, à un résultat utile, j'ai appliqué tous mes efforts à convertir la potasse et la soude en un état de combinaison tel, que leur action sur le sucre soit nulle ou presque nulle.

La méthode qui se présente d'abord à l'esprit, c'est la saturation de ces alcalis par un acide ou par un sel acide, comme cela a été proposé maintes fois pour la saturation de la chaux après la délécation, mais comme il est difficile de doser les acides à employer, d'une manière assez exacte, et que, d'ailleurs, les quantités de potasse et de soude sont peu considérables, il arrivera souvent qu'en entrant dans cette voie, les fabricants se trouveront exposés à une altération par un acide, pour avoir voulu éviter une altération par un alcali. C'est qu'en effet, les acides ou sels acides applicables dans la circonstance ne présentent pas, comme l'acide carbonique, le précieux avantage de pouvoir être employés en excès sans que la qualité du sucre ait à en souffrir.

J'ai espéré un instant arriver à des résultats meilleurs et constants par l'emploi du sulfate de magnésie, sel neutre dont un excès ne pouvait nuire sensiblement, mais il est arrivé que la magnésie, en présence de la potasse et de la soude, ne s'est pas précipitée, la réaction ayant été modifiée par la présence du sucre.

De dernières tentatives m'ont donné des résultats plus satisfai-

sants. Si, ainsi que nous venons de le constater, la décomposition réciproque des sels à base terreuse et des carbonates de potasse ou de soude, ou de ces alcalis à l'état caustique, n'a pas lieu lorsque ces corps sont en présence du sucre, j'ai pensé que les mêmes inconvénients n'existeraient plus si, au lieu de chercher les conditions de la saturation de la potasse ou de la soude dans le déplacement d'un sel ou d'une base insoluble, on cherchait à produire cette saturation par l'emploi d'un sel dont la base serait déplacée à l'état de fluide élastique. C'est à la suite de ces réflexions que j'ai été conduit à baser la saturation de la potasse et de la soude des sucres alcalins, sur la décomposition des sels ammoniacaux.

Dans du jus de betteraves déféqué avec un excès de chaux, purgé ensuite de chaux par l'acide carbonique, il a été ajouté, avant la concentration, dans un essai, du sulfate, et, dans un autre, du chlorhydrate d'ammoniaque, dans la proportion de 4 % environ de la quantité de sucre contenu dans le jus, c'est-à-dire de 4 pour mille de la quantité de jus.

Dans l'une comme dans l'autre expérience, une grande quantité de la potasse et de la soude s'est saturée par l'acide du sel ammoniacal, car le dégagement de l'ammoniaque a été des plus abondants. Mais vers la fin des évaporations, le liquide sucré a pris une légère réaction acide; l'excès de sel ammoniacal peut, à ce titre, devenir nuisible.

Avec le sulfate d'ammoniaque il s'est produit un autre inconvénient, c'est la précipitation lente d'un peu de sulfate de chaux, provenant de la chaux restée en combinaison avec le sucre.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par l'emploi du phosphate d'ammoniaque. 4 pour 1000 de ce sel ayant été ajouté au jus de betteraves après défécation et traitement par l'acide carbonique, à l'instant même la chaux encore retenue dans le liquide sucré s'est déplacée et le liquide s'est sensiblement décoloré.

La concentration et la cuite ont été des plus faciles; le liquide est arrivé, à la fin, à une très-légère acidité. Le sucre cuit était à peine coloré, il a présenté une abondante cristallisation, et, ce qui n'avait

été observé dans aucune des expériences précédentes, c'est que le sucre, comme les mélasses, avait un goût comparable à celui des sirops de sucre de cannes; le goût, si désagréable, de la betterave avait disparu.

Ce résultat de laboratoire ayant été reproduit plusieurs fois avec le même succès, je fis tenter un essai en fabrique, sur 12 hectolitres de jus; la défécation eut lieu avec 1 1/2 % de chaux; l'acide carbonique fut produit par la combustion du charbon; le sel ammoniacal fut ajouté au jus dans la proportion de 1 kilogramme pour les 1,200 litres, après que l'acide carbonique eut produit son effet.

Par suite, le précipité de phosphate de chaux s'est confondu avec le précipité de carbonate, ce qui n'a pas compliqué le travail des filtrations. Le jus, ainsi traité, fut filtré d'abord dans un petit filtre de Dumont chargé de noir revivifié et filtré de nouveau, de la même manière, après évaporation jusqu'à 22°.

La cuite fut des plus faciles, le jus conserva encore une très-légère alcalinité, ce qui prouve que la proportion de sel ammoniacal a été convenable. Le sucre obtenu était d'une qualité très-supérieure, remarquable surtout par son bon goût.

Une quantité de 12 hectolitres de jus de betteraves fut traitée de la même manière, quant à la défécation et au déplacement de la chaux par l'acide carbonique, mais ne reçut pas d'addition de sel ammoniacal: le résultat de la cuite fut moins beau, le sirop était très-alcalin et avait une saveur de betterave très-prononcée. Comparé au sucre de l'essai au sel ammoniacal, il a laissé à désirer, tant sous le rapport de la quantité que sous celui de la qualité.

Je ne saurais trop appeler l'attention des fabricants sur les résultats de ces derniers essais, j'y trouve une solution heureuse du problème de concentrer le sirop sucré et de le cuire sans que la qualité du sucre soit altérée par la présence de la potasse ou de la soude, ou de leurs carbonates.

J'ai indiqué une proportion qui m'a donné de bons résultats et qui, dans un travail courant, en donnera de meilleurs encore. Sans doute

ces proportions pourront varier avec les qualités de sucre, plus ou moins chargées de potasse ou de soude, mais il sera toujours facile de doser les quantités de sel ammoniacal nécessaire, en faisant un essai alcalimétrique du jus de betteraves après le déplacement par l'acide carbonique. Ayant constaté la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer un litre de jus, il sera facile d'établir le poids du sel ammoniacal à employer. Il suffira, pour cela, de prendre un équivalent d'ammoniaque dans le sel pour un équivalent de la quantité d'acide sulfurique déterminé par l'essai.

Le phosphate d'ammoniaque présente le double avantage de déplacer l'excès de chaux retenu par le sucre, et de saturer la potasse et la soude. Lorsque la fabrication du phosphate d'ammoniaque sera organisée sur une grande échelle, ce produit pourra être livré au commerce à des prix assez modérés pour en permettre l'emploi dans les sucreries. D'ailleurs, la proportion d'alcalis libres dans le sucre étant bien déterminée, le phosphate d'ammoniaque pourra être remplacé, pour moitié au moins, par le phosphate acide de chaux; l'important est que le sel ammoniacal complète la saturation, et que, pour l'addition du mélange salin, on reste dans des limites plutôt inférieures que supérieures à celles indiquées par les essais alcalimétriques.

Il est, dans la mise en pratique des indications contenues dans cet écrit, différents points qui présentent encore pour les fabricants des sujets d'études.

Pour arriver au déplacement de la chaux contenue dans le jus de betteraves, vaut-il mieux avoir recours à l'acide carbonique produit par la combustion du charbon ou à celui obtenu par la décomposition de la craie au moyen de l'acide chlorhydrique ?

L'économie dans la dépense est en faveur de la combustion du charbon de bois ou du coke, en employant, soit les appareils d'insufflation déjà essayés dans l'industrie sucrière, soit les souffleries et ventilateurs appliqués dans les fabriques de céruse, où l'acide car-

bonique produit par la combustion est mis en contact avec l'acétate basique de plomb, ou l'oxyde de plomb mêlé à divers sels solubles. Mais ce mode de procéder n'est pas exempt d'inconvénients.

La production de l'acide carbonique est irrégulière; tantôt la combustion est lente par l'effet du refroidissement du foyer; tantôt une partie de l'acide carbonique est convertie en oxyde de carbone en traversant une colonne de charbon chauffée à une haute température; souvent, enfin, il se produit un peu d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux lorsqu'on emploie du coke provenant de houille chargée de pyrites. Dans tous les cas, une masse considérable de gaz inutiles se trouve mêlée à l'acide carbonique, et forme obstacle à la dissolution de ce dernier. A la vérité, des moyens de purification peuvent être employés; ainsi le lavage du gaz par une dissolution de sulfate de cuivre, ou de l'eau chargée de céruse maintenue en suspension par l'agitation du liquide, peut permettre d'absorber l'hydrogènesulfuré et l'empêcher de produire la coloration en noir des appareils en cuivre; de même l'acide sulfureux peut être déplacé par d'autres réactifs; mais, indépendamment de la difficulté de régler les quantités d'acide carbonique utiles, il se présentera toujours l'inconvénient du mélange de cet acide avec des gaz inertes, et comme conséquence, une précipitation incomplète de la chaux.

Dans les contrées où l'acide chlorhydrique n'est pas d'un prix élevé, la production de l'acide carbonique par la décomposition de la craie peut mériter la préférence, c'est ce qui a eu lieu dans l'établissement de MM. Baumann et Macquet, à Magdebourg; mais il importe de ne pas perdre de vue que l'altération du sucre est très-prompte dès que la totalité de la chaux a été déplacée, et c'est sans doute ce qui fait différer, dans l'établissement en question, le déplacement de la chaux par l'acide carbonique, jusqu'au moment où le jus déféqué est concentré jusqu'à 47 degrés.

L'expérience d'un travail continu peut seule prononcer d'une manière définitive sur la question de savoir si, par l'acide carbonique, il convient de déplacer jusqu'aux dernières traces de chaux, ou s'il faut en laisser un peu dans le jus: comme aussi elle peut

seule sanctionner l'utilité de mes résultats relatifs au déplacement des dernières parties de chaux et à la saturation de la potasse et de la soude par l'emploi des sels ammoniacaux.

Au phosphate d'ammoniaque on pourrait substituer, avec le même avantage, quant à la conservation du sucre, l'oxalate de la même base, si ce dernier sel n'était d'un prix plus élevé encore. L'oxalate aurait même l'avantage d'augmenter la quantité de potasse que produisent les distilleries des mélasses, où la potasse libre est saturée, avant la fermentation, par de l'acide sulfurique, et se trouve ainsi transformée en sulfate.

En décomposant le phosphate acide de chaux, fabriqué avec le noir animal, épuisé de toute force décolorante et utilisé aujourd'hui comme engrais, avec la moitié d'ammoniaque nécessaire pour produire la décomposition totale de ce sel, l'on obtiendra un mélange salin dont l'usage pourra avoir lieu avec succès dans la sucrerie, pourvu que ce produit ait toujours un degré aréométrique constant et une composition uniforme.

Quant à l'ammoniaque, le plus souvent on pourra utiliser directement, pour décomposer le phosphate acide de chaux, les eaux ammoniacales des usines à gaz.

BLANCHIMENT.

NOTE

SUR

LES MOYENS D'UTILISER LES EAUX DE LESSIVAGE

APRÈS LEUR USAGE

POUR LE DÉBOUILLI DES FILS ET TOILES DE LIN OU DE COTON.

1824.

(Société des Sciences de Lille, III, 54).

Le lessivage des fils ou toiles de lin ou de coton consomme, par jour, à Lille et dans ses faubourgs, au moins 600 kilogrammes de soude ou de potasse, uniquement pour le débouilli, dans lequel les lessives ont toujours à peu près une force égale. Après que ces lessives ont été mises en ébullition pendant quelques heures avec les fils ou tissus; après que, par cette opération, elles se sont chargées des matières colorantes et extractives qui recouvrent le fil de lin, elles sont jetées dans les égouts, et contribuent, en se rendant à la rivière, à en augmenter la masse des impuretés; elles peuvent même nuire à l'usage de son eau, dans quelques opérations manufacturières.

En considérant le rôle que joue l'alcali dans l'opération du lessivage, opération qui, sans altérer sa nature, modifie jusqu'à un certain point ses propriétés, je me suis étonné que l'on ne cherchat

point, en cette ville, à tirer parti de cette lessive qu'on appelle épuisée, mais dont l'action n'est réellement que masquée par les impuretés dont elle a facilité la dissolution.

Persuadé, d'ailleurs, que les opérations de chimie les plus intéressantes étaient celles qui ont pour but de perfectionner les opérations de nos manufactures, ou de fournir de nouveaux moyens d'industrie, j'ai entrepris les expériences suivantes, dans le but d'éclaircir cette question : « Les eaux de lessivage peuvent-elles être encore de quelque utilité ? »

Cinq litres de lessive, provenant du débouillé d'un filtier, ont été évaporés, dans une chaudière en fonte, en consistance d'extrait, et introduits ensuite dans un creuset où l'on a calciné ce résidu au rouge.

Par la calcination, toute la matière organique qui se trouvait dans l'extrait a été brûlée, et, après cette calcination, on trouva dans le creuset une masse blanche, un peu grisâtre, pesant 60 grammes, qui fut reconnue pour du carbonate de soude, aussi pur que celui du commerce, mais un peu coloré par du charbon⁽⁴⁾ qui, enveloppé de la matière alcaline, n'a pu se brûler.

Ce produit fut dissous dans un peu d'eau, et l'on sépara le charbon par le filtre. La liqueur filtrée était claire, transparente et incolore : on l'évapora de nouveau et l'on obtint un sel de soude extrêmement blanc et marquant 66° à l'alcalimètre de Décroizilles.

Saturé par les acides, il ne laissait dégager aucune trace d'hydrogène sulfuré, il ne contenait donc pas de sulfure.

Ce résultat étant obtenu, il s'agissait de vérifier s'il était constamment le même. Je répétai donc la même expérience sur de la lessive provenant d'un autre filtier. Au lieu de 5 litres, on en fit évaporer 50 litres, et l'on obtint, après la calcination du résidu, une masse grisâtre pesant 550 grammes. Elle fut redissoute dans un peu d'eau, et, après avoir évaporé et calciné de nouveau, il resta une matière d'un blanc éclatant, très-alcaline, marquant 66° à l'alcali-

(4) Dans une autre expérience, j'ai trouvé ce charbon mêlé d'un peu d'oxyde d'étain, ou d'un peu de muriate d'étain que le filtier avait ajouté à sa lessive.

mètre de Décroizilles. L'alcali, dans cette dernière expérience, fut reconnu être de la potasse, en ce qu'il donnait un précipité jaune, abondant, par le muriate de platine.

En saturant cet alcali par l'acide sulfurique, il ne se dégagait aucune trace d'hydrogène sulfuré, mais un petit excès d'acide développa dans sa dissolution une légère nuance bleue. Je recherchai la cause de ce phénomène, et je n'eus pas de peine à m'apercevoir qu'il était dû à un peu de prussiate ferrugineux de potasse, qui se trouvait dans la liqueur et qui s'était formé, sans doute, pendant la calcination du produit, qui semble avoir contenu une matière organique azotée, soit que cet azote provienne d'un peu de savon de graisse animale, ajouté à la lessive, ou qu'il soit une partie constituante de la matière colorante du fil de lin. Le sulfate de peroxyde de fer produisait dans cette liqueur, légèrement acide, un précipité, très-sensible, de bleu de Prusse. Cette petite quantité de prussiate de potasse ne peut d'ailleurs, en aucune façon, entraver l'usage ordinaire de la potasse.

Il est donc constant, d'après ces deux expériences, ainsi que d'après une troisième que je fis, et qui confirma ces résultats, que la lessive provenant du débouillé des fils ou toiles de lin, contient environ un pour cent de potasse ou de sel de soude; que les soudes ou les potasses qu'on peut en tirer sont tout aussi bonnes et aussi riches en alcali que celles du commerce. Il s'agit, maintenant, de savoir s'il peut être profitable d'extraire l'alcali de ces lessives.

Voici les calculs que j'établis pour résoudre ce problème :

Nous avons évalué à 600 kilogrammes la quantité d'alcali employée, par jour, à Lille et dans ses faubourgs, pour le débouillé des fils et tissus de lin. Si nous voulons retirer ces 600 kilogrammes d'alcali des lessives, nous serons obligés de vaporiser 600 kilogrammes $\times 100 = 60,000$ kilogrammes d'eau, puisque la lessive ne fournit que $1/100^e$ d'alcali. Mais nous supposons $1/6^e$ de la lessive perdu, pour ce qui peut rester adhérent aux fils et aux tissus lessivés. Nous n'aurons donc, par jour, à vaporiser que 50,000 kilogrammes d'eau pour obtenir 500 kilogrammes d'alcali. Or,

voici le résultat pratique de ce que coûte la vaporisation de 400 kilogrammes d'eau, dans une chaudière à vapeur contenant 5,200 kilogrammes d'eau bouillante, et vaporisant 800 kilogrammes d'eau par heure et 42,000 kilogrammes par jour de quinze heures de travail.

Fourneau ..	{ Établissement 3,000 fr. Chaudière et ajustage..... 40,000	} 43,000 fr.
Dont l'intérêt, à 42 p. 100 = 4,560 fr.		
Les réparations..... 800		} 2,360 fr par an.
Ce qui fait par jour $\frac{2,360}{300} = 8$ fr.....		8 »
400 kilogr. de charbon par heure, 2 fr. ; pour 45 heures....		30 »
Deux chauffeurs.....		5 »
La dépense d'une journée de travail.....		43 »

Le prix de 800 kilog. \times 45 = 42.000 kilog. d'eau vaporisée étant 43 fr. , le prix pour vaporiser 400 kilog. d'eau = 0,36 c.

En regardant cette évaluation comme exacte, et supposant que l'on parvienne à vaporiser ces eaux d'une manière aussi économique que cette opération a lieu dans les chaudières de Woolf, résultat qui n'est pas difficile à obtenir, la vaporisation de nos 50,000 kilogrammes d'eau ou de lessive, par jour, ne nous coûtera que $0,36 \times 500 = 180$ francs.

Or, de cette opération, il devra résulter 500 kilogrammes de soude ou de potasse à 66° : en comptant les 400 kilogr. de ces produits à 50 francs, les 500 kilogrammes vaudront $5 \times 50 = 250$ francs, desquels retranchant la dépense de 180 francs, il nous restera, pour profit, 70 francs par jour, ce qui ferait, par an, $70 \times 300 = 21,000$ francs, toute déduction faite des frais d'établissement et d'entretien. Il faudrait cependant encore en déduire quelque chose pour le charbon employé à la calcination ; la quantité en est très-petite et, d'ailleurs, on pourrait s'abstenir de la seconde

calcination, en se servant d'une certaine quantité de nitre pour brûler le charbon, si toutefois cet emploi était moins dispendieux.

Cette calcination pourrait se faire d'une manière très-économique, en surmontant d'une chaudière en fonte, qui contiendrait le produit à calciner, le foyer, dont la flamme circulerait au-dessus d'une chaudière longue, contenant la lessive à évaporer, laquelle chaudière serait recouverte d'une voûte en maçonnerie, laissant accès à l'intérieur de la chaudière d'évaporation, pour retirer le produit et introduire de nouvelle lessive. La flamme et l'air chaud du foyer, après avoir servi à la calcination, viendraient lécher, pour ainsi dire, la surface du liquide et se rendraient, de même que la vapeur d'eau, dans une cheminée d'appel, construite au bout de la chaudière d'évaporation.

L'appareil devant servir à cette évaporation étant extrêmement simple, je ne m'arrêterai pas aux détails de construction, et me contenterai de vous soumettre ces idées générales, qui me semblent pouvoir mériter votre attention.

Je ne parle pas d'autres avantages que l'on pourrait retirer de ces lessives, je signalerai seulement la fabrication du salpêtre, où elles pourraient être employées à arroser des nitrières artificielles.

CONSIDÉRATIONS
SUR
L'INFLUENCE DE L'OXYGÈNE DANS LA COLORATION
DES PRODUITS ORGANIQUES,
ET SUR L'ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX COMME AGENT DÉCOLORANT.

1833.

(Annales de Chimie et de Physique, LIV, 279).

Si les espèces colorantes sont, parmi les principes immédiats organiques, de ceux qui ont le plus fixé l'attention des chimistes, c'est que leur étude présentait deux points de vue d'un intérêt également puissant, celui d'éclairer la théorie chimique, de la teinture, si peu satisfaisante encore, et celui de perfectionner les procédés de teinture qui ont une si grande influence sur notre prospérité industrielle et commerciale.

L'étude des matières tinctoriales est digne, à bien juste titre, de l'attention dont elle a été l'objet; un grand nombre de ces matières sont devenues d'une consommation tellement grande, que leur production constitue aujourd'hui une ressource principale pour l'agriculture dans beaucoup de contrées, et que d'autres sont devenues des éléments puissants de richesse pour nos relations maritimes. Nous voyons toutefois, avec regret, que les nombreuses recherches qui ont été faites, en fournissant des documents

analytiques précieux sur quelques-unes de ces matières, n'ont encore amené que peu de modifications dans les procédés de teinture ; que les résultats de ces recherches sont restés comme des faits curieux consignés dans les traités scientifiques et que leur influence sur les procédés pratiques n'a encore été que bien légère. A peine pourrions-nous citer un procédé né sous l'empirisme, qui se soit modifié par suite des recherches scientifiques. En effet, les chimistes les plus habiles se sont occupés de l'analyse de l'indigo, de la cochenille, de la garance, des bois colorants de Campêche, de Brésil, etc. ; et cependant, est-il un seul des procédés de teinture où l'on fait emploi de ces matières tinctoriales, qui ait été perfectionné en vue des renseignements théoriques fournis par ces nombreux travaux ? Toutefois, nous devons en convenir, les procédés de teinture tendent à se simplifier ; mais, c'est là moins le résultat de l'étude des principes immédiats tinctoriaux que celui de la marche progressive et générale des connaissances chimiques, qui nous porte à écarter des opérations manufacturières l'emploi de produits reconnus inutiles, souvent même nuisibles. C'est à ce résultat général des progrès de la chimie, que nous devons de voir la thérapeutique débarrassée d'une foule de compositions plus ou moins bizarres, et même d'un emploi dangereux ; mais, dans l'art de guérir, l'on a su en outre mettre quelquefois à profit les agents actifs séparés par l'analyse, tandis qu'en teinture, soit que les procédés d'extraction des principes colorants soient trop compliqués et trop coûteux, soit que ces matières ne se trouvent plus, après leur isolement, dans les mêmes conditions que lorsqu'elles étaient renfermées dans les plantes où les animaux qui les ont produits, aucune n'a pu encore être utilisée dans son état d'isolement.

Une cause principale s'oppose à tout perfectionnement des procédés de teinture, c'est que nos opinions ne sont pas suffisamment arrêtées sur la théorie de la fixation des couleurs et de leur développement. Je dis de leur développement, car quiconque a quelque peu étudié les matières colorantes, doit avoir observé que, dans la teinture, elles sont subordonnées à diverses

circonstances qui en modifient plus ou moins les nuances, et que telle matière tinctoriale, qui semblait entièrement privée de matière colorante, fournit à la teinture les couleurs les plus riches et les plus variées. En effet, la racine de la garance contient-elle la couleur rouge si éclatante qui est fixée sur les tissus par les opérations nombreuses des huilages et du mordant? La couleur rouge fournie par la garance n'est-elle pas le résultat de la modification des principes contenus dans cette racine, en présence des agents physiques et chimiques sous l'influence desquels la teinture a lieu? Cette opinion ne peut plus laisser de doute lorsqu'on voit la couleur de la garance varier selon la nature des mordants, jaune d'abord, elle devient rouge avec les sels d'alumine et violette avec les sels de fer. Si l'on fait agir de l'éther sur du coton teint en rouge d'Andrinople et sur du coton teint en violet au moyen du mordant de fer, l'on obtiendra, par la dissolution d'une partie de la couleur, un liquide coloré en jaune dans l'un et dans l'autre cas; ce liquide, mis en contact avec le sel d'alumine ou avec le sel de fer, ne donnera ni le rouge ni le violet qui avaient été fixés sur le coton; cependant, les mêmes éléments sont en présence, mais ils ne se trouvent plus dans les mêmes circonstances que dans la teinture.

La couleur de la garance, jaune dans la racine, se modifie donc selon les agents en contact desquels elle est mise et les circonstances dans lesquelles ce contact a lieu; ou, en d'autres termes, selon l'agent chimique avec lequel elle entre plus ou moins facilement en combinaison.

Les mêmes phénomènes ne se présentent-ils pas, pour la plupart des matières tinctoriales? La cochenille, fixée par quelques sels acides, donne des couleurs écarlates; avec l'alun, qui est aussi un sel à réaction acide, elle donne une couleur cramoisie. L'acide borique agit sur les couleurs de la cochenille, du bois de Campêche et du bois du Brésil, comme un oxide alcalin. Le peroxyde d'étain, quoique combiné avec un excès de potasse, agit sur la couleur du campêche comme un acide, tandis qu'un sel de

protoxyde d'étain, avec réaction acide, donne, avec cette matière tinctoriale, des couleurs analogues à celles fournies par les bases alcalines.

Le bois de Brésil, d'un jaune orange, donne, avec l'eau, des dissolutions d'abord rouges, puis oranges; sa couleur, fixée par l'alun ou la chaux, donne des couleurs cramoisies ou vineuses; par le perchlorure d'étain, elle devient d'un rouge vif un peu orange.

Le bois de Campêche, orange au centre des bûches, devient violet au contact de l'air et de l'eau; il donne dans la teinture de l'orange, sous l'influence des acides, du violet avec l'alun, et du bleu par la combinaison de sa couleur avec le deutoxyde de cuivre. L'on est donc inévitablement conduit à reconnaître que les couleurs sont, pour la plupart, le résultat de combinaisons chimiques plus ou moins stables, et que la matière tinctoriale, le plus souvent, ne contient pas toute formée la couleur qu'elle fournit dans les opérations de teinture.

Si, poussant nos investigations plus loin, nous considérons avec quelle facilité les couleurs se modifient; si nous voyons la couleur écarlate de cochenille altérée par l'eau bouillante; si nous remarquons que les couleurs de garance, appliquées au moyen de l'apprêt huileux, ne résistent pas, à beaucoup près, autant aux acides immédiatement après la teinture qu'après les opérations d'avivage et de rosage, nous sommes conduits à penser que, le plus souvent, le principe colorant d'une matière tinctoriale ne saurait être soumis aux diverses réactions nécessaires pour l'isoler totalement, sans subir lui-même des modifications plus ou moins grandes qui peuvent expliquer le non succès de quelques tentatives faites pour employer ces matières colorantes, isolées, dans la teinture. Ce n'est pas par l'isolement du principe déjà modifié que nous parviendrons à un prompt perfectionnement des procédés de teinture, mais par une étude approfondie des modifications que peut subir la couleur telle qu'elle existe dans la matière tinctoriale. C'est donc sur l'état primitif ou normal des principes tinctoriaux dans les plantes elles-

mêmes ou dans les animaux, que j'ai cru devoir porter mon attention; la connaissance des modifications que ces principes éprouvent par l'action de l'air, de l'eau, des divers agents chimiques, peut seule nous conduire à une explication satisfaisante des phénomènes si variés de la teinture.

J'ai été conduit dans cette voie d'expérimentation par quelques faits détachés observés avant moi, et des résultats qui me sont personnels. Depuis les belles recherches de MM. Chevreul, Berzélius et Liébig, la théorie de la teinture d'indigo ne saurait plus laisser aucun doute. L'indigo arrive dans un état de décoloration complet par le contact de corps assez avides d'oxygène pour lui en enlever une partie.

Dans la teinture, les tissus sont plongés dans une dissolution d'indigo décoloré et ensuite exposés à l'air. L'indigo absorbe, au contact de l'air, l'oxygène qui lui avait été enlevé; par là, il devient insoluble dans l'eau et reprend sa couleur bleue. Le tissu, en contact duquel cette réaction a lieu, se trouve ainsi uniformément teint en bleu. Cette explication, très-satisfaisante, s'applique également aux cuves froides, au protoxyde de fer, et à celles que l'on pourrait monter avec le protoxyde d'étain ou avec le sulfure d'arsenic dissous par un alcali.

Quant aux cuves chaudes, la cuve d'Inde, par exemple, la désoxygénation paraît due à une réaction plus compliquée, qu'il est cependant facile de comprendre par la nécessité de la présence de l'oxygène pour développer avec activité une fermentation dans les matières organiques mises en présence; je pense que, surtout pour les cuves au pastel et à l'urine, il peut y avoir aussi formation d'un peu d'hydrosulfate d'ammoniaque qui agirait par sa propriété désoxygénante.

M. Chevreul, dans son analyse du bois de Campêche, après avoir remarqué que l'hématine ne peut facilement s'obtenir que des parties de bois qui sont restées oranges, dit que cette couleur, sous l'influence des alcalis, absorbe l'oxygène avec

7

avidité; que de là résulte une altération prompte du principe colorant.

Dans mainte occasion, j'ai eu lieu de remarquer les modifications de couleur que subissent diverses matières végétales à l'air.

1. — J'ai cherché en vain à constater, par la présence du charbon, la cause de la couleur brune ou noire que possède le caoutchouc tel qu'il nous arrive le plus souvent. J'ai quelque peine à adopter comme vraies les causes assignées à cette coloration par les divers auteurs qui ont traité de cet objet. Je suis porté à penser que c'est à l'action de l'air seul qu'est due la coloration du suc des *Jatropha élastica*.

2. — J'ai souvent remarqué que le bois de Brésil et le bois de Campêche, oranges dans le centre des bûches, acquéraient au contact de l'air, et surtout de l'air humide, une couleur rouge violacée.

3. — L'écorce verte ou le péricarpe de la noix, se colore en noir au contact de l'air, sans qu'il y ait décomposition putride.

4. — Les fanes de pommes de terre, et surtout les feuilles et les cosses de fèves de marais, noircissent promptement lorsqu'on les dessèche à l'air.

5. — Tout le monde a été à même d'observer que le bois d'acajou, et un grand nombre d'autres bois, se colorent de plus en plus par leur contact à l'air, et que les meubles neufs sont, en général, plus pâles qu'après leur séjour prolongé à l'air. Le suc de la fève d'acajou est presque incolore; il devient d'un brun noir à l'air.

6. — Le suc de betteraves, exposé au contact de l'air, noircit en quelques minutes. La pulpe de pomme de terre présente aussi ce phénomène à un degré remarquable. Toutes ces modifications, dont on n'a pas encore pu se rendre compte d'une manière satisfaisante, ou que l'on a attribuées à un commencement de décomposition, m'ont paru devoir être le résultat d'une seule et même réaction.

Fourcroy avait déjà remarqué la propriété de s'oxygéner de certains suc végétaux ; il en avait fait un caractère distinctif de ce qu'on appelle extractif.

J'ai pensé que l'oxygène devait être, dans toutes ces circonstances, le principe colorant ou la cause du développement de la couleur. Cette opinion se trouve pleinement confirmée par les expériences suivantes :

a. — De la pulpe récente de betteraves fut introduite dans deux flacons, dont l'un contenait de l'oxygène et l'autre de l'acide carbonique : elle se colora peu à peu au contact de l'oxygène et resta incolore dans l'acide carbonique.

De la pulpe de betteraves, noircie au contact de l'air, se décolore par son contact avec le protoxyde d'étain.

b. — La pulpe de pommes de terre noircit à l'air, en très-peu de temps ; dans l'oxygène cette coloration est plus prompte : le protoxyde d'étain et le protoxyde de fer la ramènent à l'état incolore.

c. — Le suc des tiges et des feuilles de la pomme de terre et de la fève de marais, brunit peu à peu par l'absorption de l'oxygène, et en faveur de cette absorption seulement.

d. — Le péricarpe de la noix noircit par le contact de l'air, à la faveur de l'oxygène qu'il contient. Cette coloration n'a pas lieu lorsqu'on conserve ce produit à l'abri de l'air.

e. — Le suc laiteux des artichauts, la sève du bois de sumac, brunissent à l'air et par oxygénation au moyen du chlorure de chaux.

f. — Le suc de diverses espèces de champignons acquiert à l'air des couleurs variées, tantôt bleues, tantôt noires.

De ces faits, j'ai dû conclure que, dans beaucoup de circonstances, les suc des végétaux subissaient une modification dans leur composition par le contact de l'air, et que l'absorption de l'oxygène se manifeste surtout par le développement des matières colorantes.

Les résultats suivants, qui ne sont qu'une conséquence des principes théoriques que je viens d'énoncer, présentent une application plus directe à l'étude des matières colorantes proprement dites.

A. — Une infusion de tournesol en pierre, renfermée pendant plusieurs mois dans un flacon bouché à l'émeri, a perdu sa couleur bleue, le liquide a acquis une teinte fauve. En ouvrant le flacon, une odeur d'hydrogène sulfuré s'est fait sentir, l'air y a pénétré avec force, et, aussitôt que l'air fut en contact avec la dissolution de tournesol, celle-ci reprit une couleur bleue aussi vive et aussi intense qu'avant la décoloration ⁽¹⁾.

B. — En agitant pendant quelques minutes, dans un vase clos, une infusion de tournesol avec du protoxyde de fer, provenant de la décomposition du sulfate de protoxyde par la potasse, la couleur bleue disparaît, le liquide devient d'un jaune fauve. L'écume qui se produit par cette agitation bleuit au contact des portions d'oxygène restantes; mais au bout de quelque temps d'agitation, cette écume reste blanche.

Aussitôt qu'une bulle d'oxygène pénètre dans cette dissolution décolorée, elle reprend sa couleur primitive, pour la perdre encore par l'agitation avec l'oxyde de fer.

C. — De l'infusion de tournesol fut mêlée, dans un flacon fermé hermétiquement, avec une dissolution d'hydrosulfate d'ammoniaque, dont une partie de la base avait été saturée par l'acide hydrochlorique, de manière, cependant, à laisser au liquide une réaction alcaline. Au bout de quelques minutes de contact, la couleur bleue disparut, l'air ou l'oxygène la ramenait avec une grande rapidité.

D. — De l'infusion de tournesol fut rougie par son mélange avec de l'acide hydrochlorique. Dans le liquide acide, on projeta quelques fragments de zinc. Aussitôt que le dégagement d'hydrogène eut lieu, la couleur rouge commença à pâlir, pour disparaître bientôt entièrement. Les écumes blanches qui se produisaient prenaient une couleur rouge à l'air. La dissolution décolorée reprenait rapidement, à l'air,

(1) La recoloration à l'air de l'infusion de tournesol décolorée par son séjour prolongé en vases clos, a déjà été consignée dans une note publiée en 1830 par MM. Mallet et Delezenne.

sa couleur rouge ; un peu de chlore produisait ce résultat plus rapidement encore.

Ces phénomènes remarquables ne laissent plus aucun doute sur le genre de modification qu'a déjà éprouvé la couleur du tournesol lors de sa fabrication. La plante qui nous fournit le tournesol n'est ni rouge, ni bleue ; cette couleur est le résultat de l'action de l'air, facilitée par un alcali, et si nous rapprochons ces faits des procédés de fabrication du tournesol, nous n'aurons pas de peine à comprendre que dans sa préparation, il doit se passer ce qui, selon toute apparence, se passe dans la préparation de l'indigo, avec laquelle elle présente la plus grande analogie.

La matière colorante existe, incolore, dans les parties herbacées de l'indigo, comme dans le *croton tinctorium*. Tant que le végétal conserve son organisation, cette matière ne subit pas d'altération colorante ; elle peut subir la putréfaction sans cette réaction, si le végétal ne se trouve pas dans des conditions favorables au développement de la couleur ; mais si le suc, modifié par une fermentation, se trouve exposé à l'air en présence d'un alcali, alors la couleur s'oxyde, se dépose, ainsi modifiée à l'état insoluble, comme l'indigo, ou reste à l'état soluble et en combinaison avec l'alcali, comme le tournesol. Il est possible que, sans autre agent que l'oxygène, les phénomènes de la coloration puissent se développer, mais cette oxydation de la couleur primitive a lieu beaucoup plus rapidement sous l'influence d'un agent alcalin.

J'ai remarqué souvent, dans le cours de ces recherches, que les liquides décolorés, en présence d'un alcali, absorbaient l'oxygène et se coloraient avec plus de rapidité qu'en présence de tout autre agent. Pour que cette coloration du tournesol désoxygéné ait lieu, il suffit d'ouvrir le flacon qui renferme la liqueur décolorée. Il était facile de prévoir, d'après les recherches de M. Robiquet sur le *variolaria dealbata* et les propriétés de l'orcine, que la couleur de l'orseille subirait, de la part des corps désoxygénants, des altérations analogues à celles que je viens de décrire pour le tournesol, cette matière tinctoriale étant préparée par un procédé analogue.

E. — Une décoction d'orseille, agitée, en vase clos, avec du protoxyde de fer, finit par perdre sa couleur cramoisie; elle devient d'une couleur jaune. Cette dissolution absorbe l'air avec une extrême rapidité et reprend sa couleur primitive. L'action de l'hydrogène naissant, dégagé par le zinc, et celui d'un hydrosulfate alcalin, produisent des modifications analogues à celles obtenues sur le tournesol. Un peu de chlore ramène la couleur, un excès la détruit.

Tels sont les résultats fournis par les matières tinctoriales tirées des plantes herbacées. Ils permettent, dès aujourd'hui, d'asseoir une opinion sur la production de ces couleurs dans leur préparation et sur la nature de la matière colorante dans la plante. Ces résultats, toutefois, s'ils se bornaient à ce genre de préparation, quelque remarquables qu'ils soient, n'auraient pas une influence bien marquée sur la théorie des couleurs en général. Les expériences suivantes ont été faites dans le but de constater si la théorie de la coloration, ainsi que nous l'avons développée, est applicable à d'autres matières colorantes.

F. — Une décoction de bois de campêche, mêlée d'acide muriatique, fut mise en contact avec du zinc; le dégagement d'hydrogène ne tarda pas à altérer la couleur rouge; le liquide devint brun et bientôt jaune; il s'en précipita une grande quantité de petits cristaux blancs, grisâtres, brillants, qui devenaient, à l'air, d'un rouge brun. Le liquide jaune absorba, peu à peu, l'oxygène de l'air, redevint rouge, et bientôt laissa déposer une matière cristalline cramoisie. Cette matière cramoisie paraît analogue, à l'oxydation près, à la matière blanche obtenue d'abord. Comme je me propose d'examiner cette matière dans un travail spécial, je n'entrerai ici dans aucun nouveau détail. Je me borne à signaler le fait de la décoloration de la décoction de campêche par l'hydrogène, je pourrais dire par les corps désoxygénants en général, car j'ai obtenu une réaction pareille au moyen du protoxyde de fer et de l'acide hydrosulfurique.

Il est à remarquer seulement que la décoction du campêche, en contact avec du protoxyde de fer obtenu par un mélange de sulfate

de fer et d'un excès de potasse caustique, a été décolorée totalement sans qu'il ait été possible de ramener la couleur par oxygénation à l'air ou au moyen du chlore. Il ne s'était pas formé de laque dans cette circonstance, car l'acide hydrochlorique ne se colorait pas en rouge par son contact avec l'oxyde de fer qui avait servi à la décoloration, comme cela a lieu avec la laque bleue que l'on obtient en précipitant le protoxyde de fer d'une décoction de campêche contenant une dissolution ferrugineuse.

Quant à l'action de l'acide hydrosulfurique, je suis porté à penser qu'elle est due à une désoxygénation. M. Chevreul, dans ses recherches sur la matière colorante du bois de Campêche, fait connaître l'altération que cette couleur éprouve par l'hydrogène sulfuré, mais il attribue la décoloration à une modification de la couleur par la présence de l'acide et non à une désoxygénation. Il n'y a pas désoxygénation, dit ce chimiste, car en mettant du potassium dans une dissolution d'hématine saturée depuis quelques jours d'acide hydrosulfurique, et qu'on vient d'introduire dans une cloche remplie de mercure, sur le champ il se produit de la potasse qui fait passer l'hématine au bleu. J'ai répété cette expérience et j'ai obtenu les mêmes résultats. Ayant fait passer dans la dissolution d'hématine bleue par un alcali un excès d'hydrogène sulfuré, la couleur bleue s'est détruite, mais reparut en chassant l'hydrogène sulfuré par l'ébullition du liquide.

En soumettant de même à l'ébullition, sans le contact de l'air, la décoction de campêche décolorée par l'acide hydrosulfurique, la couleur reparait en partie, mais ne reprend pas son intensité première.

Il semblerait résulter de ces faits, en admettant une désoxygénation de la couleur du campêche par l'action de l'hydrogène sulfuré, que la matière désoxygénée elle-même fournit une combinaison bleue avec la potasse. N'est-il pas probable que c'est à cet état de sous-oxygénation que l'on doit attribuer la propriété que possède l'hématine, en combinaison avec un alcali, d'absorber avec avidité l'oxygène de l'air; la tendance à l'oxygénation de la matière colorante

étant augmentée, dans ce cas, par la présence d'un alcali, comme cela a lieu pour l'indigotine blanche, pour l'orcine et la couleur du tournesol désoxygénée,

G. — Une décoction de bois de Brésil, soumise à l'action du protoxyde de fer et d'un dégagement d'hydrogène, s'est comportée comme la dissolution de campêche : une décoloration très-prompte eut lieu par l'hydrogène naissant; le liquide décoloré déposa à l'air une poudre d'un rouge vif.

Dans le bois de Campêche, comme dans le bois de Brésil, la couleur existe certainement à l'état de sous-oxydation, car ces bois se colorent fortement à l'air; ils se colorent aussi par une faible dissolution de chlore. L'action d'un peu de chlore augmente beaucoup l'intensité des couleurs de leurs décoctions récentes.

H. — En faisant agir l'hydrosulfate d'ammoniaque ou le protoxyde de fer sur une infusion de choux rouges verdis par un alcali, la couleur verte se trouve pareillement détruite.

I. — Du jus de betteraves rouges, traité par l'acide muriatique, acquiert une couleur d'un rouge cramoisi. Des fragments de zinc, mis en contact de ce mélange, déterminent la décoloration avec rapidité.

Cette décoloration du jus de betteraves a lieu aussi par l'hydrosulfate d'ammoniaque; mais, dans les deux expériences, la couleur ne reparait plus à l'air.

J. — Une dernière expérience a été tentée sur une décoction de cochenille. Il était curieux de connaître si une couleur secretée par un animal subirait, par son contact avec des corps désoxygénants, une soustraction d'oxygène ayant pour résultat la décoloration. Mes prévisions à cet égard ont été pleinement confirmées, car la décoloration et la recoloration ont pu être produites par les procédés déjà indiqués comme pour les autres couleurs soumises à nos expériences. La désoxygénation par l'hydrogène fut des plus promptes.

Devant des faits de cette nature, on est porté à admettre, comme loi générale, que c'est l'oxygène qui est le principal agent de

coloration, et que tout corps qui peut enlever ce principe aux matières colorées de nature organique doit, par son contact, détruire la couleur. Une autre conséquence que l'on pourrait tirer de mes expériences, c'est que, lorsque l'action désoxygénante a cessé, l'air, le plus souvent, suffit pour ramener les couleurs à leur nuance primitive, par l'oxygène qu'il contient.

Il ne faut, toutefois, pas perdre de vue que, dans beaucoup de circonstances, la désoxygénation entraîne la destruction de couleur; que souvent aussi les essais tentés pour décolorer par désoxygénation certaines matières colorantes, surtout celles jaunes et vertes, n'ont donné aucun résultat. La couleur du chlorophille résiste opiniâtement. Les couleurs rouges et bleues sont celles sur lesquelles l'action désoxygénante est la plus remarquable. Ces deux couleurs, du reste, présentent entre elles de bien grands rapports : elles se transforment, pour la plupart, l'une dans l'autre, en se combinant avec des oxydes métalliques. Il n'est presque pas d'exemples d'une matière colorante rouge qui ne puisse devenir bleue dans quelques circonstances, et la plupart des couleurs bleues pouvant devenir rouges ou pourpres en contact avec certains agents chimiques.

Mon opinion sur la cause de la coloration de la plupart des produits organiques s'accorde parfaitement avec les idées émises par M. J. Pelletier, dans son mémoire sur la composition élémentaire de plusieurs produits immédiats. (*Annales de Chimie et de Physique*, vol. 51, page 193.) Voici comment s'exprime ce chimiste au sujet de la matière colorante du bois de Santal :

« La solution de la santaline dans l'éther ne se fait pas instantanément ; elle n'a lieu que par un contact prolongé, et la solution, » au lieu d'être rouge comme dans l'alcool, est orangée et même » jaune, si l'on agit sans le contact de l'air. Par l'évaporation » spontanée de l'éther à l'air libre, on obtient la matière colorante » d'un rouge superbe. Si on évapore promptement l'éther dans le » vide, la couleur est beaucoup moins intense, souvent même elle est » entièrement jaune. On remarque aussi que, tellement privé d'eau » que soit l'éther que l'on emploie, et bien que la santaline ait été

» parfaitement desséchée, il reste toujours de l'eau après l'évaporation de la teinture éthérée ; il arrive même souvent qu'on obtient de la glace lorsque l'évaporation de l'éther se fait rapidement sous la cloche de la machine pneumatique.

» Comment expliquer ce phénomène ? On serait tenté de croire qu'en se dissolvant dans l'éther, la santaline perdrait une portion de son oxygène ; qu'il se formerait de l'eau aux dépens de l'hydrogène de l'éther, et qu'ensuite la santaline, par son exposition à l'air, reprendrait toute l'intensité de sa couleur en absorbant de l'oxygène.

» Du reste, pour donner cette explication avec quelque confiance, il faudrait d'autres faits à l'appui. »

En comparant l'action décolorante qu'exercent certains agents sur les couleurs, à celle qui fait l'objet de ce travail, l'on voit que, si l'oxygène est le principe en faveur duquel le suc d'un grand nombre de végétaux acquiert des couleurs variées, ce même oxygène, lorsqu'il se trouve trop accumulé, devient pour ces couleurs une cause de destruction ; en effet, le chlore n'agit, selon toute apparence, dans le blanchiment, qu'en soumettant les matières colorées à l'action d'un excès d'oxygène, soit que l'on admette la décomposition de l'eau ou l'absorption de l'hydrogène de la matière organique. La première hypothèse semble la plus probable, d'après ce que nous avons vu de l'action du chlore sur les couleurs non-oxygénées. Ainsi, nous voyons que le principe colorant, souvent presque incolore dans la matière organique, se colore et se décolore ensuite lorsqu'il est en contact avec une quantité suffisante d'oxygène et dans des circonstances favorables.

L'on est amené, par ce raisonnement, à penser que lorsque les couleurs se fanent par leur long séjour à l'air, c'est l'oxygène principalement qui exerce une action chimique, et que la chaleur et la lumière ne sont que des causes déterminantes ou auxiliaires.

Dans les opérations du blanchiment, l'exposition au pré a certainement pour but une action chimique. Je suis d'autant plus porté

à adopter cette opinion, que l'usage d'arroser les toiles, dont l'utilité a été contestée par plusieurs auteurs, a été généralement maintenu; l'eau paraît agir ici comme un véhicule utile pour transporter sur les tissus à décolorer et dans un état convenable, l'oxygène de l'air.

Outre le chlore et l'air, un autre corps est surtout employé pour la décoloration des fils et étoffes : c'est l'acide sulfureux.

Voyons comment la décoloration par l'acide sulfureux peut s'expliquer en présence des faits que nous avons signalés précédemment. Certes, l'acide sulfureux ne saurait agir en faisant prédominer l'oxygène, comme cela a lieu par le chlore, le brôme, l'iode; cette action semble donc présenter une vraie anomalie si, selon l'opinion généralement admise aujourd'hui, la décoloration, par l'acide sulfureux, ne présente rien d'analogue avec ce que nous avons signalé pour les corps désoxygénants; si les couleurs décolorées par l'acide sulfureux sont totalement détruites comme elles le sont par l'action du chlore.

Cette dernière opération ayant pu s'accréditer alors que l'on ne connaissait pas la décoloration des couleurs organiques en général par les corps désoxygénants, il devenait important de s'assurer, par des expériences convenables, si, en effet, les couleurs se trouvaient détruites par l'action de l'acide sulfureux ou si elles étaient seulement modifiées.

DE L'UTILITÉ DES AGENTS CHIMIQUES

POUR DISTINGUER LE LIN DU COTON.

1838.

(Société des Sciences de Lille , XIII , 223).

La constatation des caractères distinctifs particuliers au lin et au coton a déjà été l'objet d'assez nombreuses recherches , entreprises dans des vues différentes. Les auteurs qui se sont occupés de cette question n'ont toutefois pas pensé qu'elle pût devenir d'une importance telle que sa solution pût influer sur l'avenir d'une des industries les plus importantes , celle de la filature du coton , et sur le maintien des tarifs de douane établis en vue d'assurer à cette industrie une protection contre les efforts d'une concurrence étrangère.

Les recherches faites jusqu'à ce jour ont eu pour résultat de constater , par des observations microscopiques , les différences de conformation physique qui existent entre le lin et le coton ; mais , si ces différences peuvent être reconnues à des caractères assez tranchés au moyen de bons instruments , en opérant sur du coton ou du lin non ouvré ou qui n'a pas subi une forte torsion , il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de fils fins et retors , tels que ceux

servant à la fabrication des dentelles. Alors les caractères deviennent moins nets et le brin du lin perd sa conformation droite, rigide, et acquiert une partie des propriétés du coton, se présentant comme lui aplati et légèrement contourné. Aussi, l'observateur le plus habile se trouverait dans l'impossibilité de prononcer avec la conviction nécessaire, dans des cas d'expertise, sur la nature des fils soumis à son examen.

Une question d'expertise de cette nature, soumise à la Chambre de Commerce de Lille par le Directeur des douanes de Dunkerque, a donné lieu de ma part à quelques essais en vue de m'assurer si les agents chimiques ne peuvent pas être de quelques secours pour distinguer le lin du coton, dans les divers états dans lesquels ces matières existent dans le commerce. L'on pouvait penser d'abord que, si aucun caractère chimique n'a été indiqué encore pour distinguer le coton du lin, c'est que le besoin de faire cette distinction ne s'est pas encore fait sentir, et l'on pouvait espérer ainsi d'arriver à quelque résultat dès que des recherches seraient entreprises dans la vue unique d'établir une distinction entre ces deux matières filamenteuses. Cependant, si l'on considère que l'une et l'autre doivent avoir la même composition élémentaire, que, par conséquent, l'une et l'autre doivent se comporter de la même manière avec les agents chimiques, on concevra facilement la crainte de voir que les caractères physiques seuls puissent être invoqués, et que, par conséquent, la question reste dans cet état d'incertitude dont il serait si important de la faire sortir, dans les circonstances qui ont motivé l'intervention de la Chambre de Commerce de Lille; je dis état d'incertitude, car alors même que, pour un observateur judicieux et habitué à l'usage d'un appareil de grande précision, l'examen microscopique permettrait d'arriver à quelque certitude; ce moyen de constatation ne saurait être mis en pratique pour les besoins du commerce et de la douane.

J'ai eu recours à de nombreux moyens d'expérimentation par des agents chimiques, et malheureusement aucun ne m'a donné des

résultats qui méritent d'être signalés. Si tel réactif agit avec plus de rapidité sur le coton que sur le lin, le résultat définitif de cette action étant à peu près le même, j'ai jugé inutile d'en faire mention, parce que des caractères si peu différents, ne pouvaient donner lieu à aucune application pratique.

Dans mes premiers essais, j'ai opéré sur le coton et le lin aussi purs que possible, c'est-à-dire dépouillés par le lavage et le blanchiment de tous les agents qui les imprègnent dans leur état éçu; mais j'ai pensé ne pas devoir borner là mes recherches, d'autant plus que, dans la plupart des cas, il s'agira d'opérer sur des lins ou des cotons non soumis au blanchiment, et qu'il était important de signaler la différence des résultats qui pouvaient être obtenus avec du coton et du lin blanchis, et avec ces deux matières encore revêtues de leur enduit naturel. J'ai donc répété toutes mes expériences sur du lin et du coton écrus, et j'ai été assez heureux pour obtenir des résultats qui me paraissent de nature à résoudre, en partie du moins, la question qui m'avait été posée.

La réaction chimique qui m'a paru pouvoir servir le plus facilement à établir une différence entre le coton éçu et le lin éçu, résulte du contact de ces matières avec une forte dissolution de potasse caustique. En trempant du coton éçu dans cette dissolution, on ne change pas sensiblement sa couleur; les filaments se contractent sur eux-mêmes et se roulent; mais le coton ne subit d'autre coloration que celle de passer un peu au gris ou blanc sale. En opérant de la même manière sur le lin éçu, le lin subit aussi, et plus visiblement encore, cette contraction des fibres qui détermine un mouvement fort visible; mais, en même temps, le lin prend une couleur jaune orange qui ne permet, dans aucun cas, de le confondre avec le coton. Le résultat de cette coloration a lieu aussitôt l'immersion, et l'œil le moins habitué à juger des couleurs saisit la différence des résultats obtenus par la potasse caustique sur le lin et le coton éçu, soit que ces matières se trouvent dans leur état de lin peigné ou de coton en laine, soit que ces matières aient subi

une torsion : les caractères de la coloration sont absolument les mêmes dans l'une comme dans l'autre circonstance.

Ainsi que je l'ai dit précédemment, le mode proposé ne résout qu'en partie le problème proposé. Il ne serait généralement applicable qu'autant que le lin ne pourrait entrer en France qu'à l'état de lin écreu ; car, dès qu'il s'agit d'opérer sur le lin blanchi, il ne saurait conduire à aucune conclusion, et il laisse la question dans toute son incertitude. L'on pourrait à la vérité, dans ce dernier cas, recourir à un autre caractère chimique qui repose sur la propriété qu'a le coton de prendre plus facilement que le lin la teinture en rouge dit d'Andrinople ; mais ce moyen d'essai n'est pas applicable aux usages commerciaux, et, d'un autre côté, il est à craindre qu'en opérant sur du lin aussi divisé que celui qui sert à la fabrication de la dentelle, la différence ne soit pas aussi grande que celle remarquée sur des fils d'une grosseur ordinaire.

En résumé, je pense que si, ni les observations microscopiques, ni l'action chimique ne peuvent donner d'indications suffisantes pour décider, d'une manière absolue, entre des fils de lin à dentelle et des fils de coton retors, et également fins, lorsque ces fils sont blanchis, l'action de la potasse caustique est un auxiliaire toujours applicable lorsque les fils sont écreus.

Les caractères microscopiques et les caractères chimiques sont les mêmes pour le chanvre que pour le lin. Mes expériences ont eu lieu sur sept échantillons de lin de finesse et de nuances différentes : sur du chanvre du pays, du chanvre d'Alsace, et une autre qualité provenant de la Russie.

En indiquant les résultats de mes essais et l'opinion à laquelle ces résultats m'ont conduit, je suis loin de prétendre que le procédé soit à l'abri de tout reproche et de toute incertitude, même pour le lin non blanchi ; car il arrive souvent que le lin a subi une partie seulement des opérations du blanchiment, et dès lors, les caractères de coloration, quoiqu'ils existent encore, sont moins décisifs. D'un autre côté, si une disposition législative, conçue dans le but

de mieux assurer la perception des droits de douane sur le lin et le coton, n'autorisait l'entrée en France des lins qu'à l'état éçu, il pourrait être à craindre que le coton ne fût quelquefois, dans l'intention de tromper les agents du fisc, imprégné artificiellement d'une matière qui pourrait lui faire acquérir, par l'action de la potasse caustique, les mêmes caractères de coloration que ceux produits par le lin. De nouvelles recherches deviendraient dès lors nécessaires, pour mettre la douane sur la voie de la constatation d'une pareille fraude.

SUR LA THÉORIE DU BLANCHIMENT.

1840.

(Société des Sciences de Lille, XVIII, 18).

Dans sa séance du 18 novembre 1839, M. Dumas a donné communication, à l'Académie des Sciences, d'une lettre de M. Robert Kane, relative à des recherches faites par ce chimiste sur la condition primitive et généralement incolore des matières colorantes, et sur les lois qui régissent leurs alterations successives : enfin sur le mode d'action par lequel elles se trouvent détruites par l'oxygène ou le chlore.

« Je me suis assuré, dit M. Kane, que dans l'action blanchissante du chlore, sur les matières colorantes, il y a, comme pour les autres corps organiques, soustraction d'hydrogène et formation d'une nouvelle substance qui contient du chlore; c'est un véritable cas de substitution. Il en résulte que l'ancienne théorie du blanchiment, qui consistait à dire que le chlore agissait en décomposant l'eau et mettant à nu l'oxygène, est fautive; si le chlore sec n'a qu'une action faible, c'est à cause de son état gazeux, etc., etc. »

L'opinion de M. Kane, appuyée de l'autorité de M. Dumas, a été favorablement accueillie, car M. Robiquet a cru devoir en revendiquer la priorité en s'appuyant sur les développements

donnés à cet égard dans l'article *blanchiment* du Dictionnaire technologique.

Aujourd'hui que l'existence des composés chlorés obtenus par l'action prolongée du chlore sur les substances colorantes, et dont la formation avait déjà fixé l'attention de M. Dumas, est mise hors de doute, j'ai cru nécessaire de rechercher si le rôle attribué par ces nouvelles recherches au chlore, se concilie avec différents faits que j'ai observés en 1833, et qui se trouvent consignés dans les *Annales de chimie*, vol. 54, page 279.

Mes observations ont porté *sur l'influence de l'oxygène dans la coloration des matières organiques et en particulier sur la décoloration par l'acide sulfureux*. J'ai fait voir qu'un très-grand nombre de couleurs organiques pouvaient être détruites par l'action de l'hydrogène naissant (hydrogène produit par l'action de l'acide sulfurique étendu d'eau sur le zinc en présence de la matière colorante). Je devais naturellement attribuer cette décoloration à une désoxygénation et admettre que l'acide sulfureux exerçait une action tout-à-fait analogue. Je devais être d'autant plus facilement conduit à cette manière d'envisager la décoloration dans ces circonstances, que la plupart des matières colorantes rendues incolores sous l'influence de l'hydrogène naissant ou des corps avides d'oxygène, tels que le protoxyde de fer, le protoxyde d'étain, etc., reprennent leur état primitif de coloration à l'air ou dans l'oxygène.

J'ai remarqué, toutefois, qu'il en était qui ne reprenaient leur couleur que sous l'influence d'un corps oxygénant, et que le chlore jouait parfaitement bien ce rôle; l'action oxygénante de ce corps me paraissait d'autant moins contestable, qu'elle présentait une entière analogie avec celle de l'eau oxygénée ou des acides qui cèdent facilement leur oxygène.

Une fleur colorée, une rose, un dahlia, etc., décolorés par leur séjour dans une atmosphère d'acide sulfureux, reprennent toute leur intensité de couleur en les plongeant dans du chlore gazeux; et la couleur reproduite par le chlore peut être de nouveau déco-

lorée par l'acide sulfureux, si l'action du chlore s'est arrêtée à la recoloration. Les mêmes résultats ont lieu en substituant au chlore, du brôme, de l'iode ou de l'acide hyponitrique en vapeur. Lorsque la couleur primitive légèrement modifiée par la réaction de l'acide chlorhydrique, est rétablie par le chlore, si le contact de ce gaz continue d'avoir lieu, une nouvelle altération commence et bientôt la couleur rouge ou bleue des fleurs fait place à une couleur orange sur laquelle l'acide sulfureux n'a plus aucune action. C'est alors, sans doute, que se produisent les composés chlorés dont l'existence a été signalée par MM. Robert Kane, Dumas et Robiquet.

Dans la préoccupation des idées théoriques que j'avais émises sur la décoloration par l'acide sulfureux, l'on est conduit à admettre que l'action du chlore se modifie suivant les circonstances et la nature des matières organiques, car, agissant sur une couleur désoxygénée par l'acide sulfureux, son action devait évidemment se porter sur l'eau dont l'oxygène devenait nécessaire pour rétablir l'équilibre colorant, à moins d'admettre, ce qui serait une supposition un peu hasardée, que le chlore peut, comme l'oxygène, rétablir l'équilibre colorant. — Le chlore, d'après cette manière d'envisager le phénomène de la recoloration, agirait donc de deux manières différentes : Sous l'influence de la matière décolorée par l'acide sulfureux et par conséquent avide d'oxygène, il porterait son action sur l'eau en formant de l'acide chlorhydrique et dès que la couleur serait rétablie il agirait sur cette couleur en se substituant à de l'hydrogène sans aucune intervention de l'eau.

Ce qui viendrait en partie justifier cette différence d'action du chlore, c'est l'affinité pour l'oxygène qu'a acquise la matière colorante, décolorée par suite de l'action d'un corps désoxygénant.

Si, conservant les idées premières sur la décoloration par désoxygénation, on ne pouvait accepter la possibilité de ces changements si extraordinaires dans la manière d'agir du chlore, suivant l'état de la matière colorante, on serait conduit à supposer que lorsque l'action du chlore s'exerce, la coloration des couleurs

désoxygénées et la décoloration des matières colorées s'exercent par décomposition de l'eau et toujours par oxygénation et que la formation des composés chlorés n'est que subséquente à la décoloration, et l'on invoquerait à l'appui la minime quantité d'oxygène nécessaire pour recolorer une couleur désoxygénée.

Mais, en examinant de près tous ces phénomènes et en tenant compte des faits acquis à la science depuis la publication de mon premier travail sur cette question, on arrive à envisager, sous un autre point de vue que je ne l'ai fait en 1833, les phénomènes de la décoloration par l'acide sulfureux et l'action qu'exerce le chlore sur les couleurs décolorées par cet acide. M. Dumas a prouvé, par des résultats analytiques, que l'indigo bleu passe à l'état blanc en s'appropriant de l'hydrogène. M. Kane, dans la lettre précitée, admet que, dans les cas de décoloration par l'hydrogène naissant, il n'y a pas soustraction d'oxygène, mais bien addition d'hydrogène. Il devient donc probable que la décoloration par l'acide sulfureux s'opère de même, et que la décomposition de l'eau intervient dans ce cas. On sait que l'acide sulfureux, combiné à des bases, se transforme facilement, au contact de l'air, en acide sulfurique; mais cette conversion est plus difficile à comprendre pour l'acide sulfureux isolé; cependant, la réaction s'expliquerait encore par l'influence combinée de l'affinité de l'acide sulfureux pour l'oxygène et une affinité de la matière colorante pour l'hydrogène; mais cette dernière affinité existe-t-elle réellement, et surtout est-elle assez puissante pour déterminer la décomposition de l'eau sollicitée par l'acide sulfureux? Il devient nécessaire de l'admettre pour rendre compte des faits que j'ai observés. Si maintenant nous examinons quel est le rôle que joue le chlore en présence de ces matières colorantes que je suppose hydrogénées par l'acide sulfureux, nous sommes conduits à admettre forcément que, dans les premiers temps, l'action du chlore se borne à soustraire de l'hydrogène à la matière colorante sans aucune substitution, jusqu'au rétablissement de l'équilibre colorant, lequel étant atteint, le

chlore commencerait aussitôt à se substituer à de l'hydrogène, conformément à la théorie nouvelle.

J'ai cru utile d'entrer dans ces développements pour compléter mon travail de 1833, et en mettre les conclusions en rapport avec l'état actuel de la science, et aussi pour appeler l'attention des chimistes sur les différents modes d'action que l'on est forcé d'attribuer au chlore, du moment où la théorie du blanchiment par oxygénation n'est plus admise.

TEINTURE.

ANALYSE CHIMIQUE DE LA RACINE DE GARANCE.

1823.

(*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 225).

De toutes les matières tinctoriales connues, il n'en est peut-être pas qui présente autant d'intérêt que la garance. Cette racine forme à elle seule la base d'une fabrication très-importante pour la France, celle du rouge d'Andrinople, et elle sert, en outre, dans différentes autres teintures, pour la fabrication des toiles peintes : aussi, depuis que la teinture, qui était autrefois uniquement basée sur quelques recettes qu'une longue expérience avait fait adopter, depuis que la teinture a été élevée au rang des arts chimiques les plus intéressants, la garance n'a pas manqué de fixer l'attention de plusieurs chimistes distingués.

C'est ainsi que M. Watt (1) reconnut dans cette racine deux matières colorantes, qu'il ne parvint cependant pas à isoler. M. Chaptal, M. Vitalis et M. J. M. Haussmann se sont aussi occupés avec beaucoup de zèle à étudier cette matière tinctoriale. Toutes les expériences que l'on fit sur cette substance avaient pour but de perfectionner la teinture de la garance et d'obtenir des laques

(1) *Annales de Chimie*, vol. IV, p. 404.

diversement nuancées ; mais comme elles ne pouvaient pas être basées sur une notion exacte de la composition de cette racine, elles présentèrent toujours des résultats plus ou moins vagues.

Il s'agissait donc, pour compléter l'étude de cette matière tinctoriale, de chercher à isoler la matière colorante rouge et de considérer l'état de combinaison où elle se trouve dans la racine, enfin, de faire une analyse raisonnée de toute la racine. En position de faire ces recherches au laboratoire de M. Vauquelin, je les ai entreprises, et si je n'ose me flatter d'avoir complètement atteint mon but, cependant j'aime à croire qu'il pourrait être agréable et utile aux personnes qui s'occupent de la pratique de la teinture, de connaître le résultat de mes expériences.

INFUSION A FROID (1).

De la racine de garance fut mise à digérer dans de l'eau distillée pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on filtra la liqueur : elle était sensiblement acide et sucrée ; sa couleur était fauve, et elle ne contenait pas une quantité notable de matière colorante rouge en dissolution. On y versa de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il y en eût un petit excès : à mesure qu'on saturait l'acide prédominant, il se formait un précipité blanc floconneux. On recueillit ce précipité sur un filtre ; mais pour qu'il ne restât aucune trace de baryte dans la liqueur, on y ajouta, avant de filtrer, quelques gouttes d'alcool.

EXAMEN DU PRÉCIPITÉ BLANC.

Ce précipité fut traité par l'acide hydrochlorique étendu d'eau : il se dissolvit à l'exception d'une très-petite quantité de sulfate de baryte ; ce qui prouve l'existence d'un peu d'acide sulfurique ou de sulfate soluble dans la garance. La liqueur acide fut saturée par l'ammoniaque, et l'on obtint un précipité blanc très-abondant

(1) Toutes ces expériences ont été faites sur la garance d'Alsace ; les autres espèces de garance ont donné à peu près les mêmes résultats.

qui fut recueilli sur un filtre. La liqueur filtrée ne contenait plus qu'un peu de sels solubles de potasse et de chaux.

Le précipité blanc fut reconnu, après plusieurs essais, pour un mélange d'un peu de phosphate de chaux et d'un sel de baryte insoluble dans l'eau, dont l'acide, de nature organique, paraît se rapprocher par ses propriétés de l'acide malique. Il paraîtrait donc que c'est là cet acide prédominant dans la racine de garance, et non l'acide sulfurique, comme l'avait cru remarquer M. Bartholdy(1): d'ailleurs la présence de près de 40 % d'alcali libre dans les cendres de la garance, comme nous le verrons plus loin, prouve suffisamment que cet acide doit être de nature organique.

EXAMEN DE LA LIQUEUR SUCRÉE.

La liqueur, dont l'acide prédominant, le sulfate et le phosphate de chaux, ont été précipités par le baryte, était fortement sucrée et avait une saveur agréable. On l'a évaporée en consistance de sirop, et alors on l'a traitée par l'alcool à 36°; par ce moyen l'on a dissous dans l'alcool toute la partie sucrée, et l'on en a séparé une matière jaunâtre, visqueuse qui, traitée par l'acide nitrique, donna beaucoup d'acide mucique: cette matière était donc une véritable gomme. La dissolution alcoolique du sucre fut évaporée en consistance de sirop et clarifiée par le charbon animal. L'on obtint ainsi un sirop limpide, mais qui cristallisa difficilement; il avait une saveur agréable et analogue à celle du sucre de raisin, et entraînait facilement en fermentation: 500 gram. de racine ont fourni plus de 80 gram. de sucre et 15 à 20 gram. de gomme.

DÉCOCTION.

Après lui avoir fait subir une infusion à froid, on fit bouillir la racine de garance dans de l'eau, et on filtra la liqueur. Cette eau s'est chargée de plus de matière colorante rouge que si l'on n'avait pas lavé d'abord la racine à froid. Après avoir filtré, on versa

(1) *Annales de Chimie*, vol. XIII, p. 74.

dans la liqueur de l'acide sulfurique (1) jusqu'à ce qu'il y en eût un excès fort sensible. Cet acide a développé un précipité très-abondant, de couleur orangée, et la liqueur surnageante s'est éclaircie; elle prit une couleur fauve, et l'alcali n'y reproduisit presque plus de traces de rouge; il fallut donc rechercher la matière colorante rouge dans le précipité.

EXAMEN DU PRÉCIPITÉ ORANGÉ.

Après avoir recueilli ce précipité sur un filtre, on le lava avec quelques gouttes d'eau acidulée par l'acide sulfurique, et on le laissa égoutter. On le sépara ensuite du filtre, et on le traita par l'alcool à 40° Beaumé, lequel dissolvit la presque totalité du précipité et se colora en orangé pur. La partie insoluble dans l'alcool consistait en une matière brune de nature azotée, qui paraît combinée à la matière colorante dans la racine, ainsi qu'une matière végétale particulière de consistance visqueuse, très-soluble dans l'eau, surtout à la faveur de l'alcali, mais insoluble dans l'eau acidulée et dans l'alcool, susceptible d'être coagulée par un grand nombre de réactifs.

La solution alcoolique était encore sensiblement acide: il fallut donc la débarrasser de l'acide sulfurique qu'elle retenait. C'est à quoi l'on est parvenu en l'agitant avec un peu de carbonate ou de bi-carbonate de potasse en poudre très-fine. Par ce moyen, l'acide sulfurique ayant été absorbé par le sel alcalin, et ni le sulfate ni le carbonate de potasse ne pouvant se dissoudre dans l'alcool, l'on est parvenu à avoir une dissolution parfaitement neutre. Au lieu de carbonate de potasse, on peut aussi se servir d'un peu de baryte caustique ou carbonatée; mais elle entraîne une certaine quantité de matière colorante.

La solution alcoolique, neutralisée de cette manière, est d'une belle couleur rouge, et lorsqu'elle est concentrée, elle paraît noire. On laissa évaporer à l'air cette dissolution alcoolique: à mesure que

(1) On peut se servir avec autant d'avantage de l'acide oxalique ou tartrique.

l'alcool s'échappait, il se formait, à la surface du liquide et contre les parois de la capsule, de petites couches cristallisées en feuilles de fougère. Tout l'alcool s'étant évaporé, toute la masse cristallisa confusément. Ce produit peut être considéré comme la matière colorante rouge de la garance : voici quelles en sont les propriétés :

1° Elle est très-soluble dans l'alcool, et lui communique une belle couleur rouge. Sa dissolution se conserve assez facilement ; cependant elle finit par s'altérer, et la matière colorante se précipite sous la forme de flocons bruns.

2° Elle est assez soluble dans l'eau ; mais, en concentrant la dissolution, la matière colorante s'altère et se précipite.

3° Les alcalis facilitent beaucoup sa dissolution dans l'eau et ne changent pas beaucoup sa nuance.

4° Les acides précipitent cette matière colorante de ses dissolutions ; cependant l'alcool la retient assez bien en dissolution, malgré l'excès d'acide ; mais sa couleur devient orangée.

C'est sur le peu de solubilité de la matière colorante rouge dans l'eau acidulée, que j'ai fondé le procédé d'extraction. Cette propriété avait déjà été remarquée par M. J. M. Haussmann (1), lorsqu'il proposa d'ajouter aux bains de teinture un peu de craie pour saturer l'acide prédominant. L'eau chargée d'acide dissout cependant une certaine quantité de cette matière colorante, surtout au moyen d'une douce chaleur ; mais ce qui se dissout s'en précipite très-facilement par le refroidissement ou le contact d'un corps pour lequel la matière colorante a quelque affinité ; la partie dissoute est encore facilement précipitée lorsqu'on chauffe jusqu'à l'ébullition ; c'est ce qui arrive dans l'opération de la teinture, où il reste toujours un petit excès d'acide suffisant pour précipiter la matière colorante lorsqu'on approche de l'ébullition. Il est cependant probable que la matière colorante ne se précipiterait pas si facilement si elle n'était entraînée par la matière azotée ; car lorsqu'on traite de la racine de

(1) *Annales de Chimie*, vol. XLI.

garance sèche par la dissolution d'un acide ou d'un sel acide, il se dissout plus de matière colorante rouge qu'il n'en serait resté en dissolution, si on avait ajouté cette même quantité d'acide à la décoction de garance.

Cette matière azotée et la matière mucilagineuse paraissent faciliter beaucoup la précipitation de la matière colorante rouge, car l'on peut encore obtenir une certaine quantité de cette matière colorante, d'une liqueur déjà épuisée par l'acide sulfurique faible, en y ajoutant un peu d'albumine ou de blanc d'œuf qu'on coagule ensuite par la chaleur. On conçoit d'après cela l'efficacité des mordants huileux, et le but des opérations qui tendent à animaliser pour ainsi dire le coton, dans la teinture en rouge d'Andrinople.

Une seule décoction est loin d'épuiser la racine de garance de toute sa matière colorante : l'on en fit une seconde et même une troisième, et l'on obtint dans ces décoctions la matière colorante fauve ; mais à mesure que l'excès d'acide contenu dans la garance diminuait par les lavages successifs, il se dissolvait dans l'eau une plus grande quantité de la matière mucilagineuse dont nous avons parlé, mais qu'on sépare fort bien de la matière colorante rouge par l'alcool.

On peut éviter de faire tant de décoctions successives en traitant la racine par de l'eau chargée d'un peu de potasse, au lieu d'employer de l'eau pure. Cette eau alcaline épuise plus facilement toute la matière colorante ; du reste, on opère comme il est dit plus haut.

Pour faire de belles laques avec la garance, M. Mérimé a déjà observé qu'il fallait d'abord laver la garance à l'eau froide, et traiter ensuite cette racine par une dissolution d'alun à chaud : alors le carbonate de soude ou de potasse précipite de ces dissolutions une fort belle laque, qui est plus ou moins foncée en couleur, selon les proportions d'alun et de garance, et qui est beaucoup avivée par de nombreux lavages. Cependant les dernières portions précipitées sont toujours plus ternes que les premières ; car à mesure qu'on dépasse le point de saturation, la matière colorante fauve, qui se dissout bien dans l'eau acidulée, est entraînée

par l'alumine; ce qui n'a pas lieu dans le commencement de la saturation, où la matière rouge seule tend à se précipiter.

MATIÈRE AMÈRE. — RÉSINE.

La saveur amère, quoique sucrée, de la garance et son odeur aromatique m'ont engagé à rechercher la substance qui lui donne ces propriétés. On traita une certaine quantité de cette racine (comme si on voulait en extraire de la quinine) par de l'eau bouillante chargée d'un peu d'acide sulfurique. On concentra la décoction, et l'on y versa du lait de chaux jusqu'à parfaite saturation. On filtra, et après avoir desséché le produit sur le filtre, au bain-marie, on le traita par l'alcool bouillant. La solution alcoolique fut évaporée en extrait, et l'on reprit cet extrait par l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Une grande partie de l'extrait s'est dissoute, et à l'instant même il se manifesta une odeur très-forte, analogue à celle de la jusquiame, due à une matière noire de nature résineuse qui se précipita au fond du vase. La partie dissoute avait une saveur fort amère; on l'évapora en extrait, et elle resta sous cet état.

EXAMEN DES CENDRES.

Vingt grammes de racine de garance furent incinérés dans un creuset de platine. La combustion du charbon fut difficile à cause de la grande quantité de matières salines fusibles. L'on obtint 4^g49 de cendres.

Elles étaient blanches et entièrement fondues: elles donnèrent par l'analyse les résultats suivants:

Carbonate de potasse	0,448
Sulfate de potasse	0,032
Phosphate de potasse	0,037
Muriate de potasse	0,703
Carbonate de chaux	0,467
Phosphate de chaux	0,082
Silice	0,020
Perte	0,034
	<hr/>
	4,490

D'après mon analyse, les principes constituants de la garance sont les suivants :

Matière colorante rouge,
Matière colorante fauve,
Ligneux,
Acide végétal,
Matière mucilagineuse,
Matière végéto-animale,
Gomme,
Sucre,
Matière amère,
Résine odorante,
Matières salines des cendres.

Cette analyse de la garance devait me conduire naturellement à faire quelques essais sur la teinture ; mais persuadé que de pareils essais ne peuvent avoir de résultats satisfaisants que dans les ateliers de teinture, je laisse aux personnes qui sont à même de s'occuper de la pratique de cet art, le soin de tirer de mes expériences les conclusions convenables.

NOTE

SUR

UNE ESPÈCE DE QUINQUINA PROPRE A LA TEINTURE.

1826.

(Annales de Chimie et de Physique, XXXIV, 198).

Il y a quelque temps, M. Vitalis, ancien professeur de chimie technologique, à Rouen, me remit, pour l'examiner, un échantillon d'une écorce rouge qu'il avait reçu d'un officier de marine, comme un produit répandu dans le commerce des Colombiens avec les Anglais. Curieux de connaître la nature et l'usage de cette écorce, je la soumis à quelques expériences.

Elle a une épaisseur d'environ 3 à 4 millimètres, sa couleur est d'un jaune brun à la partie extérieure, et d'un rouge fauve en approchant de l'aubier, sa saveur est très-amère et présente tous les caractères d'un véritable quinquina, car j'en ai retiré une assez grande quantité de sulfate de quinine bien cristallisé.

Après avoir réduit cette écorce en poudre, on la fit bouillir avec de l'eau, et l'on obtint une décoction d'un jaune fauve; pour enlever toute la partie soluble on décanta la première liqueur et on fit bouillir l'écorce avec une nouvelle quantité d'eau; la décoction nouvelle était encore fort colorée; on la réunit à la précédente. On fit concentrer ces liqueurs, et par le refroidissement il s'en précipita une poudre d'un rouge pourpre et d'une apparence cristalline; et la liqueur surnageante conserva toujours sa couleur fauve. En

chauffant de nouveau cette liqueur, la poudre rouge disparut, et dans cet état l'on plonge dans la dissolution un écheveau de laine qui avait reçu à chaud un mordant d'alumine, par l'acétate d'alumine des fabricants de toiles peintes. En agitant cette laine dans le bain, elle prit peu à peu une couleur rouge d'une nuance assez foncée, mais un peu fauve. Après avoir teint de cette manière de la laine, j'essayai d'opérer la même teinture sur de la soie, et j'ai réussi à y fixer une fort belle couleur, tandis que le coton a refusé absolument de se charger de cette matière colorante. Pour obtenir la teinture de la soie j'ai employé le même mordant que pour la laine, et j'ai porté la température du bain de teinture, vers la fin de l'opération, jusqu'au bouillon, sans trop prolonger cette ébullition de peur d'altérer le brillant de la soie. Le sel d'étain donné comme mordant à la laine, m'a fourni à la teinture une couleur orangée assez belle, mais peu foncée.

La teinture produite par cette écorce de quinquina est d'un rouge brun; mais en faisant bouillir la laine ou la soie teinte dans une eau de savon faible, la couleur rouge s'éclaircit considérablement et prend beaucoup de vivacité. Cette teinture n'est nullement altérée par les acides même les plus énergiques; elle résiste pendant longtemps à de l'acide sulfurique à 30 degrés de l'aréomètre de Beaumé. Les alcalis, au contraire, lorsqu'ils sont très-concentrés, redissolvent la matière colorante et la détruisent au point qu'elle ne peut plus être reproduite par l'action des acides. Cependant le lessivage ordinaire et les bains même très-concentrés de savon ne font qu'ajouter à son éclat et la débarrasser de la nuance fauve.

Ayant observé que l'écorce conservait encore une grande quantité de matière colorante après avoir cherché à l'épuiser par deux décoctions successives, ce qui prouve son peu de solubilité, j'employai pour faire mes teintures le procédé usité dans les teintures de garance, où les mêmes circonstances se présentent; je laissai la matière tinctoriale en poudre dans le bain de teinture, et j'obtins de cette manière des résultats plus satisfaisants. Je pus teindre une grande quantité de laine avec fort peu

d'écorce ; à mesure que la matière colorante se fixait sur la laine , il s'en dissolvait une nouvelle quantité.

Après avoir épuisé autant que possible mon bain de teinture de toute la matière colorante , il me resta une liqueur d'un jaune fruve et d'une saveur très-amère ; en la traitant par le procédé usité , j'en ai extrait de la quinine à l'état de sulfate.

Jusqu'ici je n'ai pas pu me procurer de renseignements satisfaisants sur la nature de cette écorce et sur ses usages ; je crois cependant utile de signaler l'existence et les propriétés d'un corps qui peut devenir une acquisition avantageuse pour la teinture de la soie en rouge , teinture qui , par nos procédés habituels , est si imparfaite sous le rapport de la solidité. Quant à la teinture de la laine , le prix que peut avoir cette écorce de quinquina ne permettrait peut-être pas de l'employer à cet usage ; cependant rien n'empêcherait , après la teinture , d'extraire du bain restant , la quinine qui donne au quinquina son prix et ses propriétés médicinales.

NOTE
SUR LE PHYTOLOCA.

1826.

(Société des Sciences de Lille, V. 148).

J'ai fait quelques tentatives pour appliquer sur les fils ou tissus, la belle couleur pourpre des baies du phytolaca.

Voici en peu de mots les résultats que j'ai obtenus :

Le suc pourpre des baies du phytolaca éprouve, par les réactifs, les modifications suivantes :

Les acides, même concentrés, ne font qu'aviver davantage sa couleur pourpre, et ne lui font éprouver aucune altération par un contact prolongé.

Les alcalis faibles font virer sa couleur au violet, et les alcalis caustiques et concentrés la détruisent entièrement en quelques heures.

Le sulfate de protoxide de fer en contact avec le suc de phytolaca lui donne une belle nuance violette ; mais la décoloration a lieu par un contact prolongé, probablement parce qu'en se peroxydant le fer absorbe de l'oxygène à la matière colorante, et détruit ainsi l'harmonie de ses principes constituants.

Le chlore agit sur cette couleur comme sur toutes les autres couleurs végétales.

Tant que j'ai cherché à fixer la couleur du phytolaca sur le lin, le coton ou la laine, mes efforts ont été inutiles ; ces corps ont

totallement refusé de s'en charger, quel que soit le mordant employé. J'ai été un peu plus heureux pour la soie.

Le mordant d'alun m'a fourni à la teinture une couleur hortensia assez agréable, et préparée par le permuriate d'étain, la soie s'est teinte en un lilas foncé.

Ces deux nuances, très-faciles à obtenir, résistent fort bien aux réactifs chimiques, et sous ce rapport peuvent être considérées comme des couleurs fort solides et convenables pour la teinture des soies; mais dans la teinture de ces couleurs il faut éviter avec soin de porter le bain à l'ébullition; car, par cette température élevée, la couleur du phytolaca brunit et s'altère. Je n'ai pas encore pu éprouver ces couleurs par l'action directe et prolongée des rayons solaires; mais je crains que cette influence ne soit, comme c'est l'ordinaire, analogue à celle d'une température élevée, et dès-lors le phytolaca serait à rejeter totalement du nombre des matières tinctoriales (1).

J'ai cru à propos de vous communiquer ce peu d'observations: ce sont des faits qui, connus, peuvent épargner la perte d'un temps employé à d'ultérieures recherches sur cette matière. D'ailleurs, la connaissance des résultats infructueux forme aussi partie d'une étude approfondie.

(1) J'ai pu me convaincre depuis que ces craintes n'étaient que trop fondées, l'action prolongée de la lumière faisant éprouver à ces couleurs une altération sensible.

MÉMOIRE
SUR LES
PRINCIPES COLORANTS DE LA GARANCE.

1827.

(Société des Sciences de Lille, V. 127.)

Un grand nombre de travaux ont déjà été consacrés à l'étude de la matière colorante de la garance ; je fis, en 1823, au laboratoire de M. Vauquelin, une suite d'expériences sur cette racine, et mes résultats ont été vérifiés depuis par MM. Robiquet et Colin, qui, le 22 août 1826, firent lecture à la société philomatique d'un mémoire consignant leurs nouvelles observations.

J'avais remarqué que la matière colorante de la garance, peu soluble dans l'eau, était entièrement séparée de sa dissolution dans ce liquide, au moyen d'une faible addition d'acide sulfurique ; que le précipité orange qui avait lieu, contenant cette matière colorante, la cédait à l'action de l'alcool et qu'il en résultait une dissolution de couleur orangée. Un peu d'acide sulfurique resté adhérent au précipité orange, se trouvait entraîné dans la dissolution alcoolique, et dans le but de l'en séparer, je proposai de mettre cette dissolution alcoolique en contact avec un peu de bicarbonate de potasse pulvérisé ; l'action du bicarbonate de potasse ayant fait virer la dissolution à une belle couleur rouge, je pensais avoir obtenu la matière colorante pure, et, ce qui m'affermis dans cette opinion, c'est que, par une évaporation convenable de mes

dissolutions alcooliques, il se formait à la surface du liquide un produit ayant l'aspect cristallisé.

MM. Robiquet et Colin, en répétant mes expériences, ont trouvé que le produit que j'ai obtenu retenait une certaine quantité de carbonate de potasse, et qu'il devait à cet excès d'alcali sa nuance rouge. Je me suis depuis convaincu de mon erreur; elle est résultée de l'opinion que j'avais, et qui est généralement admise, que le bicarbonate de potasse est entièrement insoluble dans l'alcool concentré. Si l'alcool retient un peu de potasse, en cette circonstance, c'est probablement en faveur d'une matière grasse particulière que renferme la garance. MM. Robiquet et Colin donnent un procédé de préparer la matière colorante de la garance, qui présente des différences avec celui que j'avais imaginé d'abord. Ils remarquent aussi, dans cette substance, la propriété de cristalliser par sublimation, et proposent de l'appeler alizarine.

Telles étaient les données que les sciences avaient fournies aux manufacturiers, et l'on devait espérer de voir bientôt jaillir des applications utiles de ces principes préliminaires.

C'est dans cette vue que j'ai entrepris ce nouveau travail, dans lequel je me suis principalement proposé de séparer toute la matière colorante de la garance, et déterminer ainsi la quantité qu'en contient un poids donné de garance.

L'espoir de contribuer par mes observations à éclaircir des questions qui intéressent si puissamment un grand nombre d'arts industriels, me fit oublier, en cette circonstance, toutes les difficultés que devait présenter un pareil travail, difficultés qui ne sauraient être appréciées que par les personnes qui ont fait quelques tentatives dans le but de résoudre ces questions. Il me semblait d'abord qu'une matière pure ayant été obtenue par MM. Robiquet et Colin, il ne restait plus qu'à déterminer la quantité de cette matière que renferme un poids donné de garance, mais j'entrevis bientôt l'impossibilité de me servir du procédé de ces savants chimistes pour cet objet.

Dans mon analyse chimique de la garance, publiée en 1823, je

remarquais une couleur jaune très-soluble dans l'eau, en outre de la matière que MM. Robiquet et Colin ont appelée alizarine et qui jouit de peu de solubilité dans ce liquide.

Pour obtenir cette dernière matière, je proposai de procéder à un lavage préalable de la garance à l'eau froide pour séparer la plus grande partie de cette matière colorante que j'appelais fauve et sur laquelle je ne crus pas essentiel alors de faire beaucoup d'essais, la croyant inutile dans la teinture. MM. Robiquet et Colin observent dans leur mémoire, qui forme une vérification du mien, que la première eau de lavage contient déjà de la matière colorante, et ce lavage étant fait avec peu d'eau, ils ont obtenu une liqueur brune qui s'est prise en gelée après quelque temps de repos. C'est de cette gelée traitée successivement par l'alcool, l'acide sulfurique et l'éther, ou par l'éther seulement qu'ils ont retiré l'alizarine dans son état de pureté. Je fus étonné, en répétant ces expériences, du peu d'alizarine que je retirais des garances, et, dans le but d'épuiser la garance de toute la matière colorante, je procédai à un second lavage à l'eau; la liqueur fut encore colorée, mais plus faiblement, et n'ayant plus de viscosité comme au premier lavage, il ne se produisit plus de gelée, de sorte qu'il n'y eut plus moyen de retirer d'alizarine: la garance cependant ne s'était pas décolorée; elle avait acquis au contraire une couleur d'un rouge violacé assez foncé pour ne pas me laisser de doute sur l'existence d'une grande quantité de couleur dans ce produit. Je renonçai donc à trouver dans le procédé de MM. Robiquet et Colin les éléments nécessaires pour parvenir au but proposé, et, après plusieurs tentatives, j'abandonnai le lavage à l'eau; car il me semblait que, par l'intermédiaire de ce véhicule, une certaine quantité de couleur se fixait plus intimement sur la racine et la soumettait à une véritable teinture.

Je dus recourir à un dissolvant différent et je trouvai dans l'alcool toutes les propriétés requises pour enlever à la racine de garance toute la couleur qu'elle contient, sans que l'inconvénient dont je viens de parler se produise; en effet, jamais dans le cours

des lavages à l'alcool, la garance ne prend la couleur violacée qui se produit par l'eau, et, ce qui est à remarquer, à l'appui de mon assertion, c'est qu'il est extrêmement difficile d'épuiser de toute couleur la garance lavée préalablement à l'eau sur laquelle, par conséquent, il s'est fixé de la matière colorante, tandis que de la garance qui n'a pas subi l'action de cet agent se décolore avec la plus grande facilité.

DÉTERMINER LA QUANTITÉ D'ALIZARINE.

Je traite donc la garance par l'alcool à chaud; la dissolution que j'obtiens est tellement colorée qu'elle est d'un brun foncé, quoique de couleur orangée, lorsqu'elle est étendue. Par plusieurs lavages successifs à l'alcool, j'extrais de la garance toute la matière colorante, et il ne reste après ces lavages qu'une poudre grise qui, à la teinture, ne fournit pas la moindre trace de couleur. Il est toutefois nécessaire, pour parvenir à ce résultat, de procéder à un grand nombre de lavages. Bien certain d'avoir dans mon liquide tous les principes colorants, j'en fis un examen bien sérieux: ce liquide étendu d'eau devenait laiteux, l'action des alcalis faisait virer sa couleur au rouge violet et l'acide lui donnait une nuance orange plus vive.

Je concentrai ma liqueur alcoolique, et, pour ne pas perdre l'alcool employé, je le recueillis par voie de distillation; après avoir chassé la totalité de l'alcool, je versai dans mon liquide, devenu visqueux, une petite quantité d'acide sulfurique et je l'étendis d'eau; par ces additions il se produisit un dépôt insoluble orangé extrêmement abondant, dans lequel je dus naturellement rechercher la présence de l'alizarine, ayant déjà remarqué la précipitation de ce principe colorant, de ses dissolutions par l'action d'un acide.

La liqueur acide qui surnageait le précipité était d'un jaune citron, et je m'assurai par des essais multipliés qu'elle ne contenait plus une quantité notable d'alizarine. Certain d'avoir séparé

par cette précipitation toute l'alizarine renfermée dans la garance, je lavai ce dépôt orange par décantation et à plusieurs reprises jusqu'à ce que les réactifs ne me donnèrent plus d'indices de la présence de l'acide sulfurique dans les eaux de lavage. Ces eaux de lavage devenaient entièrement incolores et n'entraînaient pas sensiblement d'alizarine, ce corps jouissant d'une presque entière insolubilité dans l'eau froide. Mon précipité orange bien lavé fut recueilli sur un filtre, et traité par l'éther qui le dissolvit presque entièrement, la dissolution étherée laissa déposer par évaporation des cristaux d'alizarine bien caractérisés; en soumettant ce précipité orange convenablement desséché à la distillation sèche, l'alizarine se sublime et cristallise contre les parois intérieures de la cornue ou du tube, en belles et longues aiguilles brillantes d'un jaune doré.

Une circonstance rend cette dernière opération assez délicate : la garance renferme une grande quantité d'une matière poisseuse acide qui, étant insoluble ou peu soluble dans l'acide sulfurique faible, reste mêlée à l'alizarine et se décompose pendant que l'alizarine se sublime lors de la distillation. Il est à craindre que la décomposition de cette matière grasse n'entraîne aussi la décomposition d'une partie de l'alizarine. Il serait facile d'éviter la présence de cette matière dans le précipité orangé, en laissant un peu d'alcool dans l'extrait avant de le délayer dans l'eau acidulée; mais cet alcool, en facilitant la solubilité de la matière grasse, augmenterait aussi celle de l'alizarine, et ne permettrait pas, en conséquence, de l'obtenir en totalité. Cette matière grasse semble bien intimement combinée à l'alizarine, car quelque tentative que j'aie faite pour l'isoler de la matière colorante rouge, sa dissolution acquérait toujours, par l'action des alcalis, une couleur rouge vineuse que je crois due à une portion d'alizarine entraînée, mais qui cependant pourrait aussi appartenir à cette substance elle-même. En traitant par des lavages à l'alcool ou à l'éther un mélange d'alizarine et de cette matière grasse, les premières portions d'alcool ou d'éther se chargent de la plus grande partie de la matière grasse, et l'évaporation spontanée de ces liqueurs, au lieu de

donner des cristaux d'alizarine bien nets, ne donne qu'une espèce de végétation de couleur brune, grasse au toucher et acquérant une couleur vineuse par l'action des alcalis : les parties qui ont subi un ou deux premiers lavages donnent ensuite des cristaux brillants et se subliment presque entièrement par la chaleur.

D'après ces considérations l'on voit que, pour déterminer bien exactement la quantité d'alizarine, il faudrait pouvoir éviter les inconvénients signalés ; mais comme il est difficile de s'y soustraire entièrement, je crois plus convenable de laisser un peu d'alcool dans l'extrait et de perdre ainsi un peu d'alizarine, que de recueillir ce produit mêlé d'une grande quantité de matière grasse.

S'il s'agissait de préparer l'alizarine sans avoir égard aux quantités qu'en renferme une garance donnée, il serait à mon avis convenable de laver d'abord la garance à grande eau pour séparer les parties très-solubles, et de traiter ensuite la garance lavée et séchée par l'alcool, ainsi qu'il est dit précédemment. Il est vrai que par ce procédé l'on perd un peu d'alizarine, mais la quantité n'en est pas considérable, et le lavage du précipité orangé résultant de l'action de l'acide sulfurique faible sur l'extrait alcoolique deviendrait beaucoup plus facile, la plus grande quantité de la partie jaune que renferme la garance ayant été séparée d'abord par le lavage à l'eau.

L'on voit, d'après ce qui précède, que par le procédé de MM. Robiquet et Colin, l'on ne saurait extraire de la garance qu'une petite quantité d'alizarine, puisque pour préparer l'alizarine en grand je néglige ces quantités. Le premier lavage aqueux de la garance semble toutefois entraîner une plus grande quantité d'alizarine que les lavages subséquents, probablement parce que cette matière tinctoriale se dissout en faveur du liquide visqueux, ainsi, que l'observent MM. Robiquet et Colin ; peut-être aussi s'y trouve-t-elle à l'état d'une division extrême, ce qui expliquerait la coagulation qui a lieu dans les premières eaux de lavage. Je reproduis facilement la même coagulation en délayant dans une petite quantité d'eau l'extrait alcoolique de garance ; la liqueur, d'abord trouble,

se prend au bout de quelques heures en une masse tremblante, ayant la consistance d'une gelée de groseille.

Examinons maintenant les propriétés de l'alizarine, en rappelant celles que MM. Robiquet et Colin ont déjà consignées ;

PROPRIÉTÉS DE L'ALIZARINE.

La couleur de l'alizarine est d'un jaune doré ressemblant assez à la couleur de la gomme gutte ; elle cristallise facilement en paillettes par évaporation de sa dissolution éthérée ; elle cristallise en belles aiguilles brillantes par la distillation sèche ; à froid elle jouit d'une presque entière insolubilité dans l'eau ; à chaud il ne s'en dissout pas beaucoup, et ses dissolutions aqueuses ont une nuance rosée. Sa dissolution dans l'éther est très-facile ; sa solubilité dans l'alcool est assez grande, moindre cependant que dans l'éther. L'action de l'eau sur la dissolution alcoolique concentrée, en sépare la plus grande partie de l'alizarine ; cette séparation est plus prompte encore par le secours d'un acide ; l'alcali au contraire facilite sa dissolution et lui donne une belle nuance bleue violacée. L'essence de térébenthine la dissout aussi parfaitement bien.

Tous ces caractères rapprochent cette substance de la nature des matières résineuses. A raison de sa presque insolubilité dans l'eau, cette substance n'a pas de saveur bien marquée et son odeur faible ne présente aucun caractère tranchant.

Après avoir séparé le principe colorant purifié de la garance, je voulus aussi essayer quels résultats il me donnerait à la teinture.

J'obtins de fort beaux violets, mais la couleur rouge que me fournit l'alizarine employée comme matière tinctoriale, affectant toujours une nuance bleuâtre après l'avivage, et ayant fait des efforts inutiles pour obtenir sur le coton la belle couleur écarlate dite rouge d'Andrinople, je dus rechercher si la garance ne renfermait pas un autre agent qui pût modifier la couleur fournie par l'alizarine ; je reviens à l'opinion que j'ai émise dans mon premier travail sur la garance, qu'il existait dans cette racine un second principe colorant que j'appelai fauve : je négligeai alors d'étudier

cette matière, la croyant entièrement inutile dans la teinture. Dans le désir de recueillir sur sa nature et ses propriétés quelques données, je soumis à différents essais la liqueur jaune acide provenant du lavage de l'extrait alcoolique, et dans laquelle je devais naturellement la rechercher.

L'action de l'ammoniaque donnait à cette liqueur une couleur aurore : j'y versai de l'acétate de plomb, ce qui développait un précipité abondant de sulfate de plomb, que je séparai par le filtre. La liqueur filtrée était d'un jaune orangé pur, et à mon grand étonnement je vis qu'une addition d'ammoniaque précipitait de cette dissolution une belle laque rose ; je m'aperçus que cette laque était bien formée par cette couleur que j'appelais jaune ou fauve, en combinaison avec l'oxyde de plomb ; car cette laque lavée à grande eau, légèrement ammoniacale, étant traitée de nouveau par l'acide sulfurique faible, la couleur se reproduisait dans son premier état, c'est-à-dire, redevenait d'un jaune de citron. Je n'ajoutai que la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour convertir l'oxyde de plomb en sulfate, et isoler par conséquent le principe colorant. Ma liqueur, légèrement acide et d'un très-beau jaune de soufre, fut saturée par un peu de carbonate de potasse, et la dissolution colorée prit une belle nuance d'un orangé couleur de feu. J'évaporai la liqueur jusqu'à siccité, et pendant cette évaporation je remarquai les faits suivants :

La liqueur orange exposée à la chaleur fonce considérablement en couleur et contre les parois de la capsule il se dépose des couches de la matière desséchée, affectant une très-belle couleur rose qui disparaît par la redissolution. Le produit obtenu à l'état d'extrait convenablement desséché, fut traité par l'alcool bouillant qui se chargea d'une couleur jaune un peu orangée, et qui entraîna toute la matière colorante pure, ne laissant dans la capsule que des parties insolubles d'une couleur brune. Ma liqueur alcoolique fut évaporée à l'air, et me fournit un extrait visqueux que je considère comme la matière colorante jaune dans son état d'isolement.

XANTHINE.

Quoique mon opinion sur cette matière ne soit pas encore bien arrêtée, pour éviter de longues périphrases, j'appellerai, dans la suite de ce mémoire, cette matière colorante jaune XANTHINE, de ξανθος, jaune, brillant, couleur de feu, ce nom désignant bien les différentes nuances qu'elle prend sous l'influence des agents chimiques.

Avant d'étudier les propriétés de cette substance, je vais décrire le moyen de la préparer, auquel, après quelques essais, j'ai donné la préférence sur celui que je viens de consigner.

PRÉPARATION DE LA XANTHINE.

Après avoir préparé une dissolution alcoolique des principes solubles de la garance, l'avoir évaporée jusqu'à entière siccité, je traite l'extrait sirupeux obtenu par de l'eau froide, qui dissout la xanthine, et laisse dans un état d'insolubilité l'alizarine et une grande partie de la matière grasse. Je filtre la liqueur jaune suffisamment étendue d'eau, et y verse un excès d'acétate de plomb. Par cette addition, il se développe aussitôt une précipitation très-abondante d'une combinaison d'oxyde de plomb avec la matière grasse et l'alizarine qui ont pu être dissous. Ce précipité étant séparé par le filtre, dans le liquide qui a une couleur orange, je verse de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il y en ait un petit excès sensible au papier réactif. Par cette addition, il se développe un précipité extrêmement abondant d'oxyde de plomb, entraînant avec lui toute la xanthine, et si exactement, que le liquide surnageant est entièrement décoloré. Ce précipité est d'une couleur rose ou rouge d'autant plus foncée que l'on a ajouté une plus faible quantité d'acétate de plomb en excès, et que par conséquent la fécule colorante se trouve répartie sur une moindre quantité d'oxyde de plomb; je le lave à l'eau distillée par décantation; mais à mesure que l'excès d'alcali disparaît, j'ajoute aux eaux de lavage, avant leur emploi, quelques gouttes d'eau de baryte, et je préviens

parfaitement de cette manière la redissolution de la matière colorante qui s'effectuerait un peu sans cette précaution. Il reste bien des traces de baryte après le lavage, mais cette baryte doit en être séparée par l'action de l'acide sulfurique que je fais réagir, comme dans le procédé déjà décrit, sur le précipité rose. Par l'addition d'un petit excès d'acide sulfurique, la couleur rose se détruit, il se dépose du sulfate de plomb, et la liqueur jaune surnageante, qui est légèrement acide, doit être saturée par l'eau de baryte. Par cette saturation, la liqueur, de jaune qu'elle était, prend une couleur aurore très-riche, et il se forme un léger dépôt de sulfate de baryte. La saturation complète de l'acide ayant eu lieu par la baryte, sans qu'il soit nécessaire de filtrer, j'évapore à siccité la liqueur orange, et je traite l'extrait obtenu par de l'alcool bouillant. L'alcool ne dissout que la xanthine, laissant dans un état d'insolubilité une matière étrangère de couleur brune, le sulfate de baryte, et même un peu de baryte qu'on a pu mettre en excès. La dissolution alcoolique d'une belle couleur jaune orangée, parfaitement neutre et dépouillée de tous corps étrangers, étant évaporée, fournit la xanthine dans l'état de pureté, sous la forme d'un extrait orange.

Voici quelles sont les propriétés les plus saillantes de cette matière particulière :

PROPRIÉTÉS DE LA XANTHINE.

Elle est très-soluble dans l'eau, sa dissolution a une saveur sucrée, laissant dans la bouche une amertume fort désagréable; elle est soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther; les alcalis font virer à l'orange rougeâtre sa dissolution, et les acides la font virer au jaune citron. L'acétate de plomb ne précipite pas la xanthine de ses dissolutions, ni le sous-acétate, ni aucun des sels métalliques que j'ai essayés; mais elle est entraînée et forme des laques rouges ou roses d'un grand éclat, avec différents oxydes métalliques que l'on précipite de sa dissolution mêlée au sel métallique. La xanthine pure appliquée sur du coton mordancé lui communique une couleur orange fort brillante, et l'on n'y remarque

aucun œil bleuâtre ; cette nuance forme une opposition tranchée avec celle fournie par l'alizarine, qui est toujours bleuâtre ; aussi la xanthine, dans la teinture, semble-t-elle jouer un rôle des plus essentiels. Quoique directement la xanthine ne fournisse qu'une couleur orange au coton, il est possible que, par l'effet des avivages, cette couleur se transforme en rouge ou rose, car nous avons vu que sa dissolution pouvait donner des laques roses ou rouges, et qu'une haute température influait sur l'intensité de ses nuances.

Il est même possible qu'en combinaison avec l'alizarine, la xanthine éprouve dans sa fixation des modifications particulières, car du concours des couleurs violettes et oranges qu'affectent isolément les deux principes colorants par l'influence des alealis, il devrait résulter une nuance sombre, les trois couleurs primitives se trouvant réunies, tandis qu'il est peu de couleurs aussi vives que celle du rouge d'Andrinople.

La quantité de xanthine varie dans les différentes garances ; celles de Hollande, de Provence, et surtout celles d'Alsace, en contiennent plus que les garances de Chypre, de Smyrne, de Barbarie ; c'est de la proportion de ces deux matières colorantes dans les garances, que résulte le plus ou moins d'aptitude de ces garances pour *telle teinture, ou telle autre*.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES TEINTURES DE GARANCE, ET PRINCIPALEMENT SUR LES APPRÊTS HUILEUX.

Dans le cours de ces expériences sur les principes colorants de la garance, je n'ai jamais perdu de vue le but principal de mes essais ; j'ai comparé ces résultats de laboratoire avec ceux que me donnent journellement les garances dans l'emploi que j'en fais en fabrique. Je persiste dans l'opinion que les deux principes colorants concourent à la formation des belles nuances que nous fournit la garance. Dans les rouges pleins d'un ton orangé, la xanthine semble jouer un rôle des plus importants. Quant aux violets, il semble que l'alizarine presque seule concourt à leur formation, et

que la xanthine est inutile, quelquefois même nuisible à la pureté de la couleur. Qu'on admette ou non l'influence de la xanthine dans la teinture, il est toujours constant que les principes colorants de la garance dans leur état d'isolement sont jaunes, et qu'ils ne deviennent rouges que par leur combinaison avec le mordant d'alamine, et violets avec le mordant de fer. C'est ce qui résulte bien évidemment de l'expérience suivante : j'imaginai de faire bouillir du coton teint en rouge d'Andrinople, et parfaitement avivé, dans de l'éther sulfurique, et je ne fus pas peu surpris de voir le coton fléchir de nuance et pâlir; tandis que l'éther se colorait, non pas en rouge, mais en jaune orangé; examinant cette liqueur étherée, j'y découvris la présence de l'alizarine réunie à la xanthine. La même expérience faite sur du coton teint en violet me fournit de même une liqueur orange, renfermant presque l'alizarine seule, et le coton dépouillé de sa couleur resta avec son mordant ferrugineux. Je fis les mêmes expériences sur du coton teint sans avoir été préparé aux bains huileux, et le résultat fut le même, seulement l'éther se chargea moins facilement de couleur, parce qu'il n'y avait plus de matières huileuses en combinaison avec la couleur, lesquelles, dans le premier cas, en se dissolvant dans l'éther entraînaient avec elles la solution de la matière colorante. Il n'est donc plus de doute; les matières colorantes de la garance orange, toutes deux dans leur état d'isolement, prennent différentes couleurs plus ou moins vives en se combinant à différents oxydes métalliques. Nous avons dit que la couleur violette ne semblait pas réclamer pour sa formation toute la quantité de xanthine que ne se fixe dans le rouge : lors donc qu'avec un bain de garance nous teignons en violet, nous obtenons d'abord des violets plus ou moins fauves, selon que la garance employée présente dans sa composition plus ou moins de xanthine. Pour donner ensuite à ce violet sa couleur vive et pure, nous devons chercher à séparer la xanthine qui s'est fixée. Quel moyen employer? j'éprouve ici une grande satisfaction à expliquer l'action des bains acidulés que j'emploie depuis longtemps pour aviver les violets. Qu'arrive-t-il

lorsque je fais bouillir du coton teint en violet dans une eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique? la xanthine se dissout, tandis que l'alizarine reste, et si par l'action momentanée de l'acide sa couleur est virée au fauve, la couleur violette reparait avec plus de vivacité par un bain de savon subséquent. Des résultats analogues sont obtenus pour les teintures roses; car pour les dépouiller de la nuance orange qu'ils contractent à la teinture, l'on est dans l'usage de les passer dans un bain bouillant de crème de tartre, ou dans de l'acide sulfurique faible, lorsqu'on agit sur des cotons huilés. La connaissance de cette action réciproque qu'exercent dans la teinture les deux parties colorantes, et les notions acquises sur leurs propriétés particulières, m'ont suggéré l'idée de tenter en grand l'essai suivant: persuadé qu'une grande quantité de xanthine nuit dans la teinture des violets, j'essayai d'enlever à la garance une grande partie de sa xanthine et j'y parvins par plusieurs lavages à l'eau froide, en opérant sur la garance comme on opère sur le safran. J'eus toutefois l'attention de faire servir mes eaux de lavage jaunes pour la teinture du rouge ordinaire: la garance, ainsi lavée à plusieurs reprises, avait acquis une nuance violacée et ne contenait plus qu'une petite quantité de xanthine; je la fis servir à la teinture des violets, et j'obtins sans avivage une couleur des plus vives, infiniment plus agréable que celle que me fournissait la même garance non lavée. Les différences dans les résultats obtenus des garances lavées ou non lavées sont assez marquées pour que je ne désespère pas de voir un jour ce procédé généralement adopté pour les couleurs délicates, les lilas, les violets et peut-être les roses. Ce sera aussi un moyen de se passer au besoin des alizaries de Smyrne et de Chypre, dont la qualité est de contenir moins de xanthine, qualité que nous pourrions faire acquérir à nos garances de Provence en donnant un lavage préalable, et affectant toutefois les eaux de lavage à la teinture en rouge, pour ne pas éprouver de perte.

La connaissance acquise des propriétés des matières colorantes de la garance, pourra aussi nous être de quelque secours

dans l'analyse d'un grand nombre d'opérations que le teinturier exécute machinalement, parce qu'il en a reconnu l'efficacité. Quoique je m'écarte un peu du principal sujet de ce mémoire, je vais passer en revue les différentes opérations que comprend la teinture de garance.

MORDANTS.

Les matières colorantes de la garance ont une forte tendance à se combiner avec un grand nombre de corps et à leur communiquer diverses nuances. Sans l'application d'aucun mordant un tissu trempé dans un bain de garance se colore en un rouge violacé; la racine elle-même acquiert par l'intermédiaire de l'eau une autre couleur, en vertu de la fixation d'une certaine quantité de sa matière colorante. Cette attraction est grande, surtout pour quelques oxydes métalliques, l'alumine, l'oxyde de fer. De l'alun en gelée qu'on fait bouillir avec les principes colorants de la garance, prend une couleur rouge: cette couleur se porte sur le tissu lorsqu'on l'a imprégné d'un mordant alumineux: la laque violette se fixe sur le tissu lorsqu'il a reçu un mordant de fer.

ALUN.

Un fait qui est notoire dans la teinture par la garance, c'est que si le mordant appliqué est acide ou n'est pas convenablement saturé, les couleurs obtenues sont pâles, les rouges sont bleuâtres, et la raison en est facile à trouver: ne vient-elle pas de ce que la xanthine ne se fixe pas facilement lorsqu'il existe une petite quantité d'acide dans le bain, et de ce que l'alizarine acquiert plus d'insolubilité par l'effet de cet acide. Aussi, s'agit-il d'avoir un rouge plein, nous donnerons un mordant d'alun saturé; le rouge doit-il être clair et bleuâtre, nous laisserons son acidité à l'alun. De là je conclus que l'on a tort toutes les fois que pour obtenir des roses bleuâtres l'on sature le mordant, car en lui laissant un peu d'acidité, l'on

préviendrait plus spécialement la fixation de la xanthine. De ce qu'il est nécessaire pour obtenir des couleurs bien nourries de dépouiller le mordant de tout l'acide qu'il retient, je déduis une explication probable de la manière d'agir des bains de craie ou de bouze de vache que l'on donne assez habituellement aux tissus mordancés par l'acétate d'alumine, avant de les soumettre à la teinture ; j'ai employé, même avec avantage pour la teinture, des écheveaux de coton des bains de soude après l'alunage, afin d'éviter l'excès d'acide. Dans la teinture des cotons en fil et surtout celle en rouge d'Andrinople, l'on est dans l'usage de donner avant l'application du mordant d'alun un bain chaud de noix de galle ; quel est le but de cette noix de galle ? Sert-elle de mordant ? Je ne le pense pas ; la noix de galle, à mon avis, a pour but de former avec l'alumine une combinaison insoluble dans l'eau qui se fixe sur le coton et permet plus facilement d'enlever par le lavage de l'acide devenu libre parce qu'il n'est plus retenu à l'état salin.

NOIX DE GALLE.

La noix de galle est tellement indispensable dans la teinture en rouge d'Andrinople foncé, que même les roses sont pâles et violacées si le mordant d'alun n'a pas été fixé par le bain astringent.

La noix de galle, dont le but est de faciliter la fixation sur les tissus d'une plus grande quantité d'alumine, devient à peu près superflue lorsque nous remplaçons l'alun par l'acétate d'alumine qui cède plus facilement sa base au tissu.

Dans les imprimeries d'indiennes l'on est dans l'usage de passer les toiles imprimées en mordant d'acétate d'alumine, dans de l'eau tiède où l'on a délayé de la bouze de vache. Je pense que cette bouze de vache renferme quelque principe astringent, et qu'elle fixe le mordant de la même façon que la noix de galle.

APPRÊTS HUILEUX.

Les apprêts huileux dans la teinture en rouge d'Andrinople ont pour but non-seulement de servir de mordant pour la couleur de la garance, mais surtout de donner à la couleur rouge du coton la propriété de résister aux agents chimiques, dont l'action s'exerce pendant les avivages et les rosages. Je dis que l'apprêt huileux agit comme un véritable mordant; en effet, du coton huilé sans préparation d'alun ni de noix de galle, fournit à la teinture une couleur rouge assez foncée, solide, mais sans éclat. L'apprêt huileux agit aussi par la grande tendance qu'il donne au coton à se combiner avec les oxydes qui servent de mordant. Je citerai à l'appui, que du coton huilé, trempé dans une terrine renfermant une dissolution de sulfate de fer, absorbe en un instant le fer, et avec une telle avidité, que les parties qui ont d'abord touché le bain sont les plus colorées: de là viennent souvent des taches dans la teinture. En trempant dans cette terrine, de la même manière, du coton non huilé, le même effet n'a pas lieu à beaucoup près.

L'affinité de l'huile pour l'oxyde de fer est telle, que je fis un jour l'essai d'agiter du coton huilé dans de l'eau contenant si peu de fer, que le prussiate de potasse le rendait à peine sensible; le coton soutira le fer à ce degré de division et la teinture de ce coton présenta du lilas. Ce même coton acquérait, en le trempant dans une dissolution de prussiate de potasse légèrement acidulée, une couleur d'un bleu de ciel bien nourri, tandis que du coton non huilé, passé dans le même mordant, ne présenta aucun résultat, ni par la teinture de garance, ni par l'action du prussiate de potasse. Ces considérations me rappellent un fait qui m'étonna beaucoup et qui prouve que cette affinité pour les oxydes métalliques, doit exister non-seulement dans les corps gras, mais aussi dans les corps résineux. Dans une cuve en cuivre, renfermant de l'eau, on avait abandonné une branche de bois résineux; au bout de quelque temps, sans que la liqueur de la cuve présentât aux réactifs des

traces de sel de cuivre, les parties résineuse sextérieures de ce bois, s'étaient colorées en un beau vert, dû à l'oxyde de cuivre. Il faut donc qu'ici l'affinité de la résine pour le cuivre oxydé, ait été assez grande pour soutirer les parties métalliques de la liqueur à mesure de leur dissolution.

TEINTURE ET AVIVAGES.

Le garançage est encore dans la teinture une opération dont peut dépendre la qualité de la couleur ; nous voyons qu'il est utile de faire arriver graduellement le bain de teinture à la température élevée, et de donner à cette teinture toute la durée nécessaire pour que la matière colorante alizarine, peu soluble dans l'eau, puisse avoir le temps de se fixer peu à peu, la dissolution devant avoir lieu au fur et à mesure de la combinaison des parties dissoutes.

Mais pourquoi dans la teinture des cotons en rouge, emploie-t-on le plus souvent le sang de bœuf ? ce sang a-t-il pour but d'entraîner, en se coagulant, quelque partie nuisible, ou bien est-il destiné à tenir plus facilement en suspension l'alizarine insoluble, et de hâter ainsi sa dissolution ? Cette dernière opinion me semble la plus raisonnable, sachant qu'il est indispensable, pour maintenir toujours la garance en suspension, d'agiter le bain pendant toute la durée de la teinture, en y manœuvrant le coton. La teinture ne pourra pas présenter les résultats désirés, si la saturation du mordant n'a pas été convenable, c'est-à-dire, s'il prédomine de l'acide. Pour prévenir cet inconvénient, je prends souvent le parti de donner, d'abord un bain de teinture avec une très-faible proportion de garance ; le coton ne gagne dans ce bain qu'une couleur très-pâle ; mais, au deuxième bain, la couleur devient plus nourrie que si l'on avait réuni toute la garance dans un seul bain.

Un simple bouzage me semble pouvoir produire le même effet. Pendant la teinture, la température s'élève peu à peu jusqu'au bouillon ; arrivé au bouillon, la plus grande quantité de la garance doit être fixée ; mais l'action d'une vive ébullition développe mieux

la couleur et lui donne plus d'intensité. C'est surtout l'avivage qui découvre la couleur ; car, jusqu'alors, nous n'avions qu'une couleur plus ou moins orangée et peu foncée. Cet avivage donne aussi à la couleur plus de fixité ; c'est ce qui résulte bien évidemment d'un essai que j'ai fait dernièrement. Dans l'habitude de donner un bain acidulé aux violets et lilas, qui doivent avoir un œil bleuâtre, j'ai toujours grand soin de ne donner ce bain acidule qu'après un premier avivage au savon ; m'étant avisé de donner ce bain acidule avant l'action de ce bouillon de savon, je trouvai ma couleur entièrement détruite ; et cette même couleur, traitée comme je le fais habituellement, résista convenablement ; la même chose a lieu pour les bains acidulés des roses : avant l'avivage l'action de l'acide se fait sentir plus énergiquement. L'action des agents chimiques qui entrent dans le bain d'avivage, influe beaucoup sur les résultats, mais l'action de ces produits ne serait pas à beaucoup près la même, si la haute température ne leur servait pas d'auxiliaire.

Il sera d'autant plus facile de donner à du coton rouge une grande vivacité, que la matière colorante sera fixée plus intimement sur le coton et sera mieux garantie contre l'action des bains alcalins, pour ne plus craindre alors d'élever la température dans les avivages.

Je dois naturellement rappeler ici la grande utilité des bains huileux. Il ne me sera pas difficile de démontrer que l'huile agit ici puissamment, en arrêtant l'action des bains alcalins et acides : il me suffira de vous citer le fait suivant, dans lequel cette force conservatrice est fournie à la couleur par une autre matière, qui, comme l'huile, est difficilement atteinte par les acides et les alcalis. Après la teinture d'un échantillon de coton non huilé, et avant de le soumettre à aucun avivage, j'en imprégnai une partie d'une dissolution alcoolique de résine laque (gomme laque), et j'avivai le tout ensemble après avoir fait sécher. Je vis fléchir avec rapidité la couleur qui n'avait pas été garantie par le bain résineux, tandis que

celle qui avait reçu cette préparation persista longtemps sans perdre de son intensité, et acquit de la vivacité.

Je borne à ces différents raisonnements mes observations sur les teintures de garance ; il se peut que j'aie avancé quelque opinion hasardée, mais j'ajouterai pour ma justification que je n'ai nullement la prétention de créer des théories nouvelles ; qu'en consignant des idées suggérées par quelques loisirs accordés à la pratique de la teinture, je n'ai eu en vue que l'avancement d'un art qui peut contribuer puissamment à la prospérité de notre industrie,

La Société Industrielle de Mulhausen a décerné à l'auteur de ce mémoire une médaille d'encouragement.

NOTICE
SUR LES
MOYENS DE DÉTERMINER LA QUALITÉ ET LA VALEUR
DE LA GARANCE.

1827.

(Société des Sciences de Lille, V, 149).

Trouver un moyen prompt et facile de déterminer la valeur d'une garance comparativement à une autre, c'est le but que je me suis proposé dans ce petit supplément à mon travail sur les garances.

La garance cultivée dans différents climats présente, relativement à ses propriétés tinctoriales, des différences si considérables, qu'il n'est pas de genre de teinture où l'on puisse employer sans préjudice toute garance indistinctement. L'on n'emploie pas avec le même résultat des garances de Provence et des garances d'Alsace, des garances de Hollande et des Alizaries de Chypre. Ces différentes garances sont distinctes dans le commerce, et leur valeur cotée différemment, est dans un rapport assez constant.

Il existe, en outre, dans les garances de même espèce et tirées du même pays, plusieurs qualités qui peuvent encore présenter à l'emploi des différences bien variées. Ces différences dans les qualités proviennent du plus ou moins de réussite dans les récoltes, mais surtout de diverses méthodes de préparer cette racine pour son emploi dans la teinture. Aussi les garances portent-elles dans

le commerce plusieurs dénominations pour les distinguer les unes des autres, et le teinturier qui en fait usage les achète sur la foi d'une marque ou d'une qualification, faute d'avoir le moyen d'en examiner à priori la qualité. Ce n'est donc que par la non réussite de ses opérations qu'il acquiert une expérience bien coûteuse sur le produit qu'il a acheté, sans pour cela être à même d'éviter, à l'avenir, de pareils désagréments.

Un moyen prompt et facile de déterminer comparativement le pouvoir colorant des garances à une autre, serait pour la teinture une acquisition précieuse, et la recherche d'un procédé aussi utile est bien digne de fixer notre attention.

La solution de cette question présente bien des difficultés, et si je ne puis me glorifier de les avoir applanies, du moins j'aurai la satisfaction d'avoir dirigé mes efforts vers un but éminemment utile; je m'empresse donc de consigner mes observations sur cet objet.

La garance renferme une couleur jaune orangée à laquelle j'ai donné le nom de Xanthine ($\xi\alpha\nu\theta\omicron\varsigma$), et une autre couleur qui devient bleue par l'influence des alcalis, et que MM. Robiquet et Colin ont appelée Alizarine.

La quantité de ces deux principes colorants, que je crois également utiles dans la teinture, n'est pas dans le même rapport dans toutes les garances du même pays, et à plus forte raison dans les garances de climats différents. Dans la même racine, telle partie contient plus de matière orange que telle autre.

Ces garances étant livrées dans le commerce le plus souvent à l'état moulu, il est difficile de s'apercevoir d'abord si, dans la poudre de garance, il n'a pas été introduit par la fraude des matières étrangères.

Les caractères extérieurs doivent être écartés entièrement dans l'examen des garances en poudre, car le degré de coloration de ce produit dépend du degré d'humidité et des différentes préparations que l'on peut faire subir à cette matière, dans le but d'en foncer la couleur.

Un procédé de déterminer la valeur tinctoriale comparative de

plusieurs garances, doit non-seulement indiquer la richesse colorante, mais encore le rapport entre les quantités d'alizarine et de xanthine que renferment ces garances.

La coexistence de ces deux matières colorantes complique singulièrement la question. Ce n'est pas seulement l'intensité de la couleur qu'il s'agit de déterminer, c'est encore la nuance que cette garance devra fournir à la teinture. Un moyen sûr serait d'isoler les deux principes colorants, mais c'est là une opération longue et difficile, aussi ne peut-elle convenir, car, avant tout, il s'agit de trouver un procédé simple et facile.

Depuis que je m'occupe un peu de teinture, souvent, pour apprécier la valeur d'une garance, j'ai pris le parti de l'essayer par la teinture d'un petit écheveau de coton passé au mordant; et en proportionnant la quantité de garance à la quantité de coton en poids, j'étais parvenu à me créer un mode d'essai assez régulier. J'obtenais, avec différentes garances, des nuances variées d'après lesquelles je pouvais juger par comparaison. Malheureusement, ce procédé est un peu lent et présente cet inconvénient qu'il ne m'indique pas, en employant le mordant de rouge, quel résultat l'on doit obtenir pour les mordants ferrugineux; de sorte que souvent je me trouvais dans la nécessité de répéter mes essais comparatifs de teinture, avec du coton ayant reçu un mordant de fer. Je rencontrais quelquefois des garances qui, sans présenter des résultats bien favorables pour la teinture en rouge, donnaient de belles nuances de violet par le second moyen d'essai.

Les inconvénients que je vous signale m'ont engagé à porter mes vues sur un autre moyen, et, après plusieurs essais infructueux qu'il est inutile de relater ici, je me suis arrêté au procédé suivant, qui me semble remplir l'objet de la question: je pèse exactement un gramme de racine de garance convenablement divisée, je l'introduis ensuite dans une fiole ou un petit ballon, et je verse dessus un peu d'alcool que je fais bouillir un instant avec la garance; la liqueur prend une couleur fauve très-foncée, et après quelques minutes de repos, je décante et verse une nouvelle quan-

tité d'alcool sur la garance ; je fais bouillir ; je décante de nouveau , et ainsi de suite je produis quatre lavages successifs qui n'exigent que 30 à 40 grammes d'alcool , et qui dépouillent entièrement la garance de sa matière colorante. Je réunis toutes les liqueurs alcooliques dans une éprouvette ⁽¹⁾ graduée , et j'y ajoute autant d'eau qu'il en faut pour arriver à 100 degrés , c'est-à-dire le volume de 100 grammes d'eau distillée , la graduation présentant un gramme par degré. Je verse ensuite dans la liqueur jaune ou fauve quelques gouttes de dissolution de potasse ou d'ammoniaque , j'agite la liqueur , et d'après l'intensité de la couleur et la nuance plus ou moins bleue qui se produit , j'évalue la propriété colorante de la garance. D'après l'intensité je juge de la quantité de matière colorante , et d'après la nuance je juge de la proportion entre la quantité d'alizarine et de xanthine. Pour faire des essais comparatifs de différentes garances , il suffit d'avoir plusieurs tubes alizarimétriques , et d'opérer en même temps sur les différents échantillons de garance pour comparer les nuances obtenues.

S'il s'agissait seulement de juger de l'intensité des nuances , ce qui a lieu toutes les fois qu'on doit opérer sur différentes qualités de la même espèce de garance , je proposerais de prendre pour point de départ une qualité dont le prix soit connu , de lui faire marquer 100 degrés à l'alizarimètre pour servir de terme de comparaison , et de faire les autres essais comparatifs en ajoutant l'alcali avant d'arriver à 100 degrés , et ne mettant de l'eau que jusqu'à ce qu'on ait atteint le degré de coloration de l'alizaritype , d'en mettre jusqu'au-delà de 100 degrés , si la garance était plus riche en couleur. La valeur comparative sera de tant pour cent en plus ou en moins du prix de la garance servant de point de comparaison , que l'alizarimètre marquera plus de 100 degrés ou moins de 100 degrés.

Quant aux conclusions que l'on tirera de ces essais relativement

(1) Cette éprouvette graduée , que j'appelle alizarimètre , n'est autre chose qu'une cloche à pèse liqueur , présentant une échelle de graduation par millilitres ou grammes d'eau distillée.

à la qualité tinctoriale des garances essayées, rien de plus facile, car plus la garance contiendra d'alizarine, plus aussi elle conviendra pour la couleur violette.

L'on objectera peut-être que ce procédé d'essai exige, de la part de l'opérateur, un œil exercé à juger des nuances et de l'intensité des couleurs : je répondrai à cela que les personnes appelées à faire ces sortes d'essais seront le plus souvent des teinturiers, qui ne doivent pas éprouver de difficultés à cet égard.

Du reste les résultats sont tellement tranchés par mon procédé alizarimétrique, qu'il n'est pas même nécessaire d'avoir un œil bien exercé pour en juger. J'ai donné la préférence à ce moyen d'essai sur un grand nombre d'autres que j'ai tentés, parce que, seul, il m'a présenté la facilité et la promptitude dans l'exécution, caractères indispensables à un appareil d'essai qui doit servir à un fabricant.

ÉTUDES THÉORIQUES ET PRATIQUES
SUR LA
FIXATION DES COULEURS DANS LA TEINTURE.

1856.

(Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XLII, XLIII et XLIV)

PREMIERE PARTIE.

« Il est une opinion qui a été des plus accréditées parmi les chimistes qui les premiers se sont occupés de l'étude des phénomènes si compliqués de l'art de la teinture : c'est celle qui consiste à admettre que les matières azotées ont une aptitude plus grande à recevoir la teinture que les matières non azotées. On citait à l'appui de cette opinion la teinture plus facile de la soie et de la laine que celle du coton et du lin. Dans la teinture en rouge d'Andrinople, on a considéré l'emploi des bains de fiente de mouton comme devant donner une espèce d'animalisation au coton. Les bains de bouse de vache pouvaient, aux yeux des teinturiers, être considérés comme devant produire un résultat analogue. Ces idées, en ce qui concerne la bouse de vache, ont dû être abandonnées par les chimistes, alors surtout que plusieurs substances salines, et en particulier le silicate de soude, ont été substituées à cette matière comme moyen de fixation des mordants.

» L'ensemble général de la théorie de la fixation des couleurs sur les tissus a été l'objet de savantes recherches et des plus judi-

cieuses observations de la part d'un illustre savant bien compétent en cette matière. M. Chevreul a fait voir que cette fixation, plus ou moins facile, dépend tantôt de la nature du tissu, tantôt de la nature de la matière colorante elle-même. Quoi qu'il en soit du degré de fondement de la doctrine de l'animalisation des tissus, j'ai voulu m'assurer si du coton modifié dans sa composition par sa combinaison avec de l'azote de l'acide nitrique et, par conséquent, sa transformation en pyroxyline, n'acquerrait pas, par ce fait, des dispositions particulières à absorber les matières colorantes. Je fis préparer avec grand soin une assez grande quantité de pyroxyline avec du tissu de coton et du tissu de lin, ainsi qu'avec du coton en laine. Je procédai à cette préparation par le procédé de M. Meynier, en employant un mélange d'acide nitrique monohydraté et d'acide sulfurique concentré. La pyroxyline fut lavée plusieurs fois à grande eau, et même trempée pendant quelque temps à froid dans une dissolution de carbonate de soude cristallisé, pour être lavée encore.

» Après s'être mis ainsi à l'abri de toute influence de l'acide libre, on procéda à différents essais comparatifs d'impression et de teinture des tissus pyroxylés et de tissus non azotés. Pour ces essais, j'eus recours aux soins obligeants et à l'habileté de M. Dietz, mon élève et ancien préparateur, qui dirigeait alors une grande imprimerie d'indiennes, près de Bruxelles. On prépara les tissus par le traitement suivant: on fit tremper les tissus pyroxylés pendant vingt-quatre heures dans l'eau froide, on les foula, les rinça, les fit tremper ensuite dans de l'eau bouillante, et, après un nouveau lavage et une demi-dessiccation, on les soumit au calendrage pour l'impression.

» Divers mordants ont été imprimés simultanément sur des tissus de coton et de lin pyroxylés et des parties des mêmes tissus non azotés; ces derniers avaient été parfaitement débarrassés de tout corps étranger par une ébullition, durant trois heures, dans un bain faible de carbonate de soude, lavés, puis traités par un bain légèrement acidulé par de l'acide sulfurique, lavés de nouveau et

enfin, après un demi-séchage, calendrés pour les disposer à l'impression.

» L'impression sur les tissus azotés et non azotés ont lieu simultanément avec les mordants suivants :

Noir	{	Pyrolignite de fer à 7 degrés Baumé. Épaissi à l'amidon.
Puce	{	2 parties de pyrolignite de fer à 10 degrés. 1 partie de pyrolignite d'alumine à 8 degrés. Épaissi à l'amidon.
Rouge	{	Pyrolignite d'alumine à 8 degrés. Épaissi à l'amidon soluble.
Violet	{	Pyrolignite de fer à 4 degré. Épaissi à l'amidon soluble.
Lilas	{	Pyrolignite de fer à $\frac{1}{2}$ degré. Épaissi à l'amidon soluble.
Bois	{	Décoction de cachou avec acide acétique. Un peu de nitrate de cuivre.

» Les tissus après l'impression sont restés suspendus six jours dans la chambre à oxyder froide, et un jour dans la chambre à oxyder chaude.

» On a dégommé au bain de bouse de vache et craie à 70 degrés centigrades pendant dix minutes, bien nettoyé, dégommé une seconde fois dans un même bain à la même chaleur, nettoyé, rincé.

» La teinture s'est faite simultanément avec de la garancine dans un bain d'eau de rivière légèrement acidulé; on est entré à 35 degrés centigrades et l'on a élevé successivement la température du bain pour arriver, en trois heures, à 85 degrés; enfin on a foulé, rincé et séché.

» Les échantillons teints ont été divisés par moitiés, et l'une des moitiés a été soumise au blanchiment par le chlorure de chaux.

» Toutes ces opérations permirent de constater les faits suivants :

» Tous les tissus azotés restèrent excessivement pâles, comparés aux tissus non azotés, malgré la surabondance de matière tinctoriale. Le tissu azoté, quoique se refusant à se charger des

mordants, semble posséder la propriété de se combiner, sans le secours de ces derniers, avec une partie de la matière colorante de la garance, à en juger par la nuance jaunâtre qui persiste même après le passage au chlorure.

► Désireux de m'assurer que les résultats obtenus n'étaient pas dus à des circonstances exceptionnelles, et notamment à une partie d'acide que les lavages exécutés, si complets qu'ils aient été, n'avaient pas entièrement enlevée, je fis renouveler les essais précédents en faisant tremper les tissus azotés, pendant vingt-quatre heures, dans un bain tiède et léger de carbonate de soude cristallisé, rincer, laver à différentes reprises, cylindrer, humecter et imprimer après dessiccation.

► Après l'immersion des mordants, ces tissus ont été suspendus dans la chambre à fixer pendant huit jours.

► Le dégommage et la teinture ont eu lieu comme dans l'expérience précédemment décrite.

► Des résultats entièrement identiques ont été obtenus et les mêmes conclusions doivent en être tirées.

► D'autres coupons de coton et un de lin ont été traités à chaud par un bain de pyrolignite de fer et ensuite passés dans un bain de noix de galle. Les tissus azotés ne prirent que peu de mordant et restèrent après la teinture fort pâles comparativement aux tissus de coton et de lin non transformés en pyroxyline.

► A la suite de ces essais, des teintures en bleu de Prusse furent tentées sur du coton en laine. Comme pour la teinture en noir par la noix de galle, le coton pyroxylé ne prit qu'une nuance excessivement pâle en la comparant à la couleur du coton non pyroxylé. Mêmes résultats dans une série d'essais de teinture de coton en laine, en remplaçant la garance par du bois de Brésil.

► Ainsi, contrairement à toute prévision, et surtout à la doctrine qui tendrait à admettre d'une manière absolue l'efficacité de l'existence de l'azote dans la matière à teindre, la pyroxyline se refuse à la teinture. Cela résulte d'une manière incontestable des faits que je viens de consigner.

» Des observations récentes de M. Béchamp ayant établi la possibilité de ramener le coton pyroxylé à son état primitif, je voulus m'assurer si, par cette transformation, le coton reprenait aussi son aptitude à recevoir la teinture.

» On sait que le procédé de M. Béchamp consiste à faire bouillir pendant assez longtemps la pyroxyline dans une dissolution de protochlorure de fer et à le dépouiller ensuite de l'oxyde de fer qui s'y est fixé au moyen des lavages à l'acide chlorhydrique. Je dois à l'obligeance de cet habile chimiste d'avoir pu, en passant il y a quelques mois à Strasbourg, assister à la reproduction des remarquables résultats de ses recherches sur ce point.

» Des expériences comparatives me démontrèrent bientôt que du coton, dénitrifié par le procédé de M. Béchamp, reprenait, en en grande partie du moins, la propriété de recevoir les couleurs, qui appartient au coton non azoté.

» Mon opinion sur la non-aptitude du coton azoté à recevoir la teinture était bien fixée à la suite des faits révélés par les expériences que je viens de décrire, lorsqu'une circonstance particulière ramena mon attention sur ce point.

» Il m'était resté de mes premiers essais, qui ont eu lieu en janvier 1853, une assez grande quantité de tissus de coton pyroxylé. Ce tissu, plissé en rouleau serré, avait été introduit dans un bocal à large ouverture, fermé par un bouchon de liège. Il y a deux mois environ, je m'aperçus que le bocal était rempli de vapeurs nitreuses et que le bouchon, imprégné d'acide nitrique, qui l'avait corrodé, avait été soulevé pour laisser passage aux vapeurs rutilantes.

» Ce phénomène de décomposition spontanée attira mon attention. Quelle a été la cause de cette décomposition? C'est ce qu'il m'est encore difficile d'apprécier, car du coton pyroxylé qui avait été teint et conservé depuis la même époque, n'avait subi aucune altération.

» Je fis laver à grande eau la pyroxyline ainsi décomposée; le

tissu était fortement altéré et s'arrachait sous un faible effort; son inflammabilité était considérablement diminuée.

» Divers essais analytiques eurent lieu pour établir la proportion des principes nitreux restés en combinaison avec la cellulose. — Ces résultats furent confirmés par M. Wurtz. Voici les chiffres de cet habile chimiste :

» I. — 0^{gr},4795 de matière desséchée dans le vide à 110 degrés ont donné 0,5495 d'acide carbonique et 0,476 d'eau.

» II. — 0^{gr},416 de matière desséchée dans le vide à 110 degrés et brûlés avec l'oxyde de cuivre ont donné 27^{cc},75 d'azote.

» Température, 9 degrés. Pression, 0^m,7603.

» Ces chiffres donnent, en centièmes :

Carbone	31,25
Hydrogène.....	4,08
Azote	7,88

» Si l'on consulte les analyses du fulmi-coton, on trouve :

Carbone.....	28,5 (Demonte et Ménard)	28,5....	27,9 (Béchamp).
Hydrogène	3,5	3,5....	3,5
Azote	11,6	10,5....	11,1

» On voit, par la comparaison de ces résultats, que le coton pyroxylé, altéré spontanément, renferme environ deux tiers d'acide nitrique de moins que le fulmi-coton non altéré.

» J'eus la curiosité d'essayer comment la pyroxyline ainsi dénitrifiée partiellement se comportait quant à la fixation des couleurs. Des essais de teintures eurent lieu au moyen de la garance et du bois de Brésil avec ce coton mordancé, au moyen de l'acétate d'alumine, et je ne fus pas peu étonné de voir que, non-seulement il ne refusait plus de prendre la teinture comme le coton pyroxylé, mais qu'il donnait des couleurs infiniment mieux nourries et plus éclatantes que le coton non azoté et traité dans les mêmes conditions de mordantage et de teinture.

» Le phénomène d'une teinture du coton nourrie d'une nuance approchant de l'écarlate obtenue par le bois de Brésil avec le mordant d'acétate d'alumine, fixa particulièrement mon attention, et aussitôt j'entrepris une série de recherches tendant à produire artificiellement un coton nitré avec des propriétés de fixation des couleurs aussi énergiques que celles de la pyroxyline décomposée, qu'une circonstance fortuite avait mise en mes mains.

» Après avoir constaté d'une manière irrécusable que dans le coton, résultat de la décomposition de la pyroxyline, les éléments nitreux retenus étaient restés en combinaison chimique avec la cellulose, je reconnus bientôt que ces éléments n'étaient pas entrés dans un état de combinaison aussi stable, en présence des sels de protoxyde de fer, que cela existe dans la pyroxyline.

» On soumit à une douce chaleur de la pyroxyline décomposée et de la pyroxyline intacte, dans un bain de sulfate de protoxyde de fer. En très-peu de temps, la pyroxyline, qui avait perdu une partie de ses éléments nitreux, se colora en jaune chamois, tandis que la pyroxyline prit beaucoup moins d'oxyde de fer que du coton ordinaire placé dans les mêmes circonstances. Lorsqu'on transforma l'oxyde de fer en bleu de Prusse par un bain de ferrocyanure de potassium légèrement acidulé, les mêmes différences de couleur se reproduisirent. Ainsi, en résumé, la pyroxyline, en perdant une partie de ses éléments nitreux, non-seulement perd sa résistance à absorber des mordants et des couleurs, mais devient même infiniment plus apte à se charger de ces corps que le coton non azoté. »

DEUXIEME PARTIE.

» Dans une autre série d'expériences j'ai remplacé les tissus formés de pyroxyline spontanément décomposée, par des étoffes de coton qui avant de recevoir le mordant, avaient été mises en contact, pendant un temps plus ou moins long, soit avec de l'acide nitrique à divers degrés de concentration, soit avec des mélanges variables d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Les résultats de ces essais furent des plus remarquables. Avec le bois de Brésil, l'acétate d'alumine donna sur coton non azoté des nuances rouges violacées; une immersion pendant vingt minutes dans de l'acide nitrique à 34 degrés, suivie d'un lavage à grande eau et d'un passage dans une faible dissolution de carbonate de soude, au préalable de l'application du mordant, donna une couleur rouge beaucoup plus nourrie et beaucoup moins violacée que celle que prit du coton non préparé à l'acide. Ce résultat a été confirmé par plusieurs essais successifs. Un effet bien sensible fut produit même par l'immersion du coton pendant une demi-heure, dans le même acide étendu de deux fois son volume d'eau, et dans ce dernier cas le coton ne fut pas sensiblement altéré dans sa solidité.

» L'essai comparatif suivant, fut l'un des plus remarquables par ses résultats :

» N° 1. Coton sans préparation à l'acide.

» N° 2. Coton resté cinq minutes dans un mélange de 2 volumes d'acide nitrique à 34 degrés et 1 volume d'acide sulfurique à 66 degrés.

» N° 3. Coton resté deux minutes dans un mélange de 1 volume acide nitrique à 34 degrés et 1 volume d'acide sulfurique à 66 degrés.

» N° 4. Coton resté vingt minutes dans un mélange de 1 volume d'acide nitrique à 34 degrés et 2 volumes d'acide sulfurique à 66 degrés.

» N^o 5. Coton resté vingt minutes dans un mélange de 1 volume acide nitrique à 34 degrés et 2 volumes d'acide sulfurique à 66 degrés et $\frac{1}{2}$ volume d'eau.

» Après les bains acides, les tissus furent lavés à grande eau, passés en un bain de carbonate de soude, puis lavés encore, enfin passés dans un mordant d'acétate d'alumine. La teinture eut lieu dans une décoction de bois de Brésil.

» Le coton N^o 1 prit une couleur rouge pâle violacée ;

» Le N^o 2 prit une teinte rouge moins violette, mais encore assez pâle ;

» Le N^o 3 une couleur plus nourrie et plus vive ;

» Le N^o 4 une couleur rouge ponceau beaucoup plus foncée, assez analogue à celle obtenue par la pyroxyline décomposée ;

» Enfin le N^o 5 prit une couleur rouge foncé d'une richesse extraordinaire, la plus belle nuance qui ait été obtenue dans tous mes essais. L'essai N^o 5 fut reproduit dans les mêmes circonstances en augmentant la force du bain de teinture, et l'on obtint une couleur d'un rouge éclatant tellement foncé, qu'il paraissait brun.

» Cette série d'essais fut répétée plusieurs fois, et les mêmes résultats furent constamment obtenus.

» Il en résulte d'une manière manifeste, qu'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique donne des couleurs se rapprochant davantage de l'écarlate ; que le bain acide qui donne les meilleurs résultats consiste en un mélange de 1 volume acide nitrique à 34 degrés, 2 volumes acide sulfurique à 66 degrés et $\frac{1}{2}$ volume d'eau.

» Quoique la cochenille et l'orseille ne soient pas des couleurs généralement applicables à la teinture du coton, je fis cependant avec ces matières tinctoriales quelques essais comparatifs.

» Le mordant fut encore de l'acétate d'alumine.

» Une immersion du coton pendant vingt minutes, dans un bain d'acide nitrique pur, ou d'un mélange de 2 volumes acide nitrique et 1 volume acide sulfurique, donna à la teinture avec la cochenille une nuance giroflée pâle, peu différente de celle obtenue sans bain d'acide.

» Une immersion pendant vingt minutes dans un bain de 1 volume acide nitrique et de 1 volume acide sulfurique, donna une couleur beaucoup plus foncée.

» Enfin le mélange de 1 volume acide nitrique et de 2 volumes acide sulfurique donna une couleur giroflée d'une intensité de couleur au moins double de celle de l'essai précédent.

» Ces résultats sont assez concordants avec ceux observés pour la teinture au bois de Brésil.

» Le dernier mélange d'acide permit d'obtenir, aussi sur coton, une couleur assez nourrie avec l'orseille.

» On essaya enfin l'emploi de la garancine comme matière tinctoriale.

» Un bain d'acide nitrique seul, donna sur coton une nuance un peu plus jaune, mais pas plus foncée qu'en l'absence de tout traitement nitreux. 2 volumes acide nitrique et 1 volume acide sulfurique donnèrent une nuance pareille, mais plus foncée que la précédente. 1 volume acide nitrique à 34 degrés et 1 volume acide sulfurique donnèrent une très-belle couleur d'un rouge brun, comme le rouge d'Andrinople avant l'avivage. Par 1 volume acide nitrique et 2 volumes acide sulfurique, on obtint cette même intensité de couleur, mais d'une nuance tirant plus sur l'orange. Enfin vingt minutes de contact du coton avec un mélange de 1 volume acide nitrique, 2 volume acide sulfurique et $\frac{1}{2}$ volume d'eau, donnèrent une couleur rouge très-vive et beaucoup plus foncée que la précédente.

» Tous mes essais, qui avaient été faits avec du coton nitré, furent répétés avec de la laine, de la soie, des plumes, du crin, en soumettant ces matières, avant la teinture et le mordantage, aux mêmes traitements par les acides, et des résultats tout aussi remarquables, au point de vue de l'augmentation de l'intensité et de la richesse des couleurs furent obtenus. Avec de l'acide nitrique étendu de cinq fois son volume d'eau, les effets sont déjà très-prononcés.

» Comme, dans le traitement par des acides concentrés, les fils ou tissus, surtout ceux de coton et de lin, sont sensiblement altérés, et qu'ainsi, dans la pratique de la teinture, les résultats qui précèdent

n'auraient pas d'application générale, mes essais se sont dirigés vers la fixation sur ces fils ou tissus des matières azotées diverses qui se produisent dans l'action de l'acide nitrique concentré sur certaines matières organiques, en vue d'augmenter leur affinité pour les matières colorantes.

» L'acide picrique, qui ne se fixe pas sur coton avec un mordant d'alumine, donne des nuances très-nourries, lorsque le coton a été nitré. Dans ce cas, cet acide agit comme matière colorante, mais il agit aussi comme mordant, surtout pour produire des couleurs composées, soit en donnant des bains d'acide picrique, après l'application sur étoffes des mordants ordinaires, soit en mélangeant cet acide en quantité variable avec la couleur dans le bain de teinture. Les couleurs ainsi composées sont très-vives et présentent les nuances les plus éclatantes, mais elles sont plus particulièrement applicables à la teinture sur laine et sur soie, car dans la teinture sur coton l'acide picrique fixé réagit à la longue sur la matière colorante, et en général l'altère profondément, en la faisant virer au jaune.

» Il est encore une considération très-importante qui devait me préoccuper dans mes recherches : c'est le danger de l'emploi de grandes quantités d'acide nitrique pour préparer les étoffes à la teinture. Cet acide, en formant avec les étoffes une véritable combinaison chimique en proportion variable, combinaison que la teinture ne détruit pas, augmente leur combustibilité. Je n'ai pas besoin d'insister sur cette considération ; elle s'adresse à des intérêts trop graves, et chacun en saisira tout d'abord l'importance.

» Au point de vue de la théorie de la teinture, il est un fait que les résultats des essais que j'ai signalés ont mis hors de doute. Si l'on ne peut faire dépendre la fixation des couleurs d'un principe à application constante, celui par exemple qui reposerait uniquement sur la composition de la matière à teindre, si, comme l'a démontré M. Chevreul, cette aptitude procède souvent aussi des propriétés particulières de la matière colorante elle-même, se fixant mieux sur tel ou tel tissu, on peut dès aujourd'hui établir que la composition chimique du corps à teindre a la plus grande influence sur cette

fixation ; que les teintures sont de véritables combinaisons chimiques, et que les effets dus à la capillarité et à la structure particulière de la matière filamenteuse ne sont que secondaires.

TROISIEME PARTIE.

» Les faits nombreux consignés dans les deux premières parties de ce travail démontrent, jusqu'à la dernière évidence, que la fixation des couleurs dans la teinture dépend, sinon exclusivement, du moins en très-grande partie, d'une action chimique entre les matières colorantes et les étoffes dans leur état naturel, ou ces étoffes diversement modifiées, soit par leur combinaison avec d'autres corps, soit par un arrangement moléculaire particulier de leurs principes constitutifs. Afin d'établir cette proposition d'une manière incontestable en ce qui concerne la combinaison de la cellulose avec l'acide nitrique, il convient de bien démontrer que cet acide n'intervient pas dans la teinture en se mettant en liberté et en réagissant dans cet état sur les matières colorantes. Pour écarter toute objection à cet égard, il suffirait d'argumenter de ce que les tissus nitrés à différents degrés ne perdent pas, pendant la teinture, leur propriété d'être plus combustibles que les tissus non nitrés, de même que la pyroxyline ne perd aucune de ses propriétés caractéristiques en subissant toutes les opérations de la teinture. Mais d'autres motifs viennent encore s'opposer à l'admission de toute influence étrangère à la nature même du tissu à teindre. Ainsi, j'ai constaté que les étoffes pyroxyliées ne prennent pas plus de couleur dans les bains de teinture à réaction acide que dans les bains alcalins, et que la pyroxyline spontanément décomposée attire, bien plus énergiquement que le coton naturel, les couleurs dans l'une comme dans l'autre circonstance. J'ai mis ces faits hors de doute en teignant du coton naturel, du coton pyroxylé, du coton nitré et de la pyroxyline spontanément décomposée, et cela sans le secours d'aucun mordant,

dans une dissolution acide d'indigo et dans une dissolution alcaline d'orseille ; toujours les propriétés caractéristiques de la fibre végétale dans ses divers états de combinaison se sont manifestées. J'ajouterai encore que la pyroxyline , privée d'une partie de ses principes nitreux par la décomposition spontanée, et le coton nitré, se comportent dans la teinture de carthame exactement comme dans la teinture de bois de Brésil, de garance, etc., tandis que le fulmicoton ne prend de couleur dans aucun cas. Il reste donc évident que, par sa combinaison avec une proportion déterminée de principes nitreux, la cellulose se rapproche, quant à ses propriétés d'absorber les couleurs, des matières azotées naturelles.

» Il est un point sur lequel je crois devoir insister avec l'illustre auteur de la théorie du contraste simultané des couleurs : c'est qu'on ne saurait, d'une manière absolue, établir comme principe en teinture, que les tissus azotés naturels ou d'origine animale ont, pour toutes les matières colorantes, une affinité plus grande que les tissus non azotés. On sait que la laine ne prend pas la couleur de carthame avec la même facilité que le coton. Il en est de même pour la laine nitrée ; j'ai constaté que si la soie traitée par l'acide nitrique, quoique parfaitement dégagée d'acide libre, attire la couleur de la fleur de carthame avec plus d'énergie que la soie dans son état naturel, en donnant une couleur écarlate comme le coton nitré, cette propriété ne s'étend pas au même degré à la laine. Dans tous mes essais précédents, j'ai toujours observé que la laine est de toutes les matières textiles la moins apte à acquérir, par son immersion dans l'acide nitrique, une disposition plus grande à absorber les matières colorantes.

» Il ne faudrait pas admettre non plus que tous les corps azotés artificiels possèdent la propriété d'attirer les matières colorantes et de pouvoir servir d'auxiliaire pour les fixer sur les tissus. Des essais faits avec de l'acide urique, du nitrate d'urée et de l'urate de potasse, ne m'ont donné aucun résultat. Si, au point de vue du carthame, la résistance de la laine à prendre cette couleur résulte de propriétés particulières, étrangères à la composition, on doit aussi attribuer

aux propriétés particulières de l'acide urique de ne pas pouvoir servir à fixer les couleurs comme les composées nitreux.

» Il me restait surtout à examiner jusqu'à quel point de simples modifications dans l'arrangement moléculaire pouvaient apporter des modifications dans l'aptitude des fils et tissus à attirer les matières colorantes et à former avec elles une véritable combinaison chimique.

» Il y a quelques années, un manufacturier anglais, M. Merser, a fait connaître que les tissus de coton donnaient dans l'impression et la teinture des couleurs plus nourries en les immergeant, au préalable de l'application des mordants, dans une dissolution concentrée de soude caustique.

» J'ai confirmé par quelques essais la vérité de cette assertion, mais je dois ajouter que les résultats obtenus étaient loin d'être comparables, quant à l'intensité des couleurs, à ceux produits par l'action combinée des acides nitrique et sulfurique.

» Pour expliquer le phénomène observé par M. Merser, on a attribué la plus grande intensité de couleur produite sur une étoffe à un effet en quelque sorte mécanique, à un simple rapprochement des fibres dont le tissu était composé. On était facilement conduit à cette opinion par l'examen des tissus traités par les alcalis caustiques; ces tissus, en effet, se contractent dans tous les sens sous l'influence de ces alcalis. Cette explication, qui déjà me parait hasardée lorsqu'il s'agit du traitement des tissus par les alcalis et lorsqu'il s'agit d'une faible augmentation dans l'intensité des couleurs, est entièrement inadmissible dans les circonstances où l'intensité des couleurs est provoquée par d'autres réactions, notamment par celle de la décomposition spontanée de la pyroxyline.

» Quoi qu'il en soit, l'intéressante observation de M. Merser dut fixer mon attention d'autant plus, que d'autres observations tendent à établir que cette propriété des alcalis caustiques est partagée par d'autres corps.

» Sans attribuer d'une manière absolue à la cause signalée l'intensité de couleur que prennent dans la teinture les tissus de coton préparés par la potasse ou la soude, on peut admettre sans difficulté

que beaucoup de modifications de la nature des tissus, par des agents chimiques énergiques, peuvent donner à ces tissus une aptitude plus grande à absorber les couleurs.

» En vue de fixer les idées des chimistes sur ce dernier point, j'ai fait des essais nombreux de teinture avec des tissus de coton altérés par l'action de divers agents chimiques avec ou sans le secours de la chaleur. J'altérai des tissus de coton au moyen du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'acide fluorhydrique; à la teinture, je n'observai aucun résultat, ce qui permet de conclure tout d'abord que tous les genres d'altérations ne conviennent pas pour rendre plus énergiques les propriétés du coton d'absorber les couleurs. Des résultats des plus favorables furent, par contre, obtenus par l'action des acides phosphorique et sulfurique concentrés. Par l'action de ces acides, les tissus se resserrent comme par les alcalis caustiques et prennent une certaine translucidité, circonstance qui peut expliquer, jusqu'à un certain point, leur plus facile pénétrabilité par les dissolutions colorées; mais en présence des faits nombreux signalés dans ce travail, faits où ces effets ne se produisent pas, il me paraît logique d'admettre, d'une manière générale, qu'un arrangement moléculaire différent dans la matière à teindre, alors même qu'il n'y aurait pas de changement dans sa composition chimique, est la cause essentielle des résultats observés. Lorsque les tissus de coton se resserrent et prennent une certaine translucidité, il est évident que la cellulose est modifiée dans sa constitution chimique, elle tend à se transformer en dextrine et en glucose; et alors même qu'on admettrait que la composition de la cellulose n'est pas changée, on pourra, dans des corps isomères, admettre des propriétés très-différentes. Dans ces cas, un arrangement moléculaire différent peut donner lieu à une combinaison chimique nouvelle; et le résultat d'une plus grande intensité de couleur dans la teinture, sans être expliqué par l'état purement physique de la matière, par une espèce de contraction des fibres du coton ou du lin, doit, de préférence, être attribué à une combinaison chimique différente. Combien, parmi les matières organiques, ne voyons-

nous pas de corps isomères qui affectent cependant des propriétés différentes lorsqu'il s'agit de leur combinaison avec d'autres corps.

» Après avoir constaté avec quelle facilité les principes nitreux disposent les fils et tissus à absorber énergiquement les couleurs, après avoir démontré que d'autres agents, qui n'entrent pas en combinaison chimique avec les tissus, peuvent produire des effets analogues, j'ai voulu vérifier expérimentalement la valeur des opinions énoncées par les auteurs qui se sont occupés d'expliquer les réactions qui s'accomplissent dans la teinture du coton en rouge d'Andrinople, relativement à l'influence qu'exercent dans cette teinture la bouse de vache et le crotin de brebis, dont on y fait fréquemment usage.

» Dans cette teinture, dont les procédés sont si compliqués, la fixation de la couleur et sa solidité peuvent dépendre de circonstances diverses; de l'existence d'une matière animale, de la combinaison de cette matière avec les mordants alumineux, de la combinaison des mordants alumineux avec le tannin, enfin de l'emploi des huiles d'olive tournantes, de sorte qu'il devient nécessaire, pour éclaircir le fait particulier de l'influence des matières azotées, de s'appliquer à étudier l'influence isolée de ces matières sur la fixation des couleurs.

» Un fait particulier avait fixé mon attention.

» Lorsque l'on soumet à la teinture des œufs pour leur donner les couleurs diverses des *œufs de Pâques*, on se contente de les faire bouillir dans des décoctions de différentes matières tinctoriales, de bois de Brésil, de bois de campêche, de pelures d'oignon, de pains de tournesol, d'orseille, etc. Toutes les couleurs se fixent parfaitement bien sans l'intervention d'aucun mordant, avec cette seule différence que tel œuf prend la couleur plus facilement que tel autre. J'ai pensé que dans ce cas la fixation des couleurs devait être déterminée, non par le sel calcaire dont la coque de l'œuf est formée, mais par un enduit azoté fixé à sa surface. Cette présomption s'est bientôt transformée pour moi en réalité par les résultats de l'expérience suivante :

» J'ai fait tremper pendant quelques instants des œufs dans de l'acide chlorhydrique affaibli, en ayant la précaution de ne faire atteindre par le liquide acide que la moitié de la surface de chaque œuf. Par ce contact, les parties de l'œuf soumises à l'action de l'acide se sont couvertes d'une matière émulsive blanche que le lavage subséquent à l'eau en a détachée. Les œufs ainsi traités, étant soumis à la teinture, n'ont pris les couleurs que dans les parties non atteintes par l'acide et où le carbonate de chaux se trouvait recouvert de leur enduit naturel qui a quelque analogie avec l'albumine coagulée. Les parties de l'œuf qui avaient été en contact avec l'acide sont restées parfaitement blanches.

» L'énergie de l'albumine à absorber les couleurs me fut démontrée d'ailleurs en teignant dans des bains de Brésil, d'orseille, de tournesol, etc., de l'albumine coagulée par la chaleur. Ces curieux résultats devaient me conduire à essayer d'augmenter directement la propriété des tissus d'absorber les couleurs par l'emploi de diverses matières animales. Je fis de nombreux essais en préparant les étoffes de coton, de laine et de soie par une immersion dans une dissolution d'albumine et en coagulant cette albumine sur les tissus par l'action de la chaleur ou d'un acide, au préalable de la teinture.

» J'arrivai ainsi à des résultats très-favorables pour la teinture du coton, et à des résultats un peu moins significatifs pour la teinture de la soie, mais à peine appréciables pour la laine. Mes essais eurent lieu avec le bois de Brésil, la garance et le bois de campêche.

» Après l'albumine, j'ai essayé, avec le même succès, l'action du lait et du caséum, qui peuvent être coagulés à la surface des tissus au moyen d'un acide. Le lait surtout, soit seul, soit associé aux mordants, m'a donné des couleurs très-nourries.

» Enfin, j'opérai aussi avec de la gélatine; mais, dans ce dernier cas, je déterminai la coagulation au moyen du tannin. J'obtins encore des résultats, mais peu marqués, sans le secours des mordants. J'ai pu constater, dans ces derniers essais que la gélatine, en permettant de fixer très-abondamment le tannin sur les étoffes, peut

intervenir très-efficacement dans la teinture en gris ou en noir, au moyen des sels de fer. Les couleurs que j'ai ainsi obtenues présentent la plus grande solidité (1).

» Enfin, j'ai complété ces recherches en soumettant à un examen attentif l'influence des matières azotées coagulables, comme moyen de fixation sur les tissus, dans des conditions d'insolubilité, des oxydes métalliques, même de ceux dont les sels ne se décomposent que difficilement au seul contact des tissus.

» De nombreux essais comparatifs eurent lieu avec l'acétate d'alumine, le chlorure de manganèse, le sulfate de zinc, le sulfate de cuivre, le sulfate de protoxyde de fer, le perchlorure de mercure et le chlorure de platine.

» En employant, comme matière tinctoriale, le bois de Brésil, on obtient les résultats suivants :

» Le coton naturel, sans mordant, prit dans ce bain une couleur rouge violacé pâle, et le coton albuminé une nuance rouge-violet foncé.

» L'intervention des sels métalliques se manifesta de la manière suivante dans le même bain de teinture :

	COTON NATUREL après immersion dans une dissolution de sels métalliques, lavage immédiat et teinture.	COTON ALBUMINÉ traité de la même manière.
Acétate d'alumine	Rouge-brun.....	Rouge-violacé plus foncé.
Chlorure de manganèse	Giroflé	Giroflé presque noir.
Sulfate de zinc.....	Rouge-violacé clair.	Violet foncé.
Sulfate de cuivre.....	A peu près les mêmes résultats qu'avec le sulfate de zinc.	
Sulfate de protoxyde de fer...	Rouge-violet.....	Noir-violacé.
Perchlorure de mercure.....	Giroflé	Noir à reflet rouge.
Chlorure de platine.....	Rouge-brun sale ..	Même nuance beaucoup plus foncé.

(1) M. Dumas, à qui j'ai communiqué les résultats de mes recherches sur ce point, m'a dit qu'il avait été à même de se convaincre de l'efficacité de l'emploi de la gélatine dans certaines opérations de teinture.

» Les mêmes essais furent répétés en employant la garance comme matière tinctoriale ; des résultats analogues furent observés, mais les différences ont été moins marquées.

	COTON NATUREL après immersion dans une dissolution de sels métalliques, lavage et teinture.	COTON ALBUMINÉ traité de la même manière.
Acétate d'alumine	Rouge-brun	Même nuance un peu plus nourrie.
Chlorure de manganèse	Violet sale	» plus foncée.
Sulfate de zinc	Violet terne	» plus foncée.
Sulfate de cuivre	Violet-brun	» différence peu sensible.
Sulfate de protoxyde de fer	Violet foncé	» mais plus foncée encore
Perchlorure de mercure	Giroflé-brun	» beaucoup plus foncée.
Chlorure de platine	Brun clair	Brun plus rouge et un peu plus foncé.

» De tous ces essais on peut tirer cette conclusion que l'albumine étant appliquée uniformément à la surface des tissus de coton, peut servir à y fixer, comme le ferait un mordant, mais d'une manière moins énergique, les couleurs de la garance et du bois du Brésil, et qu'elle peut aussi servir d'intermédiaire pour précipiter sur les étoffes, divers oxydes métalliques avec lesquels elle forme des combinaisons insolubles.

» Dans la teinture, les étoffes imprégnées de ces combinaisons absorbent avec plus de facilité les couleurs que si ces dernières étaient préparées soit avec l'albumine, soit avec les mêmes sels métalliques pris isolément.

» Des résultats analogues ont lieu lorsqu'on fixe le tannin au moyen de la gélatine. Ce dernier corps trouve une application très-heureuse dans la teinture en noir, en produisant une combinaison avec le tannin et l'oxyde de fer. Le tannin seul intervient aussi avec une admirable énergie, pour fixer sur les étoffes l'acétate d'alumine

qu'il décompose, ce qui permet d'obtenir les couleurs les plus nourries.

» Comme résultat de toutes ces recherches sur la fixation des couleurs dans la teinture, je crois avoir mis hors de doute les propositions suivantes :

» 1° Le coton ou le lin transformés en proxyline ne sont plus susceptibles de recevoir la teinture.

» 2° Lorsque la proxyline, par une décomposition spontanée, a perdu une partie de ses principes nitreux, non-seulement elle ne présente plus de résistance à la teinture, mais elle absorbe les couleurs avec beaucoup plus d'énergie que la matière textile ordinaire.

» 3° Par l'action combinée des acides nitrique et sulfurique, on peut donner artificiellement au coton des dispositions à absorber les couleurs dans la teinture, aussi énergiques que celles que possède la pyroxyline décomposée spontanément.

» 4° La potasse et le soude caustiques, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, permettent aussi d'augmenter l'aptitude du coton à absorber les couleurs.

» 5° D'autres altérations ou modifications du coton par l'ammoniaque, le chlore, l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, avec ou sans le secours de la chaleur, ne lui communiquent pas de propriétés analogues.

» 6° Les matières animales neutres peuvent servir utilement d'intermédiaires pour fixer les couleurs sur les fils ou tissus et pour varier la nature des mordants.

» Cette propriété leur est particulière : la seule présence de l'azote au nombre de leurs principes constitutifs ne justifierait pas leur aptitude à se teindre, car il est des matières azotées, telles que l'acide urique et les urates, chez lesquelles la disposition d'absorber les couleurs dans la teinture n'existe pas.

» 7° La teinture repose essentiellement sur une combinaison chimique entre la matière textile naturelle ou diversement combinée ou modifiée ; l'état physique de cette matière n'intervient dans le phénomène que d'une manière accessoire.

» Il est d'ailleurs difficile de distinguer ce qui appartient à l'affinité chimique proprement dite, de ce qui est le résultat de la cohésion; ce qui, dans la teinture du charbon par exemple, procède des propriétés chimiques de ce corps, de ce qui est le résultat de sa porosité.

» Dans la plupart des cas, les deux actions réunies concourent au même but et se confondent en quelque sorte. »

QUATRIÈME PARTIE.

« Après avoir, dès 1841, indiqué l'utile intervention des silicates solubles pour durcir les pierres et assurer une plus grande durée à nos constructions, j'ai, en 1855, appelé l'attention de l'Académie sur l'application de ces mêmes agents à l'apprêtage et à la peinture.

» Plus récemment, j'ai envisagé la question de la fixation des couleurs au point de vue exclusif de la teinture. Aujourd'hui je vais montrer, en suivant la direction imprimée à mes dernières recherches, qu'il n'est pas sans utilité d'établir quelques points de contact entre les opérations chimiques dont se compose la teinture proprement dite et les opérations jusqu'ici presque exclusivement mécaniques et artistiques de la peinture et de l'apprêtage. L'Académie appréciera si j'ai trop présumé de l'utilité de l'intervention des réactions chimiques dans des procédés consacrés par un usage séculaire et auxquels cette longue pratique n'a apporté aucune modification sérieuse.

» Après avoir constaté, par des expériences nombreuses, l'influence qu'exercent les matières animales, et en particulier l'albumine et le caséum, sur la fixation des couleurs en teinture, j'ai voulu, pour compléter mes démonstrations sur ce point, répéter mes essais en remplaçant ces derniers corps par la gélatine. Ne pouvant, dans ce cas, coaguler la matière animale sur les étoffes par la chaleur, avec ou sans le secours d'un peu d'acide, j'eus recours à

une réaction bien connue, celle du tannin, qui transforme la gélatine en une matière élastique, insoluble dans l'eau, en un véritable cuir artificiel.

» Par ce stratagème chimique, j'obtins le double résultat de permettre, à la faveur de la matière animale, une absorption plus facile des matières colorantes, et de fixer simultanément sur les étoffes une grande quantité de tannin. L'action chimique de ce tannin sur certains sels métalliques, qu'ils entrent dans la composition des mordants ou qu'ils servent de bain de teinture, peut s'exercer d'une manière très-utile dans beaucoup de circonstances.

» Ainsi les couleurs garancées peuvent être, par ce moyen, obtenues plus nourries et plus vives, et les sels de fer, formant bain de teinture et agissant à l'état de dissolution plus ou moins concentrée sur le tannate de gélatine, permettent d'obtenir immédiatement toutes les nuances, depuis le gris clair jusqu'au noir le plus intense.

I. — IMPRESSION SUR ÉTOFFES.

» *Impression au tannate de gélatine.* — J'ai appliqué la combinaison de gélatine et de tannin, en remplacement de l'albumine, pour fixer par voie d'impression les couleurs minérales et les laques sur les tissus. J'imprime les couleurs broyées avec la dissolution gélatineuse, et, après dessiccation, je passe les étoffes imprimées dans un bain tiède de tannin. Si le prix du tannin pur n'était pas un obstacle à l'utilisation de cette matière, des impressions irréprochables seraient obtenues par mon procédé; les fonds ne prendraient pas la teinte légèrement rousse que donne une décoction de noix de galle ou des autres matières tannantes habituelles, et aucune opération de blanchiment de fond ne serait nécessaire. En combinant les opérations d'impression, d'après les indications qui précèdent avec les opérations de la teinture en noir, on arrive à des impressions en couleurs variées sur fond gris.

» *Fixation des couleurs par l'amidon et la baryte ou*

la chaux. — Je ne me suis pas borné, pour la fixation des couleurs minérales et des laques, à l'intervention du tannate de gélatine, je me suis adressé aussi à d'autres réactions. La baryte et la chaux décomposent avec une netteté remarquable l'empois liquidé de fécule ou d'amidon, par la formation d'une combinaison insoluble; j'ai voulu mettre à profit cette réaction pour fixer les couleurs sur étoffes. A cet effet, j'ai imprimé les couleurs broyées avec de l'empois de fécule récemment préparé et encore tiède, puis, après dessiccation, je passe les étoffes imprimées dans un léger lait de chaux ou mieux dans de l'eau de baryte.

» Le résultat de la fixation des couleurs par ce procédé est atteint sans présenter l'inconvénient de la coloration des fonds, mais les couleurs sont moins solidement fixées que par le tannate de gélatine.

» *Impression au silicate de soude.* -- Au nombre de mes applications diverses des silicates solubles, j'ai déjà signalé l'emploi de ces sels dans l'impression sur étoffes. Après que l'impression des couleurs broyées avec une dissolution siliceuse concentrée à 35 ou 40 degrés a eu lieu, il convient de laisser les étoffes exposées pendant quelques jours à l'air, pour compléter ensuite la décomposition du silicate et la fixation de la couleur, au moyen d'un bain faible de sel ammoniac.

» Enfin, j'ai expérimenté encore et avec succès une méthode mixte, qui consiste à imprimer les couleurs délayées dans le liquide siliceux, dans lequel on a fait dissoudre à chaud de la fécule et du savon, et à fixer les couleurs par la chaux ou la baryte.

II. — IMPRESSION SUR PAPIER.

» J'ai cherché, dans l'application des principes sur lesquels reposent mes procédés d'impression sur étoffes, à apporter quelques améliorations dans la fabrication des papiers peints, soit au point de vue de l'économie, soit à celui de la solidité des couleurs.

» *Impression au tannate de gélatine.* — L'on sait que,

de temps immémorial, l'impression sur papier a eu lieu au moyen de la gélatine ou colle-forte et que, lorsqu'il s'agit de rendre ces impressions susceptibles d'être lavées, on les recouvre d'un vernis.

» On arrive au même résultat par l'application au pinceau d'une dissolution tannante qui, si elle est incolore, n'assombrit pas les couleurs comme le fait une décoction de noix de galle.

» Le procédé de fixation des couleurs sur étoffe avec la fécule rendue insoluble par sa combinaison avec la chaux ou la baryte, trouve plus utilement encore son application dans la fabrication des papiers de tenture et peut apporter dans cette industrie une économie notable.

» Les bases blanches et les couleurs sont délayées à la température de 30 à 40 degrés dans l'empois liquide de fécule, et leur impression a lieu par les procédés ordinaires. Lorsque le travail est fini et que les impressions sont séchées, leur fixation est complétée au moyen d'un léger lait de chaux ou d'une dissolution saturée à froid de baryte appliqués au pinceau ou de toute autre manière. La partie de ces bases non combinée avec l'amidon peut être déplacée à la brosse ou par un lavage à l'éponge.

III. — APPRÊTAGE ET ENDUITS.

» *Apprêts siliceux.* — L'industrie de l'apprêtage des étoffes a aussi déjà fixé mon attention ; j'ai mis en application les dissolutions siliceuses pour obtenir, tant pour les fils que pour les tissus, des apprêts plus ou moins consistants. Pour cela, il suffit d'imprégner d'abord les objets à apprêter d'une dissolution siliceuse plus ou moins concentrée, puis, comme cela se pratique généralement pour le calandrage à chaud, de faire passer les étoffes avant dessiccation complète, et sous une légère pression, sur des cylindres chauffés à la vapeur. En laissant les tissus imprégnés de silicates, exposés au contact de l'air pendant quelques jours et en les passant ensuite à l'eau, avec ou sans addition d'un peu de sel ammoniac, on obtient un *apprêt chiffon*.

» Cette méthode d'apprêtage, outre l'avantage de rendre les étoffes moins inflammables, présente celui plus important encore de laisser à la consommation une quantité considérable d'amidon ou de gélatine perdue par les procédés actuels. Pour les étoffes susceptibles de grands frottements, l'enduit siliceux n'ayant pas assez d'élasticité, il est utile d'ajouter un peu d'amidon à la dissolution de silicate de soude.

» *Apprêt au tannate de gélatine.* — Mes efforts se sont appliqués à obtenir un apprêt permanent, susceptible de lavage et conservant aux étoffes la propriété de reprendre, par le calandrage à chaud, leur consistance première : là surtout se trouvait à réaliser une grande économie de matières susceptibles de servir à l'alimentation.

» Je suis parvenu à résoudre ce problème au moyen de mor. enduit de cuir artificiel. Les étoffes, étant imprégnées à chaud d'une dissolution plus ou moins concentrée de gélatine, sont parfaitement séchées, puis trempées dans une décoction de noix de galle ou de toute autre matière tannante, pour ensuite, après ou même sans lavage, être calandrées à chaud et être livrées à la consommation.

» Les tissus blancs prennent, dans cette succession d'opérations, une teinte chamois clair ; pour l'apprêtage aussi bien que pour l'impression, il serait donc utile de pouvoir obtenir économiquement une dissolution tannante incolore. Plusieurs applications de cuir artificiel peuvent avoir lieu successivement sur la même étoffe, qui acquiert ainsi beaucoup de consistance, mais, pour beaucoup d'usages, trop de rigidité.

» *Enduit de cuir artificiel, applications diverses.* — On comprend que les applications du tannate de gélatine peuvent être nombreuses. Je l'applique en particulier comme enduit en place de vernis sur bois, sur papier, gravures, dessins à l'estompe, etc., j'en recouvre le plâtre moulé et les pierres poreuses.

» Les toiles à voile, les cordages à usage de la marine seront utilement imprégnés de cuir artificiel qui diminue un peu leur

flexibilité, mais leur assurera des conditions d'incorruptibilité précieuses. Lorsque l'enduit de cuir artificiel est appliqué à la conservation de certaines matières organiques, j'ajoute à la dissolution gélatineuse un peu d'acide arsénieux ou de l'arsénite de potasse, comme je le fais pour les dissolutions siliceuses, lorsque je les destine à assurer la conservation des traverses du chemin de fer.

IV. — PEINTURE EN DÉTREMPE.

§ I. — Matières agglutinantes.

» En transportant dans la peinture en détrempe les procédés décrits précédemment pour la fixation des couleurs minérales sur étoffes et sur papier, j'ai transformé cette peinture en une véritable opération chimique.

» *Peinture au tannate de gélatine.* — Mes couleurs sont appliqués par des procédés ordinaires. c'est-à-dire au moyen d'une dissolution gélatineuse; elles peuvent être poncées et, après que ces travaux sont achevés, les peintures sont fixées au moyen d'une décoction de noix de galle ou de toute autre dissolution tannante. La gélatine est ainsi rendue insoluble, et les couleurs appliquées ne sont plus enlevées par le lavage.

» Une condition essentielle de la réussite de ce mode de fixation, est de ne pas employer tout d'abord des dissolutions tannantes concentrées; il convient d'appliquer plusieurs couches de ces dissolutions de plus en plus denses. Si l'on fait usage de noix de galle, la décoction appliquée en premier lieu ne doit contenir les principes solubles que de 6 à 8 parties de noix de galle pour 100 parties d'eau; des dissolutions plus concentrées auraient une action trop énergique sur les peintures et donneraient des inégalités de nuances.

» Après la fixation des peintures par des dissolutions faibles, on peut appliquer, sans inconvénient, des dissolutions plus concentrées, et en terminant le travail, avec une décoction de noix de galle obtenue avec une partie en poids de cette matière tannante sur cinq

parties d'eau, on donne aux peintures à la colle un vernis comparable aux vernis à l'essence, qui d'ailleurs peuvent s'appliquer sans inconvénient sur les couleurs ainsi fixées.

» *Peinture à l'amidon.* — La question d'économie ayant été mon point de mire principal, j'ai voulu substituer, dans la peinture en détrempe, à la gélatine dont l'usage est immémorial, la colle d'amidon ou de fécule (1); le prix de la fécule et de plus de moitié moins élevé que celui de la colle forte, et cette dernière absorbe, pour constituer un liquide convenable pour la peinture, à peine la moitié de la quantité d'eau qui entre dans un empois de fécule également consistant (2). Il s'agit donc, dans ce cas, d'une économie de 75 pour 100 à réaliser dans le prix de la matière agglutinante.

» *Fixation par la chaux ou la baryte.* — En procédant d'après les bases posées pour la fixation des impressions, j'ai obtenu dans la peinture en détrempe à l'amidon, les résultats les plus satisfaisants. La colle d'amidon ou de fécule employée tiède se lie admirablement bien avec les couleurs de toute nature, et leur application se fait avec la plus grande facilité; seulement la dissolution amyliacée se prête un peu moins bien que la dissolution gélatineuse aux peintures à traits très-fins, mais elle suffit aux exigences de la généralité des décors d'appartements. Après l'application de deux et au plus de trois couches des ces couleurs, leur fixation est assurée par un badigeonnage avec un lait de chaux très-clair ou avec de l'eau de baryte.

» De même que pour l'impression sur papier, après dessiccation, l'excès de chaux ou de baryte non combiné se détache avec

(1) L'albumine, le caséum et toutes les autres matières organiques coagulables par la chaux ou la baryte peuvent également être substituées à la gélatine, mais il n'en est pas dont l'emploi présente plus d'économie que l'amidon. L'emploi du lait, déjà tenté, n'est pas entré dans la pratique habituelle de la peinture.

(2) Pour former des colles appropriées à la peinture, la gélatine n'admet guère qu'une addition de 10 fois son poids d'eau, tandis que la fécule demande à être délayée dans 20 à 24 parties de ce liquide.

une brosse, et la partie de ces bases fixée par l'amidon est si intimement combinée, qu'elle ne ternit pas les couleurs appliquées.

» *Peinture siliceuse.* — En signalant dans mes précédentes publications la possibilité de remplacer l'huile, les essences et la colle par des dissolutions siliceuses, j'ai dû mentionner certains inconvénients que l'on rencontre dans ce nouveau genre de peinture. Au premier rang se trouve la nécessité de laisser les couleurs siliceuses se raffermir graduellement pour éviter l'écaillage, puis viennent les mouvements que subit le bois par une dessiccation plus complète, enfin l'existence dans certains bois de la résine qui repousse les couleurs.

» Le premier de ces inconvénients, lorsque la peinture doit être appliquée sur pierre, existe d'autant moins que la pierre est plus poreuse. D'ailleurs dans toutes les applications directes de couleurs siliceuses, sur pierre ou plâtrage, il ne faut pas trop prodiguer les silicates, pour éviter le déplacement ultérieur des couleurs sous forme d'écailles; il convient que toujours le fond reste absorbant et ne soit pas complètement saturé de la pâte siliceuse. Des dissolutions à 18 ou 20 degrés de l'aéromètre de Baumé appliquées à plusieurs couches donnent généralement de bons résultats. Ces degrés demandent à être plus élevés dans la peinture sur verre, la plus difficile de toutes et pour laquelle il est surtout important de ne laisser se raffermir les couleurs que très-lentement, en évitant l'action de l'air chaud et sec, afin que la contraction des molécules siliceuses puisse s'effectuer graduellement sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. En usant de cette précaution, ce genre de peinture réussit très-bien, et il est appelé à rendre de grands services à la décoration des vitraux d'église et de certaines parties de nos édifices en général.

» *Peinture en détrempe fixée par les silicates.* — Conduit par les faits précédemment signalés dans ce travail, à étudier les conditions de la fixation des couleurs en détrempe, j'ai dû *expérimenter* aussi l'action des silicates. Les premiers résultats de l'application des dissolutions siliceuses sur les couleurs à la colle ou à

l'amidon ont été décourageants comme pour le tannin ; chaque coup de pinceau formait une tache. En persévérant dans ces essais , je pus bientôt me convaincre qu'en appliquant ces dissolutions à un degré de concentration qui ne dépasse pas 5 à 6 degrés de l'aréomètre de Baumé, on conserve aux couleurs leur uniformité d'intensité , et que deux applications successives de ces dissolutions fixent ces couleurs d'une manière très-stable et permettent leur lavage à l'eau.

» *Procédé mixte et vernissage.* — J'ajouterai qu'un procédé de peinture où l'intervention des silicates solubles m'a paru très-efficace , consiste à ajouter à de l'empois d'amidon à peu près son volume de dissolution siliceuse à 35 ou 40 degrés , et à employer le mélange pour délayer les couleurs à appliquer. Le silicate de soude rend l'empois d'amidon ou de fécule plus liquide et permet ainsi une application plus uniforme des couleurs.

» Le même mélange de liquide amylicé et siliceux peut être d'un grand secours pour recouvrir toutes les peintures en détrempe , d'un vernis très-solide et très-éclatant , vernis qui peut être utilisé dans une infinité d'autres circonstances.

» La fixation et le vernissage siliceux des couleurs dans la peinture en détrempe ouvrent un vaste champ à la décoration de nos monuments et de nos habitations. Des travaux importants exécutés à Lille, sous mes yeux, ont déjà fixé l'attention d'un grand nombre d'artistes de haute distinction.

§ II. — Bases blanches et couleurs.

» Pour mes peintures siliceuses , il est nécessaire d'exclure l'emploi de toutes les couleurs altérées par la réaction alcaline des silicates ; il est nécessaire aussi d'exclure les couleurs minérales trop facilement décomposées par ces sels. Ainsi la céruse , le chromate de plomb , le vert de Scheele , le vert de Schweinfurt , le bleu de Prusse et une infinité d'autres couleurs, notamment les laques , ne peuvent faire partie de la palette siliceuse , palette qui d'ailleurs est encore assez complète pour permettre les peintures les plus va-

riées. La base blanche qui couvre le mieux dans ce genre de peinture est le blanc de zinc.

» Lorsqu'il s'agit des peintures en détrempe fixées au moyen d'une dissolution de silicate alcalin, ou de peintures mixtes au moyen d'un mélange d'empois de fécula et de dissolution siliceuse ou même lorsque la peinture est faite au moyen de l'amidon fixé par la chaux ou la baryte, il convient encore d'écarter les couleurs altérables par des alcalis ; mais il n'en est plus de même dans l'application de ma méthode de fixation par le tannate de gélatine, qui admet l'emploi des couleurs de toute nature : il n'y a d'exception à faire que pour certains sels métalliques, solubles ou hydratés.

» J'appelle toute l'attention des architectes et des peintres sur la remarquable réaction de la chaux et de la baryte sur l'empois d'amidon. Cette réaction permet de rendre susceptibles de lavage, même à chaud, des peintures extrêmement économiques, où la craie, le kaolin, l'albâtre gypseux, les ocres, etc., sont appliqués après avoir été broyés avec un empois légèrement chauffé et contenant environ $1/20^{\circ}$ de son poids de fécula. La fixité de ces couleurs est encore remarquable lorsqu'elles sont détrempées au moyen d'un mélange d'empois d'amidon et de dissolution de silicate de soude, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la chaux ou la baryte.

» *Plâtre.*—J'ai appliqué avec beaucoup de succès le plâtre cuit à la peinture ; ce plâtre, surtout lorsqu'il provient de gypse cristallisé, donne des couleurs fort belles, soit que son application ait lieu au moyen d'une dissolution de gélatine, ce qui constitue un véritable stuc, soit qu'elle ait lieu au moyen de l'empois d'amidon fixé par la chaux ou la baryte. Dans l'un comme dans l'autre cas, la peinture ou le vernissage siliceux peuvent avoir lieu par-dessus cette base blanche sans qu'il se produise de l'écaillage comme cela est à craindre lorsque l'on recouvre les ornements ordinaires de plâtre moulé d'un enduit siliceux.

» *Sulfate artificiel de baryte.*— De toutes mes applications à la peinture en détrempe, celle qui me parait la plus importante,

c'est la substitution du sulfate artificiel de baryte à la céruse, au blanc de zinc, et autres bases blanches. J'ai considéré l'application du blanc de baryte comme susceptible de se généraliser assez promptement pour organiser sa fabrication sur une vaste échelle dans mes usines, où elle se trouve installée à côté de la fabrication des silicates solubles, qui ont déjà pris une place importante dans les usages industriels. J'ai voulu hâter ainsi la vulgarisation des procédés nouveaux.

» Le sulfate artificiel de baryte, résultat d'une précipitation chimique, est obtenu et livré au commerce à l'état sec et en pains, mais plus généralement à l'état d'une pâte consistante qui, pour les peintures, ne nécessite aucun travail de broyage (1). Son application dans la peinture a lieu, comme celle de toutes les autres bases blanches, en couches successives au moyen de la colle forte ou de l'amidon, ou enfin au moyen d'un mélange d'amidon et de dissolution siliceuse. Presque transparent lorsqu'il est appliqué à l'huile, ce sulfate couvre parfaitement et tout aussi bien que la céruse et l'oxyde de zinc dans la peinture à la colle et à l'amidon, et présente sur le blanc de plomb et le blanc de zinc l'énorme avantage d'un prix réduit des deux tiers environ. Il n'est pas altérable par les émanations d'hydrogène sulfuré et donne des peintures d'une blancheur et d'une douceur au toucher que les plus fines céruses ne sauraient atteindre (2).

(1) Le prix de ce sulfate en pâte ferme est de 22 francs les 100 kilogrammes.

(2) Il m'a réussi de faire des moulures très-dures en plâtre en gâchant ce corps avec une dissolution de gélatine, et en imprégnant ensuite les objets moulés d'une décoction de noix de galle, ou en gâchant le plâtre avec de l'empois de fécule, et en immergeant ces mêmes objets dans du lait de chaux ou de l'eau de baryte.

Comme moyen de fixation, les dissolutions siliceuses peuvent être dans l'un comme dans l'autre cas employées avec succès.

J'ai aussi basé un procédé de durcissement du plâtre moulé sur son immersion dans de l'eau de baryte ou plusieurs imbibitions superficielles avec cette dissolution. Dans ces cas la baryte forme par la décomposition du sulfate de chaux une couche de sulfate artificiel, et la chaux devenue libre par ce déplacement de l'acide sulfurique attire ensuite peu à peu l'acide carbonique de l'air, ce qui donne au plâtre moulé, sans altération des formes, une enveloppe très-consistante et susceptible de lavage.

» Déjà, dans l'industrie, ce produit a été l'objet de quelques applications, sous le nom de *blanc fixe*; il sert à faire des fonds blancs et satinés dans la fabrication des papiers de tenture, et à préparer des cartes glacées.

» En ouvrant au sulfate artificiel de baryte une voie nouvelle de débouchés presque illimités par son application à la peinture en détrempe et à la peinture siliceuse, je crois avoir réalisé un véritable progrès dans la décoration et la conservation de nos monuments et de nos habitations.

» Le blanc de baryte permettra de faire, avec une extrême économie et à volonté, des peintures blanches, mates ou lustrées, suivant la méthode adoptée pour l'application et la fixation : peintures qui rivaliseront avec les plus belles peintures au blanc d'argent et au vernis. Aucune peinture ancienne n'est comparable aux plafonds exécutés avec le blanc de baryte appliqué à la gélatine, ou mieux, appliqué avec la fécule ou un mélange d'empois de fécule et de dissolution siliceuse.

» J'ajouterai une dernière considération qui n'est pas sans importance : c'est que, par la substitution du sulfate de baryte artificiel à la céruse et au blanc de zinc, comme aussi par la substitution, dans une infinité de circonstances, des peintures en détrempe aux peintures à l'huile et aux essences, indépendamment de l'économie considérable réalisée, j'ai placé l'art de la peinture et les industries manufacturières qui s'appliquent à la fabrication des bases blanches, dans des conditions hygiéniques des plus satisfaisantes. Non-seulement j'évite les dangers qui résultent de la fabrication et de l'emploi de la céruse et même du blanc de zinc, mais encore je supprime l'inconvénient non moins grave de l'odeur des essences.

» J'ai voulu pouvoir me prononcer avec assurance sur l'innocuité de la manipulation du blanc de baryte, et à cet effet je me suis livré à une série d'expériences. Tandis que quelques centigrammes de céruse, de blanc de zinc et même de carbonate naturel de baryte, peuvent produire sur la santé des altérations

plus ou moins profondes, selon la force des animaux, j'ai pu, pendant dix jours consécutifs, nourrir des poules avec de la pâte de farine de seigle à laquelle on ajoutait un quart de son poids de sulfate artificiel de baryte, sans que ces poules se soient trouvées incommodées par ce régime. Un petit chien du poids de $2\frac{1}{2}$ kilogrammes a reçu deux jours de suite dans ses aliments, et en un seul repas 22 grammes de sulfate artificiel de baryte sec, sans qu'il ait manifesté le moindre malaise.

» La plupart des applications dont j'ai successivement entretenu l'Académie ne sont plus à l'état de simple expérimentation, comme le témoignent les nombreux spécimens que j'ai l'honneur de placer sous ses yeux. M. Denuelle s'est assuré du succès des peintures siliceuses dans la décoration de nos monuments religieux; pour le décor des appartements, elles ont été appliquées sur divers points par MM. Wicar et Brébar; peintres à Lille (4); pour la peinture des vitraux, une expérience déjà longue est acquise à M. Gaudalet. Il en sera de ces peintures et de celles qui font l'objet de ce travail comme du durcissement des pierres calcaires, aujourd'hui appliqué sur une grande échelle dans des travaux militaires par les ordres de notre confrère, l'illustre Maréchal Vaillant, et dans les travaux de raccordement du Louvre aux Tuileries, par M. Lefuel, architecte de l'Empereur: l'usage s'en répandra lentement peut-être, mais sûrement et sans mécompte, parceque toutes ces applications sont venues se placer au grand jour sous le patronage de la science, qui applaudit au progrès partout où il s'accomplit, et lui vient en aide alors même qu'il ne revêt que la forme d'un simple perfectionnement industriel.

» J'ajouterai en terminant que les encouragements les plus sympathiques m'ont été donnés pour la poursuite de ces recherches,

(4) M. Lefuel, après avoir pris l'opinion de MM. Leclaire, Vaucher, Boquet, Grénier, Doisy, sur la mise en pratique des procédés nouveaux dans une conférence à laquelle j'ai assisté, a chargé M. Leclaire d'en faire l'application dans une partie des nouveaux bâtiments du Louvre. Ces essais ne pouvaient être confiés à des mains plus habiles.

par les hommes les plus compétents, MM. le comte de Nieuwerkerke, Henri Lemaire, Violet-Leduc, Flandrin, Mottez; par un grand appréciateur, dont les peintures à fresque font la principale richesse du nouveau musée de Berlin, le célèbre Guillaume de Kaulbach, qui veut bien m'honorer de son amitié; enfin par un vénérable géologue dont la science déplore la perte récente, le professeur Fuchs, de Munich, qui, il y a bientôt un demi-siècle, avait déjà pressenti et même signalé, sans être compris, les services que les silicates solubles pouvaient rendre aux beaux-arts, et dont je me plais à proclamer ici la grande perspicacité. »

Sur la demande de plusieurs membres et avec l'assentiment de l'auteur, qui, en sa qualité de correspondant, a dû être consulté sur ce point, le mémoire de M. Kuhlmann est renvoyé à l'examen de la Section de Chimie.

MÉMOIRE
SUR
UNE NOUVELLE COULEUR BLEUE
PRÉPARÉE AVEC L'HUILE DE COTON.

1861.

(Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, LIII, 444).

« Il y a près d'un an qu'ayant été consulté par M. Richard, fabricant d'huile à Dunkerque, sur quelques difficultés matérielles qu'il avait rencontrées dans la distillation des dégras provenant de l'épuration de l'huile de coton, je fus conduit à étudier, au point de vue des réactions chimiques, les diverses opérations par lesquelles on est arrivé à épurer cette huile et à convertir les résidus de cette épuration en acides gras. J'ai été secondé dans ces recherches par l'empressement avec lequel M. Richard a bien voulu mettre à ma disposition des échantillons de toutes les matières premières et des produits intermédiaires de son industrie, ce dont je lui témoigne ici toute ma gratitude.

» La méthode d'épuration, dont l'expérience a sanctionné l'efficacité, consiste en une sorte de défécation produite par l'action prolongée et à chaud d'une dissolution de carbonate de soude ou de lait de chaux sur les huiles brutes.

» Le résultat de cette défécation est une masse poisseuse, qui se sépare assez facilement, et qui contient en combinaison avec les

oxydes alcalins, la partie de l'huile la plus altérable. Ce semble être une espèce de savonule de couleur brune, visqueux et plus consistant lorsqu'il provient du traitement par la chaux que par le carbonate de soude.

» L'huile séparée de ce dépôt, qui forme près du quart de la masse totale, lorsqu'il est obtenu au moyen de la chaux, est ensuite décolorée par l'action du chlorure de chaux et de l'acide muriatique faible.

» Quant au dégras, il forme l'objet d'un commerce important et s'utilise généralement pour en extraire des acides gras par la distillation.

» Avant de soumettre ces dégras à la distillation, on leur fait subir des opérations préalables; on les fait bouillir pendant quelques heures, en contact avec de l'acide sulfurique à 10° Baumé. Après que la partie huileuse est séparée par décantation du liquide acide, elle est encore soumise à l'ébullition pour chasser toutes les parties acqueuses. Pendant cette dernière opération, l'acide retenu se concentre; il se dégage un peu d'acide sulfureux et il se forme au fond de la chaudière, où cette ébullition a lieu, un dépôt d'une vert bleu assez intense et qui acquiert, par le refroidissement, une grande consistance. La partie liquide, séparée du dépôt, a elle-même une couleur verte.

» Dans ces divers traitements l'action de l'acide sulfurique, après avoir décomposé les savonules de chaux et de soude, me paraît avoir pour but de convertir l'huile non encore transformée, en acides gras susceptibles de passer à la distillation sans altération.

« La graisse verte qui résulte de ce travail donne à la distillation, facilitée par une injection de vapeur d'eau surchauffée à 260°, environ 65 pour 100 d'acides gras bruts. Dans l'appareil distillatoire il reste un résidu d'un noir éclatant, fluide à chaud, mais souvent boursoufflé par l'injection de la vapeur surchauffée, et prenant, par son refroidissement, la consistance solide des résidus de la distillation du goudron de gaz.

» J'ai déjà dit qu'en dernier lieu, à la suite de l'ébullition des

dégras de l'huile de coton en présence d'un peu d'acide sulfurique retenu, et au fur et à mesure de la concentration de cet acide, il y avait un dégagement d'acide sulfureux et un dépôt d'une matière compacte d'un vert bleu foncé.

» Lorsqu'on traite ce dépôt ou les dégras verts prêts à être soumis à la distillation, par un peu d'acide sulfurique concentré, ces corps passent de la couleur verte à une couleur bleue très-intense, la nuance verte disparaît entièrement, en peu de temps si l'on opère à chaud, et lentement si l'on n'élève pas la température.

» J'ai constaté que l'acide sulfurique n'est pas le seul acide qui opère cette transformation, qu'elle peut avoir lieu également par l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique concentrés.

» J'ai pensé d'abord qu'il pouvait se produire, par l'action de ces acides des corps analogues à l'acide sulfostéarique, mais cette opinion n'a pas été de longue durée. En effet, après des lavages réitérés à l'eau, la matière grasse bleue ne contient plus de trace de soufre ou d'acide sulfurique, et si elle possède la plupart des caractères des acides gras, c'est qu'elle est impure et que ces acides entrent pour moitié environ dans sa composition. A l'état brut, la matière bleue dont je viens de signaler l'existence est entièrement insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool, l'éther et les essences. Elle est soluble aussi dans des dissolutions alcalines qu'elle colore en vert. De ces dernières dissolutions, la matière nouvelle se sépare avec sa couleur bleue caractéristique, au moyen des acides.

» Ayant remarqué que l'essence de naphte était, de toutes les essences, celle qui semblait la moins propre à dissoudre de grandes quantités du principe bleu, et que cette solubilité diminuait en opérant plusieurs traitements successifs de la même matière, j'ai conçu la pensée que la couleur nouvelle devait une partie de sa grande solubilité dans les divers agents que je viens d'énumérer, à la présence du corps gras, et cette opinion s'est bientôt confirmée, car, après un assez grand nombre de lavages à l'essence de naphte, cette essence ne dissout plus une trace de la couleur bleue, ni à froid, ni à chaud.

» *Préparation.* — Ces faits constatés, voici la méthode de préparation et de purification à laquelle je me suis arrêté :

» Le dégras d'huile de coton, ou, mieux encore, le même dégras après le traitement qu'il subit en fabrique pour le rendre apte à la distillation, est maintenu à une température de 100° pendant cinq à six heures, avec 3 ou 4 pour 100 d'acide sulfurique concentré. Ce contact doit être prolongé d'ailleurs jusqu'à ce que la couleur verte, que ces dégras prennent d'abord, ait fait place à une couleur d'un bleu noir. La matière bleue ainsi obtenue contient 48 pour 100 d'acides gras; elle retient un peu d'acide sulfurique libre et du sulfate de soude ou du sulfate de chaux. Des lavages répétés à l'eau chaude séparent d'abord ces derniers produits, et cette séparation est plus complète encore lorsque, après un lavage à l'eau, on dissout la matière bleue dans de l'alcool et qu'on la précipite ensuite par l'eau qui n'en retient pas une trace, mais qui en sépare l'acide et le sulfate échappés au lavage.

» Pour opérer la séparation des corps gras, on effectue plusieurs lavages successifs à l'essence de naphte, laquelle dissout un peu de couleur bleue tout aussi longtemps qu'il existe encore des corps gras en mélange, mais qui n'en dissout plus une trace lorsque ces lavages ont été répétés plusieurs fois.

» *Propriétés.* — Je considère la couleur bleue ainsi préparée comme chimiquement pure, sa combustion sur une lame de platine ne laisse plus de cendres, et sa fusibilité à une température élevée, qui lui avait été communiquée par la présence des matières huileuses lorsqu'elle était impure, a totalement disparu. Disons toutefois que tous les efforts qui ont été faits pour l'obtenir à l'état cristallisé ont été infructueux.

» La matière purifiée diffère encore essentiellement, par d'autres propriétés, de la matière brute. Cette dernière, très-soluble dans l'alcool et l'éther, est également soluble à froid dans des dissolutions alcalines de potasse, de soude ou d'ammoniaque, qui prennent une couleur d'en vert foncé; la matière pure, au contraire, n'est plus soluble, à la température de 90° alcoolométriques que dans la propor-

tion de 1,30 pour 100, et dans l'éther pur que dans la proportion de 12 pour 100.

» Si l'on opère à chaud, une plus grande quantité de matière colorante se dissout et se précipite par le refroidissement à l'état grenu sans apparence cristalline. Elle est insoluble dans les dissolutions alcalines à froid; par une longue ébullition, une petite quantité s'y dissout et colore légèrement le liquide en vert; ce liquide, par l'addition d'un excès d'acide sulfurique ou muriatique, se décolore, et la matière nouvelle se précipite totalement avec sa belle couleur bleue. Lorsque par une précipitation, soit en étendant d'eau les dissolutions alcooliques, soit en ajoutant un acide aux dissolutions alcalines, des flocons de couleur bleue sont suspendus dans le liquide, on peut recueillir les parcelles bleues tenues en suspension, en agitant le liquide avec un peu d'éther, qui s'empare jusqu'aux dernières traces de la couleur, et la dissolution éthérée vient surnager.

» La couleur nouvelle est un peu plus soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. En contact avec l'acide sulfurique concentré, elle s'y dissout et le colore en pourpre. En ajoutant de l'eau à cette dissolution, la couleur bleue reparait et se précipite entièrement.

» Les acides phosphorique, chlorhydrique et acétique, même bouillants, n'en subissent aucune altération.

» *Point de vue théorique.* — L'alcool et l'éther, par une longue ébullition, ou à froid par leur seul contact prolongé pendant quelques semaines, altèrent la couleur nouvelle, la font passer d'abord au vert, puis, successivement, au brun. Cette circonstance m'a fait abandonner toute tentative de purification de la matière nouvelle par ces agents; l'essence de térébenthine l'altère également et plus promptement encore; à chaud, cette action est immédiate. Le sulfure de carbone agit de même, mais avec moins d'énergie.

» Est-ce par désoxydation que cette altération a lieu? On doit le supposer dans ces diverses circonstances; cependant, les agents

réducteurs en général, tels que l'hydrogène naissant, l'acide sulfureux, les protoxydes de fer et d'étain, l'acide arsénieux, n'altèrent pas l'éclat de la couleur nouvelle, tandis que les agents oxydants, tels que l'acide nitrique, l'acide chromique, le perchlorure de fer, le chlore, le brome, l'iode, la détruisent aussitôt le contact.

» La matière nouvelle, convenablement purifiée, chauffée à l'air sur une lame de platine, s'enflamme et donne un charbon volumineux qui brûle très-difficilement, mais dont la combustion ne laisse pas de cendres.

» Comme moyen de combustion, en vue de l'analyse, j'ai eu recours à un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb.

» Avec la matière séchée à 100°, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. 0,466 de matière, 1,204 d'acide carbonique et 0,343 d'eau.

II. 0,377 de matière, 0,968 d'acide carbonique et 0,290 d'eau ⁽⁴⁾.

» Soit pour 100 parties de matière :

	I.	II.	Moyenne.
C.....	70,46	70,02	70,24
H.....	8,17	8,54	8,35
O.....	21,37	21,44	21,41

» Résultats auxquels correspond assez exactement la formule de



soit

C.....	69,87
H.....	8,22
O.....	21,91

Quoiqu'il m'ait été impossible d'obtenir la matière nouvelle cristallisée, soit par sublimation, même en opérant la distillation

(4) Dans des essais qui ont eu lieu en vue de constater si la matière contient de l'azote, des traces de ce corps ont été obtenues, mais tellement faibles, qu'on ne saurait les attribuer qu'à des circonstances accidentelles.

dans le vide, soit par le refroidissement graduel de ces dissolutions dans l'alcool ou l'éther, il est difficile de ne pas la considérer comme un composé organique nouveau bien défini, et la confirmation de cette opinion se trouve surtout dans la constatation de l'existence des composés que cette matière produit, par son contact avec l'acide nitrique, le chlore, l'iode, le brome. La combinaison nitrée a d'abord fixé mon attention.

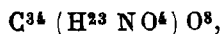
» *Composé nitreux.* — On obtient ce composé en projetant, peu à peu, la matière nouvelle, finement pulvérisée, dans de l'acide nitrique concentré; par le contact, il se forme aussitôt une combinaison solide de couleur jaune, qu'il convient de broyer avec une nouvelle quantité d'acide nitrique, pour obtenir une transformation bien complète; le composé nitreux ainsi obtenu est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, se séparant en partie par le refroidissement, sous forme grenue, de ses dissolutions saturées à chaud; le produit, ainsi déposé, de la dissolution alcoolique, et bien lavé à l'eau, joue le rôle d'un acide; il est facilement soluble dans les dissolutions alcalines, desquelles les acides le précipitent sans altération.

» Sa dissolution dans l'ammoniaque donne, avec le nitrate d'argent et l'acétate de plomb, des précipités grenus.

» 0,355 de cette matière, séchée à 100°, ont donné 0,785 d'acide carbonique et 0,216 d'eau; ce qui donne, pour 100 parties :

C.....	60,28
H.....	6,76

Chiffres qui se rapprochent beaucoup de la formule

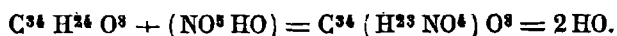


laquelle donnerait

C.....	60,51
H.....	6,82

» L'analyse de ce composé nitreux est une confirmation bien

grande de l'exactitude de la formule donnée comme résultat de mes analyses de la matière bleue, car



» Ainsi, dans le composé nouveau, 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent d'acide hyponitrique.

» Pour arriver d'une manière plus irrécusable à démontrer que j'étais en présence d'un produit à composition constante et bien déterminée, j'ai cherché à produire d'autres exemples de substitution dans l'action du chlore, du brome et de l'iode.

» Ces agents, de même que l'acide nitrique, détruisent la couleur bleue avec une grande rapidité, en formant avec elle des combinaisons incristallisables qui renferment proportionnellement et dans le rapport du poids équivalents, autant de chlore, de brome et d'iode qu'il y a eu d'hydrogène éliminé.

» *Composé chloré.* — Pour la préparation de la combinaison chlorée, on fait passer un courant de chlore dans les dissolutions alcooliques de la matière pure, jusqu'à destruction de toute coloration bleue; le corps formé étant moins soluble dans l'alcool que la lumière bleue qui l'a fourni, en est précipité sous forme de flocons jaunes. Cette matière, aussi peu que les autres, n'a pu être obtenue cristallisée.

» Après deux purifications successives, en laissant se précipiter le composé chloré de sa dissolution alcoolique chaude, on y a déterminé la quantité de chlore fixée, en le calcinant avec du carbonate de soude pur, après l'avoir séché à 100°.

» 0^{gr.}, 543 de matière ont donné 0^{gr.}, 252 de chlorure d'argent équivalent à 11,47 pour 100 de chlore. Or, la formule de C³⁶ (H²³ Cl) O⁸, exigerait 10,87 pour 100 de chlore, ce qui se rapproche beaucoup du résultat de mon analyse et établit une analogie bien grande entre le composé chloré et celui nitreux.

» Les composés iodés et bromés ont, sans doute, une composition correspondante, aucun n'a pu être obtenu cristallisé.

» Tous ces composés jouent d'ailleurs le rôle d'acide, aucun ne forme avec les bases des sels cristallisables.

» En vue de préparer un sel de chaux avec la combinaison chlorée, on a versé goutte à goutte de la dissolution alcoolique bleue dans une dissolution chaude d'hypochlorite de chaux; la couleur bleue a été détruite immédiatement, et l'on a obtenu un précipité jaune amorphe qui renferme du chlore et de la chaux à l'état de combinaison. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ce qui rend sa purification difficile; aussi son analyse n'a-t-elle pu me donner jusqu'ici que des résultats qui ne se concilient pas bien avec les idées théoriques que l'examen du composé chloré me parait devoir faire admettre.

» Des recherches ultérieures éclaireront ce point de la question; ces recherches devront comprendre toutes les lacunes qui, au point de vue théorique, peuvent encore exister dans mon travail, notamment en ce qui concerne les combinaisons chlorées, bromées et iodées. Mais les résultats déjà obtenus ne laisseront pas de doute dans l'esprit des chimistes sur l'existence réelle d'une matière organique nouvelle, se rapprochant, par une partie de ses propriétés, de l'indigo et de la chlorophylle.

» Il reste encore un autre point à élucider: c'est d'établir si la matière nouvelle ne peut pas être obtenue dans d'autres circonstances que dans le traitement approprié de l'huile de coton, comme mes premières tentatives à cet égard semblent l'indiquer (1).

» *Point de vue industriel.* — Depuis bientôt un an que mes études ont été commencées sur cette intéressante matière colorante, je me suis convaincu de plus en plus de la circonspection avec laquelle il convient de livrer à la publicité des faits scientifiques qui touchent directement aux intérêts de l'industrie.

(1) L'action directe de l'acide sulfurique sur l'huile de coton épurée et même sur l'amande de la graine de coton, ne donne pas de coloration en bleu. La capsule ligneuse qui renferme cette amande se charbonne par l'acide sulfurique; traitée par une dissolution alcaline, elle lui communique une couleur jaune qui, à l'air, passe au violet et dont les acides séparent le principe colorant à l'état de flocons bruns.

» En voyant se reproduire avec une extrême facilité et une grande économie une matière bleue aussi éclatante que l'indigo, une matière qui résiste aux acides les plus énergiques, aux acides sulfurique et phosphorique concentrés comme l'indigo et, de plus, à l'acide muriatique et au perchlorure d'étain bouillant auxquels l'indigo ne résiste pas, je devais croire que j'avais en main une couleur nouvelle susceptible d'applications immédiates nombreuses, et dont la production au grand jour de la publicité pouvait faire supposer que l'indigo et le bleu de Prusse, comme aussi la couleur nouvelle, dérivée de l'aniline, avaient trouvé une rivale redoutable.

» Après avoir déposé à l'Académie, dans sa séance du 12 novembre dernier, un paquet cacheté, pour établir l'état de mes recherches à cette date, j'ai voulu, pour en livrer le résultat au public, pouvoir le prévenir, s'il était nécessaire, contre des illusions premières, qui trop souvent compromettent, dans l'avenir, jusqu'au côté sérieux des observations scientifiques. Je me suis donc livré à une série de recherches tendant à l'application de la matière colorante nouvelle à la teinture.

» Cette matière ayant la propriété d'être soluble dans l'alcool, cette dissolution me servit d'abord de bain de teinture; plusieurs immersions, à chaud, dans la dissolution alcoolique, en laissant sécher les étoffes entre chaque immersion, leur communiquent une couleur bleue intense; mais, peu de temps après la teinture, on s'aperçoit que cette couleur verdit, et fait bientôt place à une teinte d'un jaune brun. Ce résultat est évidemment dû à une oxydation au contact de l'air, oxydation facilitée par la lumière et surtout par l'action directe des rayons solaires, car les tissus colorés étant conservés à l'obscurité, et mieux encore dans une atmosphère d'acide carbonique, se maintiennent infiniment mieux.

» Les efforts de l'industrie devant tendre à donner quelque stabilité à cette magnifique couleur, j'ai essayé d'en déterminer la fixation sur les étoffes par l'intermédiaire des mordants.

» Comme la matière nouvelle joue le rôle d'un acide plutôt que d'un alcali, j'ai cherché à la fixer sur les étoffes à l'état de combinaison avec divers oxydes.

» Des étoffes de coton, de laine et de soie, préparées avec un mordant d'alumine, ont été teintes dans la dissolution alcoolique chaude, mais la couleur fixée a conservé sa grande altérabilité. L'application de l'alun, après la teinture directe des étoffes dans la dissolution alcoolique, a donné les mêmes résultats.

» Avec le mordant de sesquioxyde de fer, la destruction de la couleur est encore plus prompte, l'oxyde de fer servant d'agent d'oxydation.

» L'acide stannique, fixé sur les étoffes au milieu d'un bain de stannate de soude, suivi d'un bain d'acide sulfurique faible, ou au moyen d'un bain de perchlorure d'étain, suivi d'un bain faible d'hypochlorite de chaux, n'a donné, de même, qu'une teinture sans stabilité.

» Enfin, les oxydes de plomb et de mercure n'ont pas fourni de résultats plus satisfaisants.

» J'ai essayé aussi de faire un bain de teinture en mettant à profit la faible solubilité, à chaud, de la couleur nouvelle dans les dissolutions de savon rendues très-alkalines, en précipitant ensuite la couleur sur les étoffes avec un bain acide, mais la couleur a été moins vive, sans être plus solide.

» Tous ces faits justifient mon extrême réserve lorsqu'il s'agit de caractériser le côté industriel de mes observations; est-ce à dire que l'industrie doit abandonner l'espoir de donner un jour une certaine fixité à la couleur nouvelle? Non certes, et ce qui doit engager les teinturiers à poursuivre des recherches dans cette vue, c'est l'incomparable pureté de cette couleur, c'est son inaltérabilité en présence des acides les plus énergiques, c'est, enfin, le bon marché de sa production, surtout si, pour les usages industriels, la matière brute, résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les dégras d'huile de coton, pouvait trouver directement son emploi dans la teinture, l'impression ou la peinture.

» Puissent mes incitations, en faveur de tentatives nouvelles, ne pas rester stériles! »

CHIMIE.

EXPÉRIENCES

POUR SERVIR A L'ÉTUDE DE L'ACIDE FLUORIQUE ET DES FLUATES.

1825.

(Société des Sciences de Lille, IV. 256).

La question de savoir si l'acide fluorique est un oxacide ou un hydracide a déjà été agitée bien souvent, et par des chimistes du plus haut mérite, sans avoir été décidée ; il semblerait donc qu'il reste bien peu à faire pour épuiser tous les moyens de parvenir à cette connaissance. Cependant de nouvelles découvertes mettent quelquefois entre nos mains de nouveaux moyens de parvenir à la vérité.

En supposant l'acide fluorique un oxacide, la décomposition du spath-fluor (fluat de chaux), par l'acide sulfurique, à 1842 de densité, est facile à expliquer, car ce ne serait qu'une simple substitution de base ou décomposition simple par la grande affinité de l'acide sulfurique pour la chaux. Si, au contraire, l'acide fluorique est supposé être un composé du radical fluor et d'hydrogène, il faudra admettre nécessairement la décomposition de l'eau que

contient l'acide sulfurique à 1842 de densité; l'hydrogène de l'eau se porterait sur le fluor du spath fluor, qui, dans cette hypothèse, serait un fluorure de calcium; et l'oxygène de l'eau se combinant au calcium, produirait la chaux qui se combinerait ensuite à l'acide sulfurique, tandis que l'acide fluorique se dégage à l'état de vapeur.

L'opinion que l'acide fluorique est un hydracide a été préférée par quelques chimistes à cause des rapports qui existent entre cet acide et les autres hydracides; cependant, jusqu'ici nous n'avons pas de raisons positives ni de preuves concluantes pour admettre cette opinion plutôt que l'autre, et M. Berzélius, dans ses dernières recherches sur l'acide fluorique et ses composés, persiste dans l'hypothèse que l'acide fluorique est un composé de fluor et d'oxygène, et que, par conséquent, le spath fluor est un véritable fluaté de chaux. D'après son analyse, en convertissant le spath fluor en sulfate de chaux par l'acide sulfurique à 1842 de densité, sa composition serait de 100 acide fluorique et 266,406 d'oxyde de calcium (1).

Nous avons vu que, pour expliquer le mode de formation de l'acide fluorique comme hydracide, en mettant de l'acide sulfurique à 1842 de densité en contact avec le spath fluor, nous étions obligés d'admettre la décomposition de l'eau qui est combinée à l'acide sulfurique. Les dernières recherches de M. Bussy sur l'acide sulfurique de Nordhausen ont constaté plus positivement la nature du produit blanc et floconneux obtenu par la distillation de cet acide à une douce chaleur, produit qui, d'après ses résultats, est de l'acide sulfurique anhydre. En mettant cet acide ainsi obtenu en contact avec le spath fluor, j'espérais obtenir de l'acide fluorique si le spath fluor est un fluaté de chaux; mais aucune décomposition n'ayant eu lieu, je ne saurais plus admettre le spath fluor comme un véritable fluaté de chaux, mais bien comme un composé de fluor et de calcium, et l'acide fluorique comme un composé d'hydrogène et de fluor, devant porter le nom d'acide hydrofluorique.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, vol. XXVII, p. 469.

Voici comment j'ai disposé mon appareil pour faire cette expérience :

Après avoir préparé, avec beaucoup de soin, une certaine quantité d'acide sulfurique anhydre, je fis communiquer le tube en verre qui le renfermait avec un tube en platine contenant du spath fluor calciné préalablement dans un creuset de platine. A l'une des extrémités du tube en platine, j'adaptai un tube en verre pour recueillir le gaz sur le mercure. Après avoir chauffé ce spath fluor à une température approchant du rouge-brun dans le tube de platine, je fis arriver un courant de vapeur d'acide sulfurique anhydre, mais il n'y eut aucune réaction; l'acide sulfurique vint se condenser en partie dans le tube de dégagement, et il ne se produisit aucune trace d'acide fluorique. L'acide sulfurique anhydre fut de même mis à l'état liquide en contact avec le spath fluor, sans qu'il y eût aucune décomposition; aucune partie du spath fluor ne fut convertie en sulfate de chaux.

Je répétei la même expérience en faisant passer de la vapeur provenant de l'acide sulfurique à 1,842 de densité sur du spath fluor, dans les mêmes circonstances, et à l'instant même il y eut un dégagement considérable d'acide fluorique qui rongea le tube de verre.

Ces expériences tendent donc à nous confirmer dans l'opinion que l'acide fluorique, que la plupart des chimistes regardent comme un composé de fluor et d'oxygène, est un véritable hydracide, et que les fluates actuels sont des fluorures ou hydrofluates.

100 parties de spath fluor traitées par l'acide sulfurique à 1,842 de densité, ont fourni à M. Berzélius 175 parties de sulfate de chaux sèche, lesquels contiennent 73,553 de chaux, et par conséquent 52,849 de calcium.

Or, 100 parties de fluorure de calcium contenant 52,849 de calcium, il devra y avoir 47,181 de fluor. La composition du fluorure de calcium serait donc :

47.181 fluor.

52.819 calcium.

Voici comment je parvins à déterminer la composition de l'acide hydrofluorique : Je fis passer du gaz acide hydrochlorique (desséché par le chlorure de calcium) à travers un tube de platine contenant du spath fluor calciné, le tout étant porté à la chaleur rouge. L'acide hydrochlorique produisit la décomposition du fluorure de calcium ; ce dernier fut converti totalement en chlorure de calcium, et l'acide hydrofluorique libre se dégagaa, corroda le tube de dégagement en verre, et fut recueilli dans un flacon contenant de l'eau distillée : il s'y dissolvit entièrement en laissant déposer la silice que lui avait fournie le verre à l'état d'une gelée transparente, et l'on n'obtint aucune trace de gaz hydrogène.

C'est ainsi qu'en mettant en contact l'acide hydrochlorique à une haute température avec 100 parties de fluorure de calcium, les 52,849 parties de calcium qui entrent dans la composition du fluorure se combinent à 90,598 parties de chlore, pour former 143,447 de chlorure de calcium qui reste dans le tube de platine.

Or, ces 90,598 parties de chlore sont combinées dans l'acide hydrochlorique, à 2,511 parties d'hydrogène ; pour déccomposer 100 parties de fluorure de calcium, il a donc fallu 93,109 d'acide hydrochlorique, et comme il ne s'est pas dégagé d'hydrogène pendant l'opération, les 47,181 de fluor que contiennent 100 parties de fluorure de calcium se sont combinés aux 2,511 parties d'hydrogène pour former 49,692 parties d'acide hydrofluorique.

La composition de l'acide hydrofluorique est donc, en poids, de :

Fluor	94.941	100.00
Hydrogène.....	5.059	5.327

Une observation qui mérite de fixer l'attention, c'est que, lors de la décomposition du fluorure de calcium par l'acide hydrochlorique, l'expérience, deux fois répétée, m'a toujours fourni, outre le dégagement d'acide fluorique silicé, une certaine quantité de chlore libre et très-sensible par la facilité avec laquelle il attaque le mercure. Ce chlore est-il le résultat nécessaire de la réaction qui a lieu, ou

provient-il de ce que le spath fluor contenait un peu de peroxyde de manganèse? C'est ce qu'il ne m'a pas encore été possible de vérifier exactement, n'ayant pas de fluorure de calcium bien pur à ma disposition.

Dans la supposition où le dégagement du chlore résulterait de la réaction de l'acide hydrochlorique sur le fluorure de calcium pur, il faudrait que l'acide hydrofluorique contint encore moins d'hydrogène que dans les proportions établies ci-dessus. Lorsque j'aurai le loisir de répéter avec soin ces expériences sur des produits parfaitement purs, il me sera facile de déterminer la quantité de chlore en excès, en faisant passer ce gaz dégagé à travers une dissolution d'ammoniaque et en déterminant la quantité d'azote, résultat de la décomposition de l'ammoniaque, abstraction faite toutefois de celui qu'a pu fournir l'air renfermé dans l'appareil. Ce seul moyen pourra me fournir un résultat rigoureux; car l'emploi du mercure ne déterminerait pas assez exactement la quantité de chlore qui se dégage.

Dans le cours de ce petit travail sur l'acide hydrofluorique, j'ai tenté quelques expériences relatives à l'action des acides sur les chlorures. Tous semblent se comporter à l'égard de l'acide sulfurique sec comme le fluorure de calcium. Cependant, en faisant réagir l'acide sulfurique sec sur du chlorure de sodium renfermé dans un tube de platine et chauffé à une température de rouge-brun, il y a eu réaction et formation d'une certaine quantité de sulfate de soude et d'un sel double de soude et de platine qui a la propriété de cristalliser très-faiblement en aiguilles déliées d'un jaune citron. Sans doute le sel marin ou l'acide sulfurique n'étaient pas parfaitement secs, malgré le soin que l'on mit à faire cette expérience.

SUR LA THÉORIE DE LA FABRICATION DU PAIN.

1829.

(Société des Sciences de Lille, VII. 39.)

Les chimistes, sans admettre l'opinion de Tourcroy que la *levée* du pain est le résultat d'une fermentation spéciale, propre à la pâte de farine, ne sont pas bien fixés sur la nature de la réaction qui se développe dans la pâte.

Le levain détermine-t-il un commencement d'altération du gluten? Y a-t-il altération de la fécule, conversion en sucre, en alcool ou en acide; enfin la présence de la levure de bière dans la pâte y produit-elle les mêmes modifications que le levain? Ce sont des questions que, dans l'état actuel de la science, il est encore difficile de résoudre d'une manière satisfaisante. L'on est toutefois généralement d'accord pour admettre que c'est l'acide carbonique développé, qui, retenu par la viscosité de la pâte, produit la levée du pain.

Sans m'arrêter à l'examen de l'état d'association où se trouvent les éléments de la farine après la cuisson du pain, je vais chercher à répondre à cette question, qui me semble la plus importante pour la théorie de la panification: Dans la fabrication du pain, les éléments de la farine doivent-ils être nécessairement modifiés par une fermentation pour devenir aptes à donner par la cuisson un pain savoureux et facile à désigner; ou l'altération qu'on laisse développer dans la pâte n'a-t-elle lieu que dans l'unique but de développer des gaz qui, par leur action expansive, font lever le pain?

Nul doute qu'en laissant pendant quelque temps de la pâte de farine au contact de l'air, il ne s'y développe la fermentation acide; la présence de l'acide acétique produit est assez sensible pour rendre ce fait incontestable. Cette pâte aigrie servant de levain, il faut admettre que la fermentation acide joue le rôle principal dans la levée du pain préparé avec ce ferment.

Si, au lieu de faire usage de levain ou pâte aigrie, l'on pétrit la pâte récemment préparée avec de la levure de bière, aussitôt les phénomènes d'une fermentation plus énergique que dans le cas précédent se manifestent, et certes il est difficile d'admettre que dans cette dernière circonstance, il y ait fermentation acide, puisque la pâte levée n'altère nullement les couleurs végétales, et qu'elle répand une couleur aromatique due probablement à l'alcool. L'on est donc conduit à reconnaître que la levée du pain peut avoir lieu par la fermentation alcoolique comme par celle acétique. Or, l'altération qui survient dans les éléments de la farine ne saurait être la même dans l'un et dans l'autre cas. La qualité du pain se ressent même du mode de fermentation mis en usage. Le pain qui a levé par la levure est beaucoup plus agréable et ordinairement plus léger que celui qui a été préparé avec le levain, surtout si le levain mis en usage était un peu avancé. Le pain préparé avec de la levure seulement, peut acquérir une saveur amère lorsque ce ferment a été employé en quantité considérable. Cette saveur amère n'appartient pas au ferment, mais à une matière résineuse provenant des fleurs de houblon et qui est en suspension dans la levure. Comme cette matière est d'une pesanteur spécifique plus considérable que la fécule qui sert de ferment, on pourra facilement obtenir le ferment pur par voie de décantation, en délayant la levure dans deux ou trois fois son volume d'eau. Cette précaution peut être d'un grand avantage dans la boulangerie et surtout dans l'art du pâtissier et du confiseur.

Maintenant qu'il me semble suffisamment établi qu'une fermentation acide ou alcoolique peut indistinctement faire lever le pain par le dégagement de l'acide carbonique, voyons si l'action qu'exerce

sur la levée du pain la présence des diverses matières salines, dont j'ai parlé dans un précédent travail, trouve son explication dans l'influence que ces mêmes sels ont sur la fermentation du sucre.

Les mélanges suivants ont été soumis à une température convenable à la fermentation, dans des flacons munis de tubes de dégagement pour les gaz.

N° 1.	—	200 gr.	d'eau,	50 gr.	de sucre,	5 gr.	levure comprimée.
2.	—	id.		id.		id.	et 1 gr. alun.
3.	—	id.		id.		id.	1 gr. sulfate de cuivre.
4.	—	id.		id.		id.	0,02 gr. id.

Le dégagement du gaz dans le N° 2 (alun) a marché avec une activité aussi grande que dans le N° 1.

Le N° 3 (1 gramme sulfate de cuivre) n'a manifesté aucun mouvement de fermentation.

Le N° 4 (0 gr. 02 sulfate de cuivre) a été un peu retardé, mais a donné finalement autant de gaz que le N° 1.

Les diverses liqueurs distillées au bout de quinze jours ont donné :

Le N° 1, un liquide marquant 12 degrés centésimaux à 15° de température.

Le N° 2, quoique ayant fourni à peu près autant de gaz que le N° 1, a fourni à la distillation une liqueur marquant 0, à l'alcoomètre.

Le N° 3 a aussi donné 0°.

Le N° 4 a donné 10°.

Ainsi la fermentation a été entièrement arrêtée par la plus forte dose de sel cuivreux ; elle a été un peu ralentie par une portion plus faible de ce sel. L'alun a développé beaucoup de gaz, mais sans donner d'alcool : le liquide distillé ne contenait pas sensiblement d'acide acétique.

Sans nous arrêter pour le moment à la réaction particulière due à la présence de l'alun dans la liqueur sucrée, nous pouvons conclure de ces expériences, plusieurs fois répétées avec les mêmes résultats, que le sulfate de cuivre ne saurait agir dans la fabrication du pain en activant la fermentation; que ce sel tend, au contraire, à la ralentir et à l'arrêter totalement pour peu qu'il se trouve en quantité considérable en présence des principes fermentescibles (4). Quelle action se sel exerce-t-il donc sur la pâte? Il semble la raffermir et l'empêcher de s'étendre; effet bien extraordinaire, surtout si l'on considère par quelle petite quantité de ce sel métallique il est produit. Ce phénomène particulier doit être rangé parmi les nombreuses anomalies que la science a observées, mais qu'elle a vainement cherché à expliquer.

Nous voyons dans les résultats des expériences précédentes, que la présence de l'alun a empêché la formation d'alcool sans arrêter le dégagement d'acide carbonique. Un effet analogue ne doit-il pas avoir lieu dans la pâte, lorsqu'on la fait lever avec de la levure en présence d'alun?

Cela étant, pourrions-nous admettre encore qu'il soit nécessaire que, dans la confection du pain, les éléments de la farine éprouvent des modifications: ne serons-nous pas fondés de croire que la présence de l'acide carbonique seul est nécessaire pour disposer de la pâte à donner par la cuisson un pain possédant toutes les qualités requises par les consommateurs? Si cette opinion doit prévaloir: il suffira de développer de l'acide carbonique ou un gaz quelconque, dans toutes les parties de la pâte visqueuse, pour pouvoir la convertir en pain par la cuisson, sans lui faire éprouver aucune fermentation.

J'ai tenté quelques essais dans le but de confirmer ces hypothèses

(4) Cela se trouve d'accord avec ce qui avait lieu dans la pratique; car les boulangers qui faisaient emploi de sulfate de cuivre se servaient d'une plus grande quantité de levure que d'habitude; mais ils diminuaient la quantité de levain ou le supprimaient totalement. Le levain possède, comme le sel cuivreux, la propriété de raffermir les pâtes et de les empêcher de couler.

par l'expérience. J'ai cherché à développer au milieu de la pâte du gaz acide carbonique produit par d'autres réactions que la fermentation. J'ai pétri de la farine avec du bi-carbonate de potasse et j'ai porté cette pâte au four ; elle a levé dès la première impression de la chaleur : mais le pain était altéré par l'alcali ; il avait une couleur jaune , analogue à celle du pain d'épices. Dans une seconde expérience j'ai fait de la pâte avec du bi-carbonate de soude et l'ai pétrie rapidement avec de l'acide hydrochlorique faible dans la proportion convenable pour saturer la soude employée et la convertir en sel marin. La pâte a levé au four , mais soit que la quantité de gaz n'ait pas été assez considérable ou que le gaz ne se soit pas dégagé uniformément dans toutes les parties à la fois , le pain (parfaitement blanc et de bonne saveur) a été beaucoup plus lourd que dans le travail à la levure. Il est toutefois incontestable que la pâte avait levé infiniment plus que si je l'avais portée au four sans addition d'aucun ferment ou produit destiné à dégager artificiellement du gaz.

Quoique les résultats des expériences dont je viens de parler, n'aient pas été aussi heureux que j'en avais l'espoir , il me semble qu'ils confirment suffisamment l'opinion que , dans la fabrication du pain , il n'y a que l'action mécanique du gaz qui soit nécessaire pour diviser convenablement la pâte , la rendre légère et lui permettre d'être pénétrée uniformément par la chaleur.

NOTE
SUR
DIVERSES RÉACTIONS CHIMIQUES.

1828.

(Société des Sciences de Lille, VI, 132).

§ I. — EXPÉRIENCES POUR SERVIR A L'ÉTUDE DE L'ARSÉNITE DE CUIVRE.

(Vert de Scheele).

Ayant mis de l'arsénite de deutoxyde de cuivre en contact avec une dissolution concentrée de potasse caustique, ce sel acquit d'abord une couleur verte plus foncée, et se dissolvit ensuite en communiquant à la liqueur une couleur bleue. Peu à peu cette couleur bleue disparut par la formation d'un dépôt d'un jaune orangé. Après avoir décanté la liqueur surnageante, j'y versai un petit excès d'acide acétique : dans cet état elle donnait un précipité jaune abondant par l'hydrosulfate d'ammoniaque, et un précipité bleu pâle par le sulfate de cuivre. Ayant fait évaporer à siccité cette liqueur rendue légèrement acide, je traitai par l'alcool la matière saline blanche que j'obtins, afin d'en séparer l'acétate de potasse produit, et je fis redissoudre dans l'eau chaude la portion restée insoluble. La dissolution aqueuse par refroidissement produisit une grande quantité de cristaux d'arséniate acide de potasse, sous la forme de prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces.

Il restait à m'assurer de la nature de la poudre jaune qui s'était substituée à l'arsénite de cuivre.

Après l'avoir recueillie sur un filtre, je la lavai à l'eau chaude; sa couleur jaune se changea aussitôt en une couleur brune, et les eaux de lavage encore alcalines, abandonnèrent par le refroidissement un peu de cette matière brune sous la forme de paillettes cristallines.

Chauffée au chalumeau, cette poudre brune acquerrait une couleur rouge et se réduisait ensuite en un bouton de cuivre métallique, avec production d'une forte odeur arsénicale. Chauffée au rouge dans une cornue, il ne se dégageait aucune portion d'oxyde d'arsenic ni d'arsenic métallique.

L'acide muriatique concentré dissolvait cette poudre brune: l'eau formait dans cette dissolution de couleur olive, un précipité blanc très-abondant qui se colorait en jaune par la potasse, et qui, au contact de l'air, acquérait une couleur bleue; mise en contact avec l'acide nitrique, elle s'y dissolvait avec un dégagement abondant de deutoxyde d'azote: la liqueur nitrique laissait précipiter, par l'action de la potasse, un arséniate de deutoxyde de cuivre.

Ces expériences m'ont conduit à penser que la poudre jaune obtenue par l'action de la potasse caustique sur le vert de Schéele, n'était autre chose qu'un arséniate de protoxyde de cuivre; que la dissolution muriatique avait laissé précipiter par l'action de l'eau un sous-arséniate de protoxyde, acquérant comme lui, par l'action de la potasse, une couleur jaune.

En résumé, l'action de la potasse caustique sur l'arsénite de deutoxyde de cuivre consiste à transformer l'acide arsénieux ou acide arsénique aux dépens d'une portion de l'oxygène du deutoxyde de cuivre, et à former un arséniate alcalin avec la portion d'acide arsénique abandonnée par le cuivre, en raison d'un état inférieur d'oxydation.

Une réaction analogue a lieu lorsqu'on soumet le vert de Schéele à une température élevée.

L'opération étant faite dans une cornue, j'ai remarqué qu'il se dégageait d'abord de la vapeur d'eau et ensuite une abondante quantité de vapeurs blanches d'acide arsénieux.

Au fond de la cornue j'ai trouvé une masse fondue, un peu boursoufflée, de couleur violette, et d'un aspect cristallin.

L'examen de cette matière m'y a fait reconnaître la présence d'un peu d'acide arsénique libre, facile à séparer par l'eau, et de l'arséniate de protoxyde de cuivre, le même sel que j'ai obtenu par l'action de la potasse caustique sur le vert de Scheele (1).

§ II. — ACTION DE L'AMMONIAQUE LIQUIDE SUR LE SULFURE D'ARSENIC.

Ayant abandonné à elle-même une dissolution ammoniacale de sulfure d'arsenic (réalgar), j'ai remarqué que peu à peu le sulfure d'arsenic qui était en excès au fond du flacon, disparaissait, et était remplacé par de petits cristaux aiguillés d'un jaune pâle, mêlés à d'autres cristaux plus grands, incolores, transparents, affectant la forme de tables rectangulaires et de rhomboïdes.

Tout le sulfure d'arsenic ayant disparu après un mois de contact, je fis l'examen des résultats obtenus.

La liqueur encore colorée en jaune était très-alkaline et laissait dégager de l'hydrogène sulfuré, dont il me fut facile de reconnaître la présence, tant par l'odeur, que par une bande de papier imprégné d'une dissolution d'acétate de plomb. Par l'évaporation il s'en précipitait du sulfure d'arsenic.

Les cristaux transparents lavés à l'eau distillée étaient faiblement acides, non déliquescents, très-solubles dans l'eau. Leur dissolution, traitée par l'hydrogène sulfuré, laissait précipiter du sulfure d'arsenic, et le nitrate de baryte y produisait un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau; le sulfate de cuivre y occasionnait un précipité d'arséniate de cuivre.

Ces cristaux, traités par la potasse caustique ou par la chaux, répandaient une forte odeur ammoniacale; chauffés dans une cornue, ils fondaient dans leur eau de cristallisation, laissaient dé-

(1) L'antimonite de cuivre m'a semblé éprouver des modifications analogues par l'action de la chaleur ou de la potasse caustique.

gager de l'ammoniaque, puis de l'acide arsénieux, et donnaient pour résidus un peu d'acide arsenique.

D'après tous ces caractères, il est facile de reconnaître ces cristaux pour de l'arséniate d'ammoniaque.

Le liquide ammoniacal, après séparation du sulfure d'arsenic, ne renfermait plus que cet arséniate.

Les petits cristaux jaunes consistaient en soufre; ils se trouvaient un peu noircis par une poudre très-divisée qui paraît être un peu d'arsenic métallique, ou plutôt de l'hydrure d'arsenic.

Ayant laissé du sulfure d'arsenic en contact avec de l'ammoniaque liquide, pendant plus d'un an, le liquide est devenu entièrement incolore, et ne renfermait plus que de l'arséniate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque en excès.

Pour me rendre compte des changements survenus dans ces circonstances, j'ai dû admettre la décomposition de l'eau, dont l'oxygène se serait porté sur l'acide arsénieux pour le convertir en acide arsenique, et l'hydrogène, en se combinant avec une portion de soufre, aurait formé de l'acide hydrosulfurique.

La facilité avec laquelle l'arsenic se convertit en acide arsenique lorsqu'il est en contact avec des corps qui peuvent lui céder de l'oxygène, nous explique d'une manière satisfaisante, la manière d'agir du sulfure d'arsenic employé quelquefois pour dissoudre l'indigo.

§ III. — SUR LA CRISTALLISATION DE L'OXYDE BLANC D'ARSENIC. (Acide arsénieux).

Ayant abandonné à une évaporation spontanée une dissolution d'oxyde blanc d'arsenic dans l'acide muriatique faible, il s'est déposé contre les parois du vase de grands cristaux transparents, d'une couleur ombrée, que je crus d'abord consister en une combinaison d'acide muriatique avec l'oxide d'arsenic, mais que je reconnus bientôt pour de l'oxyde d'arsenic pur. Ces cristaux affectaient la forme bien distincte d'un octaèdre formé de deux pyramides tétraèdres appliquées base à base. Quelques-uns avaient

celle d'une pyramide tétraèdre tronquée. Ces cristaux présentent cette particularité qu'ils sont parfaitement transparents, ressemblant à la masse vitreuse qu'on remarque quelquefois au milieu des fragments d'oxyde d'arsenic du commerce; tandis qu'habituellement les cristaux d'oxyde d'arsenic obtenus, soit par sublimation, soit par dissolution, sont d'un aspect laiteux et très faiblement translucides.

Cette différence paraît provenir d'un arrangement particulier des molécules, dépendant de la rapidité plus ou moins grande avec laquelle la cristallisation a eu lieu. Les cristaux transparents d'oxyde d'arsenic diffèrent encore de l'oxyde blanc par leur pesanteur spécifique; elle est de 4,055, tandis que la pesanteur spécifique de l'oxyde blanc n'est que de 3,706, selon Bergmann.

§ IV. — SUR LA PRODUCTION DE L'OUTREMER ARTIFICIEL.

L'on arriva à reconnaître la possibilité de préparer artificiellement de l'outremer, lorsque M. Tassaert publia dans les *Annales de Chimie*, V, 89, qu'il avait trouvé dans un four à soude, une matière ressemblant, par ses propriétés physiques, à cette précieuse couleur. Récemment les recherches de M. Guimet et celles de M. Gmelin ont eu les résultats les plus satisfaisants. Les procédés de préparation publiés jusqu'ici présentent toutefois assez de complication pour maintenir le prix de l'outremer artificiel à un taux fort élevé. Dans le désir de voir simplifier bientôt ces procédés, je crois utile de faire connaître un mode de production remarquable par sa simplicité.

En faisant réparer des fours à réverbère servant à calciner du sulfate de soude, je remarque quelquefois que la digue en briques, qui sépare le produit du foyer, est couverte, en différentes places, d'une couche d'outremer.

Il paraît qu'antérieurement à la formation de l'outremer, il se produit du sulfure de sodium; car les couches bleues sont entourées de petits cristaux brillants d'un rouge brun, formés de ce sulfure.

Le sulfate de soude s'est-il décomposé par l'action seule de la chaleur et de l'oxyde de carbone, ou par l'action simultanée de la chaleur et du charbon du foyer? ou enfin s'est-il décomposé par l'influence de la silice et de l'alumine de l'argile? Ce sont des questions auxquelles je ne saurais encore répondre. Ce qu'il m'est essentiel de constater, c'est la possibilité de faire de l'outremer avec le sulfate de soude et l'argile. Je dois remarquer toutefois que le sulfate de soude, lorsqu'il n'est pas préparé avec un excès d'acide, peut, par *la seule influence de la chaleur* et de l'oxyde de carbone du four à réverbère, se convertir en sulfure et acquérir une couleur d'un rouge brique; aussi longtemps qu'il y a un excès d'acide en présence, cette décomposition ne peut avoir lieu et l'outremer ne saurait se former.

§ V. — SUR LA PRODUCTION DU PERCHLORURE DE MANGANÈSE.

La production des combinaisons binaires des métalloïdes avec le manganèse, correspondantes à l'acide manganésique, a été l'objet des recherches de M. Dumas et ensuite de M. Woehler. Ces combinaisons ont été obtenues par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide manganésique en contact, tantôt avec le sel marin, tantôt avec le fluorure de calcium. Cette production du deutochlorure de manganèse peut avoir lieu sans qu'il soit nécessaire d'amener le manganèse à l'état d'acide manganésique, au moyen de la potasse caustique.

En préparant du chlore par l'action de l'acide muriatique sur le peroxyde de manganèse, j'ai remarqué quelquefois la production d'une certaine quantité de perchlorure de manganèse; je l'ai surtout remarqué dernièrement en préparant du chlorate de potasse. L'eau contenue dans le premier flacon s'est colorée en un vert cuivré et a déposé peu à peu une couche assez épaisse de peroxyde de manganèse, et la dissolution de carbonate de potasse qui se trouvait dans les autres flacons, a pris une couleur rouge fleur de pêcher très-prononcée.

Deux circonstances m'ont semblé devoir faciliter la formation du perchlorure de manganèse, c'est la présence d'un grand excès de peroxyde de manganèse par rapport à la quantité d'acide et la lenteur, ou des interruptions dans la marche de l'opération. On sait depuis longtemps qu'en laissant le peroxyde de manganèse en contact avec une dissolution de muriate acide de manganèse, cette dernière acquiert une couleur rose qu'on a attribuée généralement à la formation d'un muriate de deutoxyde : il se pourrait que cette teinte rose fût due à un peu d'acide manganésique : cela justifierait la formation du perchlorure dans l'opération dont nous venons de parler. Dans cette hypothèse, l'action de l'acide sulfurique concentré sur le peroxyde de manganèse déterminerait la formation d'un peu d'acide manganésique et de sulfate de protoxyde, et non du sulfate rouge de deutoxyde de manganèse, comme c'est généralement admis (1).

§ VI. — L'ACIDE HYDROCYANIQUE EN CONTACT AVEC LES ACIDES
HYDROCHLORIQUE ET SULFURIQUE.

Il m'est arrivé quelquefois de pouvoir conserver pendant des années entières, sans altération, de l'acide hydrocyanique préparé d'après le procédé de M. Gay-Lussac; d'autre fois j'ai remarqué qu'il se décomposait dans les huit jours de sa préparation, ainsi que l'a signalé M. Gay-Lussac lui-même. En recherchant les causes qui pouvaient hâter ou retarder cette décomposition, j'essayai l'action de l'acide hydrochlorique sur l'acide hydrocyanique.

Je mêlai donc de l'acide muriatique liquide avec de l'acide prussique : au bout de douze heures de temps, je vis, à mon grand étonnement, le flacon qui renfermait le mélange, tapissé intérieurement de beaux cristaux jaunes d'or cubiques, dont une partie, disposés en trémies comme le sel marin. Plusieurs de ces cristaux étaient moins colorés, et ceux qui se précipitèrent par un contact

(1) Peut être le fluorure de calcium, qui se trouve en assez grandes quantités dans quelques oxydes de manganèse du commerce, facilite-t-il la volatilisation du manganèse à l'état de fluorure.

plus prolongé, étaient entièrement incolores. La liqueur avait conservé sa limpidité et était diminuée de près de moitié par la formation de ces cristaux. Je recommençai mon expérience en mettant en contact de l'acide muriatique avec moitié d'acide prussique ; et comme la première opération avait eu lieu avec ce dernier acide conservé depuis quelque temps, j'employai pour cette seconde opération de l'acide préparé tout récemment et avec les plus grands soins. Je n'obtins plus de cristaux jaunes, probablement parce que l'acide muriatique était en excès, mais une très-grande quantité de cristaux blancs pareils à ceux qui s'étaient précipités dans la première expérience vers la fin de l'opération.

Ces cristaux blancs, chauffés dans un tube de verre, se réduisent en une vapeur blanche qui se condense sous la forme pulvérulente ; traités par la chaux et de la potasse caustique, ils laissent dégager beaucoup d'ammoniaque, ils sont très-solubles dans l'eau, la dissolution précipite abondamment par le nitrate d'argent. Les cristaux jaunes de la première expérience blanchissaient à la première impression de chaleur, et se comportaient du reste comme il vient d'être dit. A la coloration près, dont je ne connais pas encore la cause, mais que j'attribue à la présence d'un excès d'acide hydrocyanique, ces cristaux blancs semblent n'être autre chose que du muriate d'ammoniaque. Aucun gaz ne s'est dégagé durant le contact des deux acides.

Ces premières expériences me conduisirent naturellement à examiner l'action des autres acides sur l'acide hydrocyanique. Je fis un mélange de parties égales environ d'acide sulfurique et d'acide hydrocyanique ; le mélange se fit difficilement et avec une faible élévation de température. Deux jours de contact ne produisirent aucune matière cristalline, le liquide est resté incolore, et aucun dégagement de gaz n'eût lieu. Je soumis dès lors à l'action de la chaleur le mélange des deux acides : il se vaporisa d'abord de l'acide hydrocyanique, mais bientôt l'odeur de l'acide hydrocyanique disparut, et il se produisit un dégagement abondant d'un gaz inflammable, probablement d'hydrogène carboné, et le liquide,

encore incolore, se solidifia par le refroidissement en une masse cristalline composée d'aiguilles transparentes, bien reconnaissables pour du sulfate d'ammoniaque.

Les expériences que je viens de décrire, encore imparfaites, me semblent devoir trouver quelque jour place dans l'histoire de l'acide hydrocyanique.

DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE

ET DES FERMENTS. (4)

1831.

Société des Sciences de Lille, IX, 78.

Lorsque l'on considère le nombre des recherches qui ont été faites sur les réactions chimiques dont se compose la fermentation alcoolique, et surtout lorsqu'on voit que ces recherches sont dues pour la plupart à des hommes qui ont le plus contribué aux progrès rapides qu'a faits la science dans ces derniers temps, on doit s'attendre à trouver cette partie importante de nos théories chimiques, arrivée à un point où elle ne laisse plus rien à désirer; mais combien peu un examen approfondi de cette question répond à cette première impression; combien peu les documents que nous possédons sont de nature à satisfaire aux exigences d'une science exacte! En effet, si les éléments du sucre peuvent, par les rapports qui existent entr'eux, se prêter à une spéculation scientifique raisonnable pour leur conversion en alcool; si, par le dégagement de l'acide carbonique et la formation d'alcool, nous pouvons justifier l'emploi de tous les principes constitutifs du sucre, avons-nous une seule donnée bien positive sur la cause qui détermine la réaction des

(4) Travail fait en commun avec M. Pelouze.

éléments les uns sur les autres, pour leur faire adopter un autre ordre d'arrangement? Peu de faits viennent encore à l'appui des hypothèses émises sur la cause, en quelque sorte mystérieuse, qui développe ce mouvement tumultueux si remarquable et cette transformation instantanée.

Un corps particulier est la cause déterminante de ce mouvement ; ce corps a reçu le nom de ferment. Quelle est la nature de ce corps, comment s'exerce son action sur les principes fermentescibles? ses éléments entrent-ils pour quelque chose dans la formation de l'alcool? Ce sont là des questions posées depuis longtemps, souvent étudiées, et dont la solution importante pour la théorie, comme elle peut le devenir pour une partie considérable de nos arts chimiques, fournit encore un vaste champ de l'esprit d'investigation des hommes, qui s'occupent des sciences naturelles.

MM. Proust, de Saussure, Gay-Lussac et Thénard ont dirigé plus spécialement leurs recherches sur les causes qui déterminent la fermentation. Ils ont reconnu dans le suc du raisin la présence d'un ferment soluble qui, pour devenir capable d'agir sur les éléments du sucre, exige la présence de l'oxygène : ils ont trouvé dans un des produits de la fermentation des grains, dans la levure de bière, un ferment insoluble ou presque entièrement insoluble dans l'eau, dont l'action peut s'exercer sans la présence de l'air ; enfin, M. Colin, plus récemment, a fait connaître que toutes les matières animales avaient la propriété de développer la fermentation alcoolique dans un laps de temps plus ou moins long. Cet habile chimiste a enrichi de beaucoup de faits remarquables l'histoire de la fermentation ; il a étudié particulièrement le ferment de la bière, dont l'examen chimique avait déjà eu lieu par M. Thénard. Les propriétés de ce corps se rattachent à des phénomènes trop remarquables et trop importants pour la science, pour que les moindres observations nouvelles ne méritent d'être consignées.

Occupés depuis plusieurs mois de l'étude de quelques points fondamentaux de la théorie de la fermentation, nous avons dû porter notre attention plus particulièrement sur les ferments dont la nature

ne nous a pas paru bien définie, malgré les nombreuses recherches dont ils ont été l'objet.

Le ferment dont nous vous entretiendrons aujourd'hui est celui connu sous le nom de levure de bière.

EXAMEN CHIMIQUE DU FERMENT DE LA BIÈRE CONSIDÉRÉ COMME
PRINCIPE IMMÉDIAT.

La levure telle qu'elle est obtenue dans les brasseries, est loin d'être un corps homogène : c'est une fécule blanche délayée dans des quantités variables de bière et colorée par une matière résineuse amère, qui est retenue en suspension dans la masse. Un lavage à l'eau distillée nous a servi pour séparer la bière ; quant à la matière résineuse, nous l'avons isolée par un procédé mécanique. Cette matière, qui paraît provenir des fleurs de houblon (la lupuline) est d'une pesanteur spécifique plus considérable que la fécule blanche, et, pour la séparer, il nous a suffi de délayer la levure plusieurs fois dans de l'eau distillée et de décantier au moment où la matière résineuse s'était déposée. Cette matière, traitée à froid par l'eau, s'y dissout un peu, la colore en fauve et lui communique une saveur amère très-prononcée. Cette dissolution ne précipite pas par la gélatine ; elle n'altère pas la couleur des papiers réactifs, elle ne précipite pas par l'acétate de plomb neutre : ce sel avec excès de base y produit un louche blanchâtre. L'alcool dissout en grande partie cette matière ; la dissolution est brune, elle a une saveur très-amère, laissant dans la bouche un arrière-goût désagréable : elle est troublée par l'eau, et donne par évaporation une matière brune qui, jetée sur des charbons ardents, brûle avec une belle flamme blanche. La partie insoluble dans l'alcool ne cède rien à l'éther ; elle n'a plus de saveur, et ressemble à une matière ligneuse. La bière doit, en grande partie, son amertume à cette matière, qui peut-être contribue aussi à sa coloration.

La levure séparée de cette matière étrangère, et suffisamment lavée à l'eau distillée, étant privée, par une forte pression entre

des doubles de papier Joseph, de l'eau dans laquelle elle avait été délayée, se présente sous la forme d'une poudre inodore, d'une saveur fraîche, qu'il serait difficile de définir, mais qui n'a aucune amertume; elle est d'un blanc un peu jaunâtre. Cette légère nuance jaune nous paraît due à un peu de matière résineuse encore adhérente; car plusieurs traitements à l'alcool décolorent totalement la levure, mais lui enlèvent la propriété d'exciter la fermentation, ce qui nous a fait renoncer à ce moyen de la purifier.

Dans son état pâteux ordinaire, telle qu'elle sort des brasseries, la levure ne contient que 15 pour 100 de matière sèche. Après l'avoir fortement comprimée entre des doubles de papier Joseph, elle avait encore retenu 67 pour 100 d'eau.

La levure desséchée à une douce chaleur, au contact de l'air, acquiert une couleur brune, devient demi-transparente comme la corne; mais en la plaçant immédiatement après l'avoir lavée et comprimée, sous le récipient d'une bonne machine pneumatique, à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique concentré, elle se dessèche sans brunir et conserve mieux sa propriété d'exciter la fermentation; toutefois il est à remarquer que quoique les parties solubles qu'on sépare de la levure ne contiennent que peu de principes *fermentatifs*, puisqu'elles ne développent de fermentation qu'au bout de quelques jours, la levure fait fermenter d'autant moins vite le sucre qu'elle approche davantage de son point de dessiccation.

De la levure fraîche et pâteuse, qui en cinq minutes excitait la fermentation d'un liquide sucré, et faisait lever le pain en une vingtaine de minutes, après avoir été comprimée, ne présentait plus de réaction sur le sucre qu'au bout d'une ou de plusieurs heures, et faisait lever plus difficilement la pâte de farine; desséchée entièrement, même sous le récipient de la machine pneumatique, cette levure n'excitait plus la fermentation qu'au bout d'un jour, et ne pouvait plus servir à la fabrication du pain, qui réclame une action prompte et immédiate.

La levure purifiée, ainsi que nous l'avons dit ci-dessus, est un

peu soluble dans l'eau ; cette eau acquiert la propriété de faire fermenter le sucre , mais au bout de deux jours seulement et avec très-peu d'énergie ; elle ne possède nullement la propriété de faire lever le pain. La bière qui imprègne la levure fraîche ne fait fermenter que très-difficilement le sucre ; incorporée dans de la pâte de farine, elle ne la fait nullement lever.

De la levure purifiée par lavage , puis comprimée , a été traitée par de l'alcool à plusieurs reprises ; ce liquide s'est légèrement coloré d'abord , mais après un ou deux traitements , il restait presque incolore. Il n'a donné par évaporation qu'une petite quantité d'un résidu brun d'une grande amertume ; cette matière ne paraît différer en rien de celle séparée de la levure par la décantation.

L'éther n'a produit sur cette levure lavée à l'alcool aucune action ; l'infusion éthérée n'a donné par évaporation aucun résidu.

De la levure lavée à l'eau , puis à l'alcool à plusieurs reprises , a été de nouveau traitée par l'eau. Ce liquide est resté incolore ; la baryte, le chlorure de barium, le nitrate d'argent, l'acétate de plomb basique , les acides phosphorique et acétique mis en contact n'ont pas fourni le moindre précipité.

Cette liqueur avait une légère odeur de levure ; on en a évaporé environ un demi-litre, et l'on a obtenu pour résidu une trace très-légère de matière brune , qui provenait sans doute de ce que les lavages à l'alcool n'avaient pas été assez multipliés.

De la levure purifiée fut soumise à l'action de l'acide nitrique dans une cornue de verre à laquelle était adapté un tube propre à recueillir les gaz ; par une douce chaleur, il s'est dégagé un mélange de gaz acide-carbonique , de gaz azote et de deutoxyde d'azote. La liqueur restée dans la cornue, neutralisée par la potasse et saturée par l'acide acétique, a précipité par le chlorure de calcium : le précipité insoluble dans le vinaigre, en grand excès, s'est facilement dissous dans un peu d'acide hydrochlorique : c'était de l'oxalate de chaux.

Traitée par l'acide sulfurique concentrée , à chaud , il y a eu

dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'une très-petite quantité d'acide sulfureux. Le résidu était un charbon azoté brillant.

On a trituré à froid de la levure, avec de l'acide sulfurique concentré et après vingt-quatre heures de contact, on l'a délayée dans de l'eau et soumise à l'ébullition pendant plusieurs heures; au bout de ce temps, on a saturé l'acide par la craie et filtré; la liqueur claire, mise en contact avec de la levure, a fermenté avec force, et a donné à la distillation un tiers de son volume d'un liquide marquant 8° à l'alcoomètre centesimal.

La levure se dissout dans l'acide hydrochlorique sans dégagement de gaz, et la liqueur est d'une couleur rose foncée fort belle.

Traitée par la potasse caustique pure, à une température d'environ 200 degrés, elle laisse dégager du gaz hydrogène et du gaz ammoniacal: il reste dans la cornue de l'acétate, de l'oxalate et du carbonate de potasse.

Une petite quantité de ferment lavé et comprimé a été mise en contact avec de l'oxygène dans une cloche graduée; au bout de dix jours, on a agité le gaz avec de la potasse caustique; son volume a été réduit de 93 divisions à 60 par l'absorption de l'acide carbonique; le restant était de l'oxygène pur: nous n'y avons pas remarqué de mélange d'hydrogène, comme cela a lieu d'après Proust, lorsque l'on traite de la même manière le gluten.

La levure s'altère avec beaucoup de rapidité à l'air; elle se colore et acquiert bientôt l'odeur et la saveur des substances animales en putréfaction.

D'après les diverses expériences que nous venons de décrire, il n'est pas douteux que le ferment de bière ne soit un principe immédiat particulier. La propriété qu'a ce corps de déterminer presque immédiatement, et sans exiger la présence de l'oxygène, la fermentation du sucre ne permettent pas de le confondre avec un autre produit connu; cette matière se rapproche le plus du ligneux, mais elle en diffère cependant essentiellement par sa propriété

d'exciter la fermentation ; parce qu'elle fournit par la distillation avec l'acide nitrique, de l'azote ; parce qu'elle ne laisse dégager que très-peu d'acide sulfureux par l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud ; enfin, parce qu'elle donne de l'hydrogène pur et de l'ammoniaque par l'action de la potasse caustique ; cette matière diffère encore essentiellement du gluten qui jouit d'une élasticité particulière, qui ne fait fermenter que très-lentement et qui est en grande partie soluble dans l'alcool.

Pour compléter l'étude de cette matière nous en avons déterminé la composition élémentaire. Pour faire ces expériences, nous avons opéré sur la levure lavée, puis séchée sous le récipient de la machine pneumatique. Par des essais préliminaires, nous avons déterminé le rapport de l'azote à l'acide carbonique ; quatre expériences ont été faites, elles ont donné les rapports suivants :

11.50, 11.40, 10.50 et 10.55 de gaz azote pour cent de mélange : en prenant pour base du calcul la moyenne de ces expériences nous avons trouvé que l'azote est à l'acide carbonique comme 1 : 8,10.

Deux décigrammes de levure séchée convenablement ont donné pour résultat moyen de 2 expériences 163. 8 centimètres cubes d'acide carbonique à la température de 8 degrés et sous la pression de 0,754.

La quantité d'eau déterminée par le chlorure de calcium a été de 0.105 gr. sur la même quantité de levure.

L'analyse a donc donné, calculs faits :

Azote	0.0244		12.20
Carbone	0.0789	ou pour 100	36.95
Eau.....	0.1050		52.50
	<hr/>		<hr/>
	0.2033		101.65

ce qui donnerait assez exactement ($O^6 H^{12} C^7 Az^2$).

Bien qu'il soit constant que la levure pure soit un corps qui n'est identique avec aucun principe immédiat connu, nous sommes

loin d'admettre qu'on puisse tirer beaucoup de conclusions des résultats de son analyse élémentaire; car quoiqu'il soit présumable que cette matière ne perde aucun de ses principes par une dessiccation convenable, il n'est pas moins certain que dans l'état sec où on l'a analysée, elle ne possédait plus ses propriétés primitives; elle n'excitait plus la fermentation qu'après un contact de vingt-quatre heures environ. D'un autre côté, il est possible que la composition de la levure soit modifiée encore selon la nature du grain employé à la préparation de la bière. En poursuivant nos recherches sur cette matière, nous déterminerons par de nouvelles analyses, si cette composition est toujours la même, et quelle différence il existe entre le ferment de la bière et les autres ferments connus.

LA LEVURE CONSIDÉRÉE SOUS LE RAPPORT DE SON ACTION DANS LA FERMENTATION.

Pour peu que l'on examine l'action qu'exerce la levure sur un mélange de sucre et d'eau, il est facile de se convaincre que c'est la partie solide, et non la partie liquide, qui agit dans cette matière; c'est autour des fragments de levure, en suspension dans le liquide, que se développent les bulles de gaz acide carbonique; et ce qui ne devra plus laisser aucun doute à cet égard, c'est qu'en filtrant un liquide en pleine fermentation, cette réaction chimique est arrêtée immédiatement et ne reprend son activité qu'après que la partie restée sur le filtre y a été ajoutée de nouveau. Toutefois il ne faut pas perdre de vue, que la levure n'est pas entièrement insoluble et que l'eau qui a servi au lavage de cette matière contient une petite quantité du principe fermentatif; mais cette eau ne développe la fermentation que très-lentement et après un laps de temps très-grand, deux jours au moins, agissant en quelque sorte comme toutes les matières azotées. Une particularité fort remarquable, c'est qu'en faisant fermenter du sucre avec cette eau de lavage de levure, le liquide, d'abord parfaitement clair, se trouble peu à peu,

et après que la fermentation est terminée, il laisse déposer une matière solide assez volumineuse et semblable à la levure, mais n'excitant que très-difficilement la fermentation. Il paraît concluant d'après les expériences de MM. Gay-Lussac et Colin, que pour faire fermenter le sucre, il suffit de la présence d'une matière qui détermine la rupture d'équilibre dans les portions de sucre les plus voisines, et que cette réaction dans les éléments, de même qu'une action galvanique, se transmet de proche en proche. Plusieurs faits viennent à l'appui de cette opinion : une bulle d'oxygène, un simple courant galvanique suffit pour faire fermenter le suc de raisin, mais ici il ne faut pas perdre de vue que, dans le raisin, le ferment qui est soluble et diffère de la levure de bière, sous différents rapports, ne saurait agir qu'autant qu'il a absorbé de l'oxygène ; alors seulement il devient capable d'exciter la fermentation.

La fermentation n'est donc qu'une conséquence et non un résultat direct de cette absorption d'oxygène, de ce courant galvanique ; car l'oxygène ou un courant galvanique ne disposent nullement de l'eau et du sucre, à fermenter sans l'intermédiaire d'aucun autre corps. S'il suffisait d'une commotion, d'un effet initial, d'une réaction chimique quelconque, dans un mélange de sucre et d'eau, pour provoquer la fermentation, le liquide qui est entré en fermentation continuerait à fermenter malgré la séparation du ferment par le filtre, et les matières azotées devraient être également aptes à engendrer la fermentation alcoolique, ce qui n'est pas. L'action du filtre arrête subitement la fermentation la plus active, et aucune matière azotée n'a sur le sucre une action comparable à celle de la levure. Diverses réactions chimiques, produites en présence du sucre, devraient occasionner cette rupture d'équilibre et aucun (nous en avons essayé un grand nombre) ne provoque le moindre signe de fermentation.

Quoique la présence de l'azote ne soit pas nécessaire pour expliquer la transformation du sucre en alcool et acide carbonique, ce corps paraît toutefois jouer un grand rôle dans la fermentation ; nous ne pensons pas que sa présence n'est requise que parce qu'en faisant

partie constituante des corps organiques, il en rend la décomposition plus facile, plus rapide.

Lorsqu'on a fait fermenter à plusieurs reprises de la levure avec du sucre pur, cette levure finit par perdre sa propriété d'exciter la fermentation, par la disparition de l'azote qui était entré dans sa composition primitive. Ce résultat n'a toutefois pas lieu dans la fabrication de la bière; car non-seulement la même quantité de levure reste pour un nouveau brassin, mais il s'en forme des quantités bien plus considérables que celles employées; cet excédant de levure est un produit très-avantageux pour le brasseur; le bénéfice qui résulte de sa vente, dans les grandes chaleurs de l'été, l'engage souvent à fabriquer de la bière dans cette saison, quoique l'état de l'atmosphère soit peu favorable alors pour cette fabrication.

La quantité de ferment décomposée pendant la fermentation parait faible, elle ne s'élève pas au-delà de $1/2$ pour 100, selon M. Thénard; mais comme pendant cette fermentation même, il se forme une certaine quantité de levure, quantité d'autant plus grande et d'autant plus active que les matières azotées sont plus abondantes dans le liquide, il est difficile de déterminer exactement la quantité de ferment nécessaire pour la conversion du sucre en alcool.

L'expérience de M. Thénard a eu lieu sur du sucre pur, et il est resté une matière non-azotée en place du ferment employé; mais si cette expérience avait eu lieu sur du moût de grains, au lieu d'une matière non-azotée et incapable de développer la fermentation, il serait resté un véritable ferment, et en quantité plus considérable que celle employée.

La séparation de l'azote du ferment, pendant l'acte de la fermentation du sucre pur, a été constatée de nouveau par les expériences suivantes:

De la levure de bière, après avoir été bien lavée, a été mise en fermentation avec de l'eau sucrée en excès, que l'on a renouvelée deux fois; le dépôt blanc insoluble, qui est resté après que toute fermentation eut cessé, n'était plus susceptible de faire fermenter une nouvelle quantité de sucre. Pour reconnaître s'il contenait

encore de l'azote, on l'a partagé en deux parties : l'une calcinée dans un petit tube n'a donné que des produits très-acides ; l'autre ayant été brûlée avec de l'oxyde de cuivre , les gaz ont été complètement absorbés par la potasse. Par suite de ces résultats on a recherché la présence de l'azote dans le liquide spiritueux provenant de l'action du ferment sur le sucre dissous dans l'eau. Ce liquide a été évaporé en consistance sirupeuse ; une partie du produit agitée avec de la chaux , a laissé dégager de l'ammoniaque dont la présence a été facilement reconnue par le papier réactif. Une autre partie du même produit traitée par l'acide sulfurique , a laissé dégager des vapeurs d'acide acétique qu'on a reconnues à l'odeur et aux vapeurs blanches produites, en approchant un tube qui avait été plongé dans l'ammoniaque.

Il est probable que, dans l'acte de la fermentation, l'azote du ferment est converti en ammoniaque. Toutefois, comme la levure est un peu soluble dans l'eau, qu'elle est prompte à se décomposer et qu'elle contient de l'azote dans sa composition : que d'un autre côté l'acide acétique a pu se former pendant la fermentation, il est possible que la formation d'ammoniaque et d'acide acétique, dans les expériences ci-dessus, soit indépendante de la fermentation alcoolique. Proust avait cru remarquer qu'il se dégageait un peu d'azote avec l'acide carbonique pendant la fermentation, mais cette observation a été combattue par M. Thénard(1).

Nous avons constaté que du ferment agissant plusieurs fois consécutivement sur du sucre pur, perdait son pouvoir fermentatif ; il peut arriver néanmoins, comme l'a reconnu M. Colin, que les dépôts formés pendant la fermentation du sucre avec une matière animale, l'albumine par exemple, puissent exciter la fermentation du sucre plus activement que ne l'avaient fait les matières elles-mêmes ; c'est qu'alors ces corps se trouvent en un état de décomposition plus avancé et qu'ils se rapprochent davantage de la levure

(1) Nous apprenons, pendant que ce travail est sous presse, que M. Gauthier de Claubry a observé récemment que l'acide carbonique entraîne, pendant la fermentation, une matière azotée qu'il a isolée.

récente, qui se distingue essentiellement des autres matières azotées, en ce que ses éléments sont en pleine réaction puisqu'elle se décompose très-rapidement et qu'elle convertit l'oxygène de l'air en acide carbonique, aussitôt que le contact a lieu.

Le ferment de la bière présente une propriété qui n'appartient à aucun autre corps ; c'est d'exciter immédiatement et sans auxiliaire la fermentation par son mélange avec le sucre et l'eau à une température convenable ; mais pour paralyser ou diminuer cette propriété, il suffit de la moindre altération ou modification dans son état.

La levure lavée et comprimée excite encore la fermentation, mais cette réaction n'est plus si immédiate qu'avec la levure fraîche des brasseurs ; elle fait lever plus difficilement le pain. Cependant, le liquide qui imprègne la levure ne fait éprouver au sucre qu'une fermentation lente au bout de deux jours. La levure desséchée avec toutes les précautions possibles, même sous le récipient de la machine pneumatique, ne développe plus la fermentation qu'au bout de 12 à 15 heures, et ne peut par conséquent plus servir à faire lever le pain.

Soumise à l'action de l'alcool et de l'éther qui ne lui enlèvent aucune matière fermentative, la levure perd la propriété de faire fermenter le sucre immédiatement ; l'action de l'eau bouillante produit le même résultat.

Que conclure de ces faits si ce n'est que la levure fraîche, telle que la livrent les brasseurs, n'agit immédiatement sur le sucre, que parce qu'elle-même est en un état de fermentation ou de réaction, qui est arrêtée par la compression ou le rapprochement de molécules ou une espèce de coagulation qui résulte de l'action de l'alcool, de l'éther, de la chaleur, etc., etc. Toutes ces causes, toutefois, n'altèrent pas la levure dans sa composition, et mise de nouveau dans des circonstances favorables, elle peut faire fermenter ; mais lentement, n'agissant alors pas beaucoup plus rapidement que les autres matières azotées, et dans aucun cas ne pouvant être employée à faire lever le pain.

Ainsi s'expliquent les résultats infructueux de toutes les tenta-

tives faites pour conserver la levure. La question de la conservation de la levure présente un très-grand intérêt. Dans les grandes chaleurs de l'été, les brasseurs vendent, à Lille, pour la valeur de 5 à 6 francs, ce qui dans les autres saisons ne se paie que 50 à 60 centimes.

Dans l'intérêt d'un grand nombre d'arts industriels qui font usage de levure, la Société royale des sciences de Lille avait mis au concours, l'an dernier, de trouver un procédé économique pour conserver, sans altération, ce produit pendant un an : les procédés indiqués n'ont pas mérité le prix ; ils aboutissaient à la dessiccation, comme tous ceux qui ont été successivement publiés et dont on trouve la description dans le Dictionnaire technologique (vol. XII, 241). Nous avons poussé au dernier point les précautions dans cette dessiccation, puisque nous avons eu recours à l'évaporation de l'eau dans le vide ; et néanmoins la levure obtenue ne pouvait plus faire lever le pain, et ne faisait plus fermenter le liquide sucré qu'après un jour de contact.

Dans l'espoir d'arriver par un autre moyen au but que s'était proposé la Société, nous avons essayé de conserver la levure à l'état pâteux.

On a broyé avec du sucre de la levure lavée et comprimée entre des doubles de papier Joseph ; on a formé ainsi une pâte très-ferme, de laquelle il ne s'est dégagé aucun gaz pendant l'espace de près d'un mois de séjour, à une température de 42 à 45°. Au bout de ce temps la matière avait parfaitement conservé l'odeur de levure ; elle fut délayée dans plusieurs fois son volume d'eau, et soumise à une température favorable à la fermentation. Au bout de quinze jours aucun mouvement ne s'étant encore opéré, on agita le mélange, et peu d'heures après, la fermentation s'est développée ; elle a marché avec rapidité et a donné un liquide fort alcoolique. La levure n'avait éprouvé aucune altération ; quelle cause a pu retarder le développement de la fermentation ?

Après avoir lavé de la levure à l'eau distillée, nous en avons rempli en entier un flacon de verre qui a été placé, hermétiquement

bouché, dans une enveloppe de fer blanc fermée elle-même par une plaque soudée. Le tout a été conservé dans une glacière pendant une année. Au bout de ce temps, la levure avait un peu diminué de volume, elle était devenue brune, demi-transparente, avait une odeur infecte de choux pourris; mise en contact avec du sucre et de l'eau, elle ne fit plus fermenter, et ne pouvait aucunement servir à la fabrication du pain.

L'on nous a toutefois assuré qu'en Allemagne, quelques brasseurs conservaient de la levure en pâte pendant les chaleurs de l'été, en l'introduisant dans des sacs de cuir bien ficelés et goudronnés au dehors. Ces sacs sont placés dans des citernes creusées dans le sol des caves et à une profondeur telle que les sacs puissent être recouverts d'une couche de terre de trois pieds. Nous n'avons pas été à même de constater l'efficacité de ce procédé.

Après avoir déterminé avec quelle facilité la levure éprouve de l'altération dans ses propriétés fermentatives, lorsqu'elle est abandonnée à l'air ou qu'elle est desséchée, nous avons soumis cette matière, en mélange avec du sucre et de l'eau, à une série d'expériences pour déterminer l'action qu'exercent sur la fermentation un grand nombre d'agents chimiques. Ces résultats sont trop imparfaits et trop peu nombreux encore pour conduire à des conclusions bien positives; nous avons cru cependant utile d'en faire mention à la fin de ce travail.

Il résulte des expériences dont les résultats se trouvent consignés sur le tableau ci-contre, qu'aucun des agents chimiques mis en contact avec un excès de sucre et du ferment n'a fait augmenter la quantité d'alcool; mais que la crème de tartre et le sulfate de zinc ont accéléré le dégagement du gaz; que la plupart des autres produits et notamment le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent, le protochlorure d'étain, l'oxyde rouge de mercure, l'acétate de plomb basique, le chlorure de chaux, le vinaigre, la quinine, la potasse caustique et l'ammoniaque, arrêtent toute production d'alcool; que la fermentation peut marcher en présence du camphre, de l'oxyde puce de plomb, de l'oxyde noir de cuivre, du protoxyde de fer, etc.;

mais qu'elle se trouve ralentie, plus ou moins, par la présence de ces corps. Une anomalie bien grande, c'est la formation d'acide carbonique sans alcool, par l'addition de l'alun, du sulfate d'alumine et du sulfate de protoxyde de fer. Au moment où une fermentation est en pleine activité, elle peut être arrêtée subitement en versant, dans le liquide fermentant, un peu de dissolution de sulfate de cuivre, ou l'un des autres produits dont nous avons reconnu l'action paralysante sur la fermentation.

N ^{os}	MÉLANGE.		PRODUITS AJOUTÉS AU MÉLANGE.	MARCHE DE LA FERMENTATION à une température de 15 à 18°.	DEGRÉS centésimaux du produit de la distillation, 1/3 du volume primitif a été recueilli.	OBSERVATIONS.	
	Eau.	Sucre, Levure					
1	200 gr.	50 gr.	Rien	La fermentation a commencé après une demi-heure de contact.	36°	A été répété 3 fois.	
2	"	"	4 gr. alun	Après une demi-heure a donné beaucoup de gaz	0		
3	"	"	4 gr. sulfate d'alumine	Idem	0		
4	"	"	4 gr. sulfate de potasse	A marché avec rapidité	Très-alcoolique.		
5	"	"	5 gr. dissolution de nitrate d'argent.	Pas de fermentation au bout de douze jours	0		
6	"	"	4 gr. protochlorure d'étain	Idem	0		
7	"	"	4 gr. chlorure de chaux	Idem	0		
8	"	"	4 gr. sulfate de potasse	Idem	0		
9	"	"	4 gr. potasse caustique	Idem	0		
10	"	"	4 gr. ammoniaque liquide	Idem	0		
11	"	"	4 gr. 50 quinine.	Idem	0		
12	"	"	Vinaigre	Idem	0		Pas d'éther acétique.
13	"	"	4 gr. oxyde rouge de mercure.	Au bout d'une demi-heure, ils ont donné lieu à un faible dégagement de gaz qui a bientôt cessé, ils sont restés stationnaires ensuite.	0		
14	"	"	4 gr. acétate de plomb basique.		0		
15	"	"	4 gr. sulfate de protoxyde de fer	Le dégagement de gaz a été actif après 1/2 à 3/4 d'heure	0		
16	"	"	4 gr. oxyde puce de plomb	La fermentation a marché régulièrement après une demi-heure.	40°		La température n'a pas été bien régulièrement maintenue à 48°.
17	"	"	4 gr. oxyde noir de cuivre	Idem	45°		
18	"	"	4 gr. protoxyde de fer hydraté.	Un peu plus lentement.	44°		
19	"	"	4 gr. crème de tartre	En quinze minutes le dégagement s'est fait avec rapidité.	45°		
20	"	"	Ether	A assez bien fermenté.	30°		
21	"	"	Camphre	Un peu plus lentement que le précédent.	43°		
22	"	"	0 gr. 2 sulfate de cuivre	Même marche qu'avec la levure seule, dégagement plus lent.	30°		
23	"	"	4 gr. sulfate de zinc	Fermentation active	36°		

DE L'EAU
DANS QUELQUES RÉACTIONS CHIMIQUES.

1838.

(Annales de Chimie et de Physique, LXVII, 219).

L'influence qu'exerce la présence de l'eau dans quelques réactions chimiques a déjà été l'objet de plusieurs observations importantes. Proust a vu que l'acide nitrique d'une densité de 4,440 n'attaque pas l'étain, et que, par l'addition d'un peu d'eau, cet acide donne lieu à une action des plus énergiques. Plus récemment, M. PELOUZE a constaté, entre autre faits : 1^o que l'acide acétique d'une densité de 1,063 ne décompose pas le carbonate de baryte ; 2^o que les carbonates de potasse, de soude, de plomb, de zinc, de strontiane, de baryte et de magnésie, sont décomposés par l'acide acétique cristallisable ; mais que l'énergie d'action est plus grande lorsqu'il y a addition d'eau, et que l'action sur ces carbonates est nulle lorsqu'on dissout l'acide dans l'alcool absolu ; enfin, que l'alcool anhydre, l'éther sulfurique, l'éther acétique masquent complètement les propriétés des acides les plus puissants : leur dissolution dans ces liquides ne rougit pas le papier de tournesol et n'attaque pas un grand nombre de carbonates.

« L'explication rationnelle, dit M. PELOUZE, d'un fait aussi bizarre » (la nullité d'action de l'acétique mêlé d'alcool sur le carbonate » de potasse) ne me parait pas chose facile à trouver. On ne peut » faire intervenir ici aucun phénomène d'insolubilité comme devant

» s'opposer à la formation de l'acétate de potasse ; car ce sel est
» soluble, non-seulement dans l'alcool, mais encore dans un
» mélange d'alcool et d'acide acétique. »

A ces observations sont venues s'en joindre d'autres faites par M. BRACONNOT ; elles concernent plus particulièrement l'acide nitrique.

« Cet acide, concentré et bouillant, n'exerce absolument
» aucune action sur des fragments de marbre blanc, non plus que
» sur du carbonate de baryte en poudre. »

Cette nullité d'action est attribuée par le chimiste de Nancy à l'insolubilité des nitrates de chaux et de baryte dans l'acide nitrique concentré, et à l'affinité qui tient l'acide carbonique dans ses combinaisons.

M. BRACONNOT établit de même, d'une manière qui parait concluante, que si ni l'étain, ni le fer, ni l'argent, ni le plomb ne sont attaqués par l'acide nitrique concentré, c'est que les nitrates de ces métaux sont insolubles dans cet acide. C'est à la même cause qu'il tend à attribuer tous les résultats obtenus par M. PELOUZE.

Voici de nouveaux faits qui, tout en laissant subsister pour de certains cas, dans toute sa valeur, l'explication que donne M. BRACONNOT de ces divers phénomènes, prouveront, je pense, que cette explication ne peut pas être généralisée, et que d'autres motifs que ceux indiqués, viennent souvent s'opposer à l'action des acides sur les bases ou leurs carbonates.

L'une des réactions chimiques les plus remarquables, c'est celle qui résulte du contact de l'acide sulfurique avec la baryte. On sait que la combinaison s'effectue quelquefois avec un tel développement de chaleur, que la masse de baryte devient incandescente, et qu'une partie de l'acide sulfurique s'échappe en vapeur. J'ai reconnu, à l'occasion de cette combinaison, des particularités qui me paraissent présenter quelque intérêt scientifique.

A. Un fragment de baryte, mis en contact à froid avec de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, donne lieu aussitôt à une

action très-vive. Cette action est plus énergique encore lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique anhydre, liquéfié à une température de 25° environ.

B. Un fragment de baryte récemment calcinée, mis en contact à froid avec de l'acide sulfurique hydraté, ne renfermant qu'un atome d'eau (à 1,848 de densité), n'éprouve aucune altération; il ne se manifeste aucun signe de combinaison. Après quelque temps de contact, l'action a lieu tout-à-coup, lorsque le mélange est exposé à l'air humide: elle peut être provoquée aussitôt en touchant, par un seul point la baryte humectée d'acide sulfurique avec un fer chaud ou une baguette de verre préalablement trempée dans l'eau.

C. Un fragment de baryte étant mis en contact à froid avec de l'acide sulfurique hydraté, d'une densité de 1,848, auquel on a d'abord ajouté une très-petite quantité d'eau, l'incandescence se manifeste aussitôt: l'action est également prompte en employant de l'acide plus affaibli; mais l'incandescence n'a plus lieu.

D. De l'acide sulfurique d'une densité de 1,848, sans action à froid sur la baryte récemment calcinée, agit avec énergie sur la baryte qui a absorbé un peu d'humidité à l'air.

E. De l'acide sulfurique hydraté, convenablement affaibli pour agir immédiatement sur la baryte, n'exerce plus aucune action à froid lorsqu'il est mélangé avec de l'alcool absolu, de l'éther, ou de l'esprit de bois.

De ces différents résultats l'on doit conclure que dans l'acide sulfurique hydraté, renfermant un atome d'eau, l'eau ne peut être que difficilement déplacée de sa combinaison; elle neutralise en quelque sorte les propriétés de l'acide, car, même en présence d'une base aussi puissante que la baryte, l'acide n'agit qu'avec le secours d'une température élevée.

Il devient très-important de bien constater la densité de l'acide sulfurique, lorsque dans les réactions chimiques on fait usage de cet acide; car, dans les expériences indiquées plus haut, on a pu

voir que cet acide se combine avec énergie avec la baryte, lorsqu'on le met en contact avec cette base à la température ordinaire, à l'état d'acide anhydre, d'acide fumant, ou enfin d'acide d'une densité plus faible que 1,848; mais qu'il cesse d'agir lorsqu'il a exactement la densité de 1,848.

Si l'acide anhydre ou l'acide fumant de Saxe ne se combinait pas avec la baryte avec une grande énergie d'action, on serait porté à admettre, pour justifier la nécessité d'affaiblir l'acide à 1,848 de densité, que la formation du sulfate de baryte ne peut avoir lieu dans ces circonstances que par la formation préalable de l'hydrate de baryte, aux dépens d'une partie d'eau faiblement retenue dans sa combinaison avec l'acide sulfurique; mais en présence des faits signalés, cette opinion ne saurait être admise. Dans l'emploi de l'acide à 1,848 de densité, la chaleur, aussi bien que l'addition d'un peu d'eau, provoque la réaction, et, dans le dernier cas, la présence de l'eau n'intervient sans doute que par le développement de la chaleur nécessaire. Ce développement peut être dû à des causes différentes; dans l'expérience C il peut être attribué à la combinaison d'une partie de l'eau de l'acide faible avec la baryte ou la formation de l'hydrate de baryte, et, dans l'expérience D, c'est l'hydrate de baryte tout formé qui, plus favorable à la combinaison, donne lieu aussitôt à la formation du sulfate de baryte par son contact avec l'acide sulfurique à 1,848 de densité.

Les explications données par M. BRACONNOT de la nullité d'action dans certaines circonstances des acides sur les métaux, les bases ou les carbonates ne sauraient s'appliquer aux résultats des expériences que je viens de faire connaître; elles sont également peu satisfaisantes pour expliquer le phénomène observé par PROUST, et qui concerne l'action de l'acide nitrique sur l'étain, action qui donne lieu à la production d'un composé insoluble (l'acide stannique), alors même que l'acide est dans l'état de concentration le plus favorable pour agir avec énergie. Je crois que dans toutes les réactions signalées par MM. PROUST, PELOUZE et BRACONNOT, la grande stabilité des combinaisons des acides avec l'eau, lorsque ces combi-

naisons ont lieu dans les proportions indiquées par le poids de leurs atomes, exerce une grande influence, et que le mélange de l'alcool ou de l'éther avec les acides mis en usage a pour résultat, non-seulement de donner un liquide non susceptible de dissoudre le produit qui pourrait naître de la réaction de ces acides sur les bases ou les carbonates, mais aussi d'empêcher toute action de se manifester en enlevant aux acides les parties d'eau qui ne sont pas retenues par une combinaison stable. L'expérience E vient à l'appui de cette opinion.

Dans le contact de l'acide nitrique avec les métaux, la présence d'un peu d'eau non combinée intervient sans doute aussi quelquefois pour faciliter la réaction. L'ammoniaque, dont j'ai constaté la formation avec le fer, le zinc, le cadmium, comme avec l'étain, tend à le faire admettre, mais cette influence ne saurait être facilement admise pour le plomb, le cuivre, l'argent.

Dans le cours de ces expériences, j'ai reconnu que l'action de l'acide nitrique sur les métaux était toujours accompagnée de la formation d'une quantité d'ammoniaque plus ou moins considérable, suivant que les métaux ont la propriété de décomposer l'eau plus ou moins facilement.

Les métaux qui ne décomposent pas l'eau ne donnent pas de traces d'ammoniaque.

En opérant avec le potassium et le sodium, je n'ai cependant pas obtenu de nitrate d'ammoniaque, ce que j'attribue à la haute température qui se produisit et à laquelle le nitrate d'ammoniaque ne peut pas subsister. Ces expériences, avec les métaux à oxydes alcalins, ne sont pas sans danger à cause des explosions violentes qui ont lieu, au moment du contact de ces métaux avec l'acide nitrique.

MÉMOIRE SUR LA NITRIFICATION.

ACTIONS DE L'ÉPONGE DE PLATINE ;
PRODUCTION NOUVELLE DE L'ACIDE NITRIQUE ,
DE L'AMMONIAQUE , DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE , ETC.

1838.

(Société des Sciences de Lille , XV , 88).

Il est peu de phénomènes naturels qui aient plus attiré l'attention des savants de toutes les époques que ceux de la nitrification. Il est cependant peu de théories plus incertaines et plus obscures que celles qui servent encore de nos jours à expliquer ces phénomènes, bien que ces théories soient le résultat de nombreux travaux, d'une longue suite d'observations et de controverses souvent fort animées.

Tous les faits qui se rattachent à cette question ont une telle importance, qu'ils sont présents à la mémoire de tous les chimistes; aussi je crois superflu de les rappeler dans un exposé analytique qui allongerait sans utilité mon travail. Il ne me serait du reste pas donné de juger à *priori* du mérite des opinions diverses qui ont été émises et qui sont émanées pour la plupart de chimistes dont le nom seul est une garantie bien puissante de la valeur de leurs assertions. Toutefois, comme dans toute science l'autorité des faits doit être plus puissante que l'autorité des noms, j'ai cru, dans l'intérêt des théories chimiques, devoir consigner quelques observations nouvelles sur la nitrification, observations déduites d'un ordre de faits jusqu'alors ignorés des chimistes.

Dans le courant de l'année 1825, j'ai indiqué, sur la demande

de M. Mallet, commissaire en chef des poudres et salpêtres du département du Nord, une série d'expériences concernant la production du salpêtre. Ces expériences, approuvées par l'administration centrale, eurent lieu à la raffinerie royale de Lille; mais une portion seulement des résultats me furent communiqués, M. Mallet étant décédé avant que tous ses résultats eussent pu être constatés. Toutefois il me fut possible de reconnaître que les matières animales, en l'absence de la chaux ou de la craie, donnaient naissance, par leur décomposition lente à l'air, à la formation d'une certaine quantité de nitrate d'ammoniaque. Ces résultats furent assez concluants pour porter chez moi la conviction que l'ammoniaque devait entrer habituellement comme agent dans le développement de la nitrification, aussi bien que la potasse, la chaux ou la magnésie. Je professai même publiquement cette opinion dans mon cours, quoique l'influence de cet agent n'eût pas été signalée jusqu'ici et que nulle mention de la présence du nitrate d'ammoniaque n'eût encore été faite dans les analyses des lessives de salpêtriers. Bientôt je trouvai une confirmation tacite de mon opinion dans le volume II, page 727, du *Traité de Chimie* de M. Dumas, publié en 1830. Voici de quelle manière s'exprime cet auteur :

« On observe que, dans la plupart des cas où la nitrification
» parait s'effectuer sans le concours bien manifeste des matières
» animales, il se produit beaucoup de nitrate de potasse. Il y
» avait donc de la potasse en quantité proportionnelle dans les
» matières nitrifiées. Les matières salpêtrées des pays tempérés
» contiennent au contraire peu de nitrate de potasse et beaucoup
» de nitrate de chaux ou de magnésie. La potasse n'existait donc
» qu'en faible portion dans ces matériaux. Ne serait-il pas possible
» que le rôle de la potasse ou plutôt du carbonate de potasse fût
» alors dévolu au carbonate d'ammoniaque, produit constant de
» la décomposition des matières animales. On s'expliquerait ainsi
» la nécessité des matières animales là où il manque de la potasse,
» et l'on généraliserait le phénomène en ce sens que la production

» de l'acide nitrique serait partout effectuée par la combinaison
» des principes de l'air, sous l'influence de bases variables mais
» toujours énergiques.

» Mais, ajoute M. Dumas, s'il en était ainsi, on devrait re-
» trouver dans les matériaux salpêtrés des sels ammoniacaux,
» quand il n'y a pas eu de chaux vive en présence de ceux-ci ;
» or, si ces sortes de sels se rencontrent en pareil cas, au moins
» ne les a-t-on jamais signalés, et c'est là même un des argu-
» ments qui peuvent appuyer l'opinion des chimistes qui pensent
» que l'azote des matières animales passe à l'état d'acide
» nitrique. »

Il m'importait de citer textuellement ce que M. Dumas a écrit sur cette question, car, fortifié dans mon opinion par une autorité aussi puissante, il devenait d'autant plus important pour moi d'établir comme un fait ce que M. Dumas n'avait présenté que comme une hypothèse. Je fus donc conduit à vérifier l'exactitude des analyses qui avaient été faites des eaux de lessivage des salpêtriers ; je fis plusieurs essais de ces eaux puisées dans diverses circonstances, et toujours, par la potasse, je pus en séparer des quantités assez considérables d'ammoniaque. Ces liquides, du reste, présentent une alcalinité plus ou moins marquée et laissent dégager de l'ammoniaque par l'action seule de la chaleur. Je m'assurai également que lors de la décomposition des lessives par un excès de carbonate de potasse, dans le travail des salpêtriers, il y avait déplacement d'ammoniaque dont le dégagement était surtout sensible pendant la concentration des liquides. Il n'y eut donc plus pour moi la moindre incertitude ; l'ammoniaque devait être une des bases qui saturent l'acide nitrique dans la nitrification. Restait à examiner quel autre rôle cet alcali pouvait jouer dans cette opération.

D'après les idées généralement admises, l'azote de l'air ou l'azote des matières animales se combine à l'oxygène de l'air sous l'influence des carbonates de chaux et de magnésie ou du carbonate de potasse, lorsqu'il y a présence de cette dernière base. On comprendra facilement que lorsqu'il y a présence d'un sel comme le

carbonate de potasse, agissant par sa grande puissance alcaline, les éléments de l'acide nitrique, soit qu'ils proviennent de l'air ou qu'ils soient formés en partie par la matière animale, puissent être sollicités à entrer en combinaison pour former du nitrate de potasse; mais, en est-il de même du carbonate de chaux, du carbonate de magnésie, qui n'agissent nullement comme des bases libres? Cependant, en présence des matières animales en putréfaction, de l'humidité et de l'air, les carbonates de chaux et de magnésie, qui présentent une certaine porosité, se transforment en partie en nitrates. Faut-il admettre que la tendance de l'azote à se combiner avec l'oxygène est assez grande pour que la formation de l'acide nitrique puisse avoir lieu sous la seule influence de la porosité des corps et que l'acide formé déplace l'acide carbonique des carbonates naturels? Mais on sait avec quelle difficulté l'azote de l'air se combine directement à l'oxygène. J'ai fait d'inutiles efforts pour opérer la combinaison de ces gaz sous l'influence des corps poreux dont l'action est la plus énergique : à peine si ces combinaisons ont pu être effectuées par une série d'étincelles électriques, ainsi que l'a constaté Cavendish. Or, dans la décomposition des matières animales, il ne faut pas perdre de vue que l'azote naissant, en présence d'un excès d'hydrogène également naissant, doit former de l'ammoniaque de préférence à de l'acide nitrique, dont la formation nécessite l'absorption d'un gaz libre, dans des conditions moins favorables à la combinaison. La question change de face en faisant intervenir dans la formation des nitrates, l'ammoniaque lui-même comme provoquant, par sa réaction alcaline, la combinaison des éléments constituants de l'acide. Mais ce serait une explication incomplète et insuffisante, que celle qui se bornerait à l'action alcaline de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque, produit constant de toute décomposition animale; car le nitrate d'ammoniaque ne constitue qu'une faible partie des nitrates; la plus grande partie consistant en nitrate de chaux et en nitrate de magnésie, dont la formation ne se trouverait que difficilement justifiée, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut. Tous les chimistes

comprendront facilement que le nitrate d'ammoniaque puisse, au contact des carbonates calcaires et magnésiens, se décomposer, même à la température où la nitrification s'opère habituellement, et donner, par double décomposition, du nitrate de chaux ou de magnésie et du carbonate d'ammoniaque, ce dernier agissant comme précédemment, pour provoquer la formation de nouvelles quantités d'acide nitrique. Cette propriété tient à la grande facilité avec laquelle le carbonate d'ammoniaque se volatilise: surtout lorsqu'il est en contact de corps présentant un grand développement de surface à l'air, et qu'il n'y a pas une grande quantité d'eau pour le retenir.

Lorsqu'on mêle une dissolution de nitrate de chaux à une dissolution de carbonate d'ammoniaque, si la quantité du sel alcalin est faible, la précipitation du carbonate de chaux n'a pas lieu, ce qui explique que les lessives des salpêtriers, quoique contenant du nitrate de chaux, puissent être légèrement alcalines par la présence de l'ammoniaque carbonaté; mais si le mélange a lieu avec des liquides concentrés, le nitrate de chaux est décomposé en carbonate de chaux, et il se forme du nitrate d'ammoniaque; si l'on chauffe légèrement le mélange de ces deux derniers sels, la plus grande partie du carbonate de chaux se redissout et il se dégage du carbonate d'ammoniaque en abondance. Une température de 25 à 30° suffit pour opérer une décomposition très active du carbonate de chaux. Il se produit donc, à une température modérée, une réaction inverse de celle qui a lieu à froid; or, nous savons qu'une température un peu élevée facilite considérablement la nitrification (1). Fondant mon opinion sur cette dernière réaction, je pense que

1) La présence du carbonate d'ammoniaque dans les lessives des salpêtriers justifie l'absence totale du nitrate d'alumine dans les produits de la nitrification; quant au nitrate de magnésie, on sait que ce sel peut exister en dissolution en présence du sel ammoniacal à l'état de bicarbonate, et que d'un autre côté sa précipitation, même en présence d'un carbonate neutre, est considérablement retardée lorsqu'il se trouve mélangé à du nitrate d'ammoniaque. La présence de ce dernier sel paraît aussi retarder un peu la précipitation du carbonate de chaux.

La constatation de la présence du nitrate d'ammoniaque dans la lessive des salpê-

l'ammoniaque peut ne pas seulement être considéré sous le rapport de son pouvoir de saturation de l'acide nitrique, mais qu'il peut aussi être envisagé comme un intermédiaire utile et même indispensable pour transporter l'acide dont il sert à déterminer la formation, sur la chaux ou la magnésie des carbonates insolubles, jouant, en quelque sorte, un rôle analogue à celui du deutoxyde d'azote qui, dans la fabrication de l'acide sulfurique, transporte l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux.

Jusqu'alors, j'ai envisagé la formation de l'acide nitrique sans égard aux corps qui doivent en fournir les éléments constitutifs, car le rôle qui peut être assigné à l'ammoniaque rend également admissible la formation de l'acide nitrique aux dépens de la matière animale elle-même ou aux dépens de l'air atmosphérique.

L'azote est-il fourni exclusivement par l'air, ou l'azote de la matière animale concourt-il à la formation de l'acide nitrique?

Nous avons déjà dit que lors de la décomposition des matières animales, l'azote naissant se trouvait en contact avec l'hydrogène également naissant, et qu'il y avait tout lieu de penser que tout l'azote de la matière animale se transformait de préférence en ammoniaque; d'un autre côté, si l'azote des matières animales devait jouer un autre rôle que celui d'intermédiaire, (à l'état d'ammoniaque), pour former l'acide nitrique et le transporter sur la craie, il faudrait, pour expliquer la nitrification très-rapide dans de certaines localités, admettre la présence de grandes quantités de matières animales, présence que l'on ne justifierait que difficilement, tandis que si l'on a recours à la théorie où l'ammoniaque ne sert que d'intermédiaire, il sera facile de rendre compte

triers peut amener quelques modifications dans les procédés d'extraction du salpêtre. On sait que l'addition du carbonate de potasse pour la décomposition du sel calcaire et magnésien est calculée d'après la quantité de nitrates que les lessives contiennent, et qu'elle n'a pas lieu habituellement jusqu'à cessation de tout précipité, pour ne pas produire sans nécessité la décomposition de tous les chlorures (*). Comme le nitrate d'ammoniaque ne saurait être transformé en salpêtre qu'en présence d'un excès de carbonate de potasse, ce nitrate doit souvent échapper à la décomposition.

(*) *Art du Salpêtrier*, par Battée et Riffaut, p. 43.

de la formation des petites quantités d'ammoniaque qui sont nécessaires : il suffira en effet de bien peu de matières animales pour le produire, et même l'on pourra justifier sa formation par d'autres réactions chimiques que celles de la putréfaction des substances azotées.

Je pense donc que si la décompposition des matières animales ou une réaction analogue à la décompositioo lente de l'eau par le fer en présence de l'air, est nécessaire pour fournir de l'ammoniaque, il devient facile d'expliquer le reste des phénomènes de la nitrification par la seule combinaison des éléments constitutifs de l'air en faveur de l'humidité, des corps poreux et surtout de l'ammoniaque, dont le rôle vient d'être décrit.

Nous verrons plus tard avec quelle facilité l'ammoniaque se produit, dans une infinité de circonstances, et combien il est probable que ce corps se forme par la décomposition des substances organiques, même non azotées, en présence de l'eau aérée.

Ainsi, ni la théorie ancienne, ni la théorie de M. Longchamp, ne sauraient être admises d'une manière absolue ; car si d'un côté je puise les éléments constitutifs de l'acide nitrique dans l'air, de l'autre, je reconnais la nécessité de la présence des matières animales ou du moins de l'ammoniaque pour combiner ces éléments et pour opérer le transport de l'acide nitrique sur les carbonates de chaux et de magnésie. Le rôle que joue l'ammoniaque dans la nitrification étant bien défini, le mode de réaction qui amène la combinaison de l'azote avec l'oxygène de l'air est facile à comprendre. En effet, on sait que la nitrification ne saurait avoir lieu sans une humidité convenable ; on sait également que l'eau a la propriété de dissoudre une petite quantité d'air, et même que l'air dissous contient une quantité plus considérable d'oxygène que l'air de l'atmosphère. MM. de Humboldt et Provençal évaluent cette quantité à 0,3105, et M. Gay-Lussac a reconnu que lorsqu'on chasse cet air par la chaleur, les dernières portions qui s'échappent contiennent jusqu'à 34,80 pour cent d'oxygène. Dans des circonstances si favorables, on peut facilement admettre que l'ammoniaque se

combine à l'oxygène et à l'azote dissous dans l'eau pour former de l'acide nitrique; et comme la présence de l'air et de l'eau est constante, la formation de l'acide nitrique peut se continuer indéfiniment, l'eau servant de véhicule pour porter l'azote et l'oxygène de l'air sur l'ammoniaque, et l'ammoniaque servant de véhicule pour porter l'acide nitrique sur les carbonates insolubles. Ainsi l'eau et l'ammoniaque joueraient un rôle en quelque sorte analogue; l'un et l'autre ne serviraient que d'intermédiaire (1). Quelque attrayante que puisse paraître cette théorie, je ne saurais l'adopter encore d'une manière définitive, et cette réserve m'est commandée par la gravité de la question. J'attends des résultats de quelques expériences directes, sur l'action de l'air sur les dissolutions alcalines affaiblies, avec ou sans la puissance de la craie, une confirmation de la réalité du mode de réaction que j'ai cherché à analyser.

PRODUCTION ARTIFICIELLE DE L'ACIDE NITRIQUE.

J'ai fait quelques expériences dans le but de produire artificiellement de l'acide nitrique. Je vais exposer le plus succinctement possible les nombreux résultats auxquels je suis parvenu et qui tendraient à faire admettre l'opinion, que dans la nitrification l'ammoniaque lui-même est transformé en acide nitrique.

1. En faisant passer un courant de gaz ammoniaque mêlé d'air à travers un tube de verre contenant de l'éponge de platine, il n'y a aucune action sensible à froid; mais à une température de 300° environ, le platine s'échauffe et arrive graduellement à une chaleur d'un rouge vif, surtout en présence d'un excès d'air, et il se dégage en abondance de la vapeur d'acide nitrique mêlé d'acide hyponitrique. En chauffant fortement le platine, le résultat est de l'acide hyponitrique pur. En mêlant à l'air un excès d'ammoniaque, il se

(1) On sait que les dissolutions alcalines (PAYEN) *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 50, page 305, ne dissolvent pas d'air atmosphérique, mais dans la nitrification la présence du carbonate d'ammoniaque ne saurait former obstacle à la dissolution de l'air; dans aucun cas les dissolutions alcalines ne sont assez concentrées: car à l'état de dissolution concentrée, le nitrate de chaux ne peut exister en présence du carbonate d'ammoniaque.

forme également de l'acide hyponitrique qui se transforme en nitrate, sous l'influence de l'ammoniaque, de l'air et de l'eau.

2. En faisant passer à travers un tube de verre renfermant de l'éponge de platine chauffée au rouge, un mélange d'oxygène et d'azote en diverses proportions, il ne se forme pas d'acide nitrique ou hyponitrique.

3. La même expérience faite en substituant du noir de platine à l'éponge ne donne aucun signe de formation d'acide nitrique, ni à froid, ni par l'action d'une température graduellement élevée.

4. En faisant passer un courant d'air mêlé de gaz ammoniaque dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on obtient un peu d'acide hyponitrique et du deutoxyde d'azote; mais la réaction est lente.

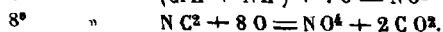
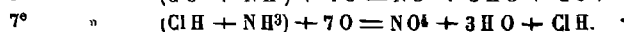
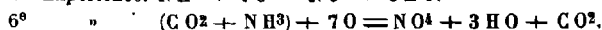
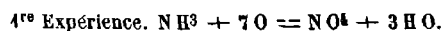
5. De l'azote sec ou humide dirigé à travers un tube de porcelaine renfermant du peroxyde de manganèse chauffé à une température favorable à la décomposition de cet oxyde, ne se combine pas à l'oxygène naissant.

6. En faisant passer sur de l'éponge de platine chauffée, un courant d'air chargé de vapeur de carbonate d'ammoniaque, il y a formation d'acide nitrique, mais la réaction est beaucoup moins énergique qu'avec l'ammoniaque non carbonaté.

7. En faisant passer un courant d'air chargé de vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque sur de l'éponge de platine chauffée, la réaction est très-vive; il se forme un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, et par suite du chlore, de l'acide hyponitrique et de l'eau.

8. Du cyanogène mêlé d'un excès d'air étant dirigé sur de l'éponge de platine chauffée, il se forme de l'acide carbonique et de l'acide hyponitrique (4).

(4) Réactions :



On remarquera, par les résultats qui précèdent, que j'ai fait une application heureuse de l'action de l'éponge de platine, action limitée jusqu'alors aux mélanges d'oxygène et d'hydrogène, et que j'ai étendue à d'autres mélanges gazeux. Mais une circonstance qui doit frapper tout le monde, c'est que, contrairement à ce que l'on devait penser, le noir de platine n'a pas eu dans mes expériences une énergie d'action comparable à celle de l'éponge de platine; il n'en exerce même aucune immédiatement. J'ai essayé si cette action pouvait s'effectuer lentement et à la température ordinaire, mais jusqu'ici je n'ai encore rien observé qui justifiait cette opinion, il est vrai que le contact des corps mis en présence ne date pas encore de longtemps. Du reste, il n'est pas fort étonnant qu'en utilisant une force qui ne nous est pas encore bien connue, force que M. Berzélius désigne sous le nom de force catalytique, nous ne puissions pas facilement prévoir les résultats de nos essais.

On remarquera enfin que l'acide nitrique n'a pu être obtenu par aucun autre moyen que par la décomposition de l'ammoniaque ou du cyanogène: c'est-à-dire qu'il a fallu prendre l'azote dans une combinaison ou il se trouvait préalablement engagé. Tous les composés azotés, sans exception aucune, paraissent pouvoir par oxygénation être convertis en acide nitrique.

En présence de ces faits, il est difficile de ne pas adopter l'opinion de la formation de l'acide nitrique aux dépens des principes constituants de l'ammoniaque lui-même, de l'ammoniaque qui, sous l'influence de l'air, de l'eau et des corps poreux, absorberait assez d'oxygène pour passer à l'état d'acide nitrique et d'eau. L'on peut à la vérité faire à cette théorie de la formation des salpêtres, l'objection que jusqu'ici l'oxygénation de l'ammoniaque n'a pu avoir lieu, ni par l'éponge de platine, ni par le noir de platine, à la température à laquelle la nitrification se produit, et qu'en conséquence cette oxygénation est difficile à admettre dans des circonstances moins favorables sous le rapport de la nature des corps poreux, en faveur desquels les combinaisons nouvelles devraient s'effectuer. Mais on devra reconnaître que si, dans la nitrification, le corps

poreux paraît moins favorable que l'éponge de platine pour déterminer la réaction, du moins l'oxygène est présenté à l'ammoniaque dans un état de condensation ou de dissolution qui paraît propre à permettre la formation de l'acide nitrique (4). Enfin rien ne prouve encore qu'avec le temps l'éponge de platine ou le noir de platine n'aura absolument aucune action : le temps est un élément important dans cette question : tel résultat qui ne peut être obtenu immédiatement dans nos laboratoires se produit souvent par une réaction lente et sans avoir recours à des agents bien énergiques. Ainsi, pour me servir d'un exemple, l'eau ne peut être décomposée par un barreau de fer qu'autant que l'on opère à une chaleur rouge; j'ai même reconnu par l'expérience que le fer pyrophorique ne décompose pas la vapeur d'eau sans le secours d'une température élevée, lorsqu'il n'y a pas concours de l'air ; cependant, en laissant un barreau de fer exposé à l'action de l'air humide, au bout de quelque temps de séjour, le fer est recouvert de peroxyde hydraté, et on admet généralement qu'il y a eu décomposition de l'eau, et que cette oxydation n'est pas due seulement à l'absorption de l'oxygène de l'air dissous par l'eau. La présence de l'ammoniaque, qui a été constatée dans toutes les rouilles de fer, rend l'opinion de la décomposition de l'eau vraisemblable.

Je pense toutefois que, malgré les faits qui viennent d'être signalés, il ne faut pas encore admettre la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique et en eau, aux dépens de l'oxygène de l'air, comme la cause unique de la nitrification ; parce que cela nécessiterait de justifier l'existence d'une grande quantité de matières azotées, alors qu'on peut à peine en trouver des traces dans les localités où s'opère cependant une nitrification très-active. Dans ce cas il se trouve dans le sol le plus souvent de la potasse, mais nous n'avons pas de données bien positives sur l'état dans lequel elle est offerte à la

(4) Dans le but de déterminer la formation de l'acide nitrique, j'ai ajouté de l'eau oxygénée, peu chargée d'oxygène, à une dissolution faible d'ammoniaque. Les résultats de cet essai ont laissé dans mon esprit beaucoup d'incertitude, parce qu'il est difficile de préparer de l'eau oxygénée entièrement exempte d'acide nitrique.

nitrification ; or , il faudrait présenter cette base à l'état de carbonate et non de silicate , de sulfate , de chlorure , pour expliquer son intervention comme cause déterminante de la combinaison directe de l'azote de l'air avec l'oxygène. La théorie de la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique deviendrait plus facilement admissible dans tous les cas de nitrification , si la formation de l'ammoniaque n'était pas limitée à la décomposition des matières azotées. J'ai fait , à l'occasion de la formation de l'ammoniaque , une suite d'expériences que je crois devoir consigner ici , parce qu'elles se rattachent assez directement à la théorie de la nitrification.

PRODUCTION ARTIFICIELLE DE L'AMMONIAQUE.

J'ai fait voir , *Annales de Chimie*, vol. LXVII, page 209, que tous les métaux décomposant l'eau donnaient une certaine quantité d'ammoniaque par leur contact avec de l'acide nitrique affaibli. La conséquence de ce résultat , c'est que les métaux dans ces circonstances ne s'oxydent pas seulement en puisant leur oxygène dans l'acide nitrique , mais qu'une partie de l'oxygène est fournie par l'eau , dont l'hydrogène , se combinant à l'azote de l'acide , donne naissance à l'ammoniaque.

Pour la formation de l'ammoniaque dans la rouille et dans la préparation de l'éthiops martial , il faut admettre que l'azote qui sert à former de l'ammoniaque avec l'hydrogène naissant est fourni par l'air ; mais dans tous les cas , l'eau doit servir d'intermédiaire par sa propriété de dissoudre un peu d'azote. Les circonstances dans lesquelles l'azote de l'air est employé à faire de l'ammoniaque paraissent rares , car jusqu'alors on n'a encore pu signaler que l'exemple de la rouille et de l'éthiops martial.

Lorsque l'hydrogène et l'azote sont naissants , ainsi que cela existe lors de la décomposition des matières animales , la formation de l'ammoniaque s'explique plus facilement. C'est en faisant réagir l'azote sur l'hydrogène , tous deux condensés et déjà en combinaison dans un autre composé , que j'ai obtenu de l'ammoniaque , par le

contact de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique avec l'acide cyanhydrique (1).

A. J'ai tenté de combiner l'azote libre avec l'hydrogène au moyen de l'éponge et du noir de platine : mais je ne suis arrivé à aucun résultat.

J'ai inutilement cherché à provoquer la formation de l'ammoniaque en mêlant à l'hydrogène et à l'azote de l'acide chlorhydrique ou sulfhydrique.

B. Espérant combiner de l'azote avec de l'hydrogène naissant, je fis passer sur du fer pyrophorique chauffé au rouge, de la vapeur d'eau et de l'azote : j'obtins de l'hydrogène et de l'azote, mais pas d'ammoniaque.

C. Je fus plus heureux en opérant avec l'hydrogène sur l'azote naissant.

De la vapeur d'acide nitrique mêlée à un excès d'hydrogène fut dirigée sur de l'éponge de platine ; aucune réaction sensible n'eut lieu à froid, mais en élevant un peu la température du tube, le platine se mit en incandescence et tout l'azote de l'acide nitrique se transforma en ammoniaque en présence d'un excès d'hydrogène.

D. La même expérience fut faite en substituant l'acide hyponitrique à l'acide nitrique. Dès que le mélange gazeux eut le contact de l'éponge à froid, le platine s'échauffa rapidement, devint incandescent, répandit une lumière très-vive, et tout l'acide hyponitrique put être transformé en eau et en ammoniaque. En faisant cette expérience, il faut s'entourer de toutes les précautions possibles, car pour peu que les dégagements de gaz soient rapides, il se produit des explosions extrêmement violentes.

E. L'expérience faite avec du deutoxyde d'azote et de l'hydrogène, donna les mêmes résultats qu'avec l'acide hyponitrique. Les dangers d'explosion sont également très-grands.

F. L'expérience faite avec du protoxyde d'azote et de l'hydrogène

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, vol. XL, page 444.

Cette formation d'ammoniaque, étudiée par M. Pelouze, l'a conduit à constater dans ces réactions, la production d'une certaine quantité d'acide formique. (*Ann. de Chimie de Physique*, vol. 48, page 395.)

en excès, ne donna lieu à aucune réaction sensible à froid ; en chauffant un peu, il se forma également de l'ammoniaque en abondance.

G. Toutes les expériences précédentes furent répétées en substituant le noir de platine à l'éponge de platine. Les réactions eurent lieu moins facilement ; jamais elles ne furent développées sans le secours de la chaleur, et dans aucun cas le noir de platine ne devint incandescent.

H. En faisant passer sur de l'éponge de platine chauffée, un mélange de deutoxyde d'azote en excès et de carbure bihydrique, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, le platine a éprouvé une très-vive incandescence, et il s'est dégagé de la vapeur de cyanhydrate d'ammoniaque, de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote.

I. En dirigeant sur de l'éponge de platine du deutoxyde d'azote mêlé de vapeurs d'alcool en excès, il n'y a aucune réaction à froid ; mais en élevant la température au rouge, il se dégage en abondance de l'ammoniaque, de l'eau et du cyanhydrate d'ammoniaque ; il y a également dépôt de charbon.

K. En faisant passer sur de l'éponge de platine chauffée à environ 400°, un courant de vapeur d'éther nitreux, il y a dégagement de deutoxyde d'azote ; en chauffant à une température plus élevée, il se produit du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'eau, du carbure bihydrique et de l'acide carbonique, avec dépôt de charbon (4).

(4) Réactions :

Expérience C. — $\text{N O}^5 + 8 \text{ H} = \text{N H}^3 + 5 \text{ H O}$.

» D. — $\text{N O}^4 + 7 \text{ H} = \text{N H}^3 + 4 \text{ H O}$.

» E. — $\text{N O}^2 + 5 \text{ H} = \text{N H}^3 + 2 \text{ H O}$.

» F. — $\text{N O} + 4 \text{ H} = \text{N H}^3 + \text{ H O}$.

» H. — $6 \text{ C H} + 5 \text{ N O}^2 = (\text{C}^2 \text{ N H} + \text{N H}^3) + 2 \text{ H O} + 4 \text{ C O}^2 + 3 \text{ N}$.

» I. — $3 (\text{C}^4 \text{ H}^5 \text{ O}^2) + 3 \text{ N O}^2 = (\text{C}^2 \text{ N H} + \text{N H}^3) + \text{N H}^3 + 8 \text{ H O} + 4 \text{ C O} + 6 \text{ C}$.

» K. — $2 (\text{C}^4 \text{ N H}^5 \text{ O}^4) = (\text{C}^2 \text{ N H} + \text{N H}^3) + 4 \text{ H O} + 2 \text{ C H} + 2 \text{ C O}^2 + 2 \text{ C}$.

Ces réactions peuvent évidemment se produire de différentes manières, et donner des résultats variés, suivant la température à laquelle on opère et la proportion des corps mis en présence.

En faisant agir de l'acide sulfurique sur du nitrate de potasse mouillé avec de l'alcool, il y a dégagement abondant d'acide hyponitrique, et il se forme en même temps de l'ammoniaque, car en mettant de la potasse caustique en contact avec le produit, il se dégage une quantité très-sensible de vapeurs ammoniacales.

En versant de l'acide nitrique ou hyponitrique sur de l'essence de térébenthine, il se forme également en abondance de l'ammoniaque, qu'on peut rendre sensible par un excès de potasse ou de chaux.

Il est facile de conclure de ces expériences que toutes les fois que dans des circonstances favorables à la combinaison, l'hydrogène pur ou l'hydrogène carboné se trouve en contact avec de l'azote à l'état naissant, peut-être même en dissolution dans l'eau, il se forme de l'ammoniaque.

Si dans les rouilles, l'azote de l'air se combine avec de l'hydrogène naissant et forme de l'ammoniaque, par la même raison on peut être conduit à admettre que lors de la décomposition des matières organiques, de l'ammoniaque se forme aux dépens de l'azote dissous dans l'eau et de l'hydrogène naissant. On sait que, dans ce cas, l'hydrogène se dégage en grande quantité à l'état de carbure tétrahydrique.

Cette opinion, si elle était confirmée par de nouveaux faits, par des résultats plus nombreux et par conséquent plus concluants, permettrait d'expliquer plus facilement la présence de l'ammoniaque constatée dans un très-grand nombre de circonstances où il est assez difficile d'admettre la préexistence de quelque matière animale.

Il restera toutefois une grande incertitude sur les causes de formation de l'ammoniaque dans les oxydes de fer naturels, surtout ceux cristallisés, tels que le fer oligiste de l'île d'Elbe, le fer oligiste de Framont. Quant à la présence de l'ammoniaque dans les argiles, dans le plâtre, dans la craie, etc., etc., on peut admettre la condensation de l'ammoniaque, dont une faible quantité a été constatée dans l'air à l'approche des lieux habités, et qui

semble pouvoir se produire, d'après les considérations qui précèdent, partout où il y a décomposition de substances organiques, même non azotées.

Ce serait certainement une théorie bien satisfaisante que celle qui consisterait à admettre la formation de l'ammoniaque partout où les matières organiques azotées ou non azotées se décomposent lentement, et où l'air dissous par l'eau, se trouvant en présence d'un excès d'hydrogène naissant, donnerait de l'eau et de l'ammoniaque. Ce dernier produit, soumis ensuite à l'influence oxygénante de l'air, en présence de l'humidité et des corps poreux, donnerait de l'acide nitrique ou plutôt du nitrate d'ammoniaque dont la présence dans les matières nitrifiées expliquerait la formation du nitrate de chaux, ou qui, en présence du carbonate de potasse, dans quelques circonstances, donnerait plus facilement encore du nitrate de potasse. Mais, en adoptant dès aujourd'hui cette manière d'expliquer les phénomènes de la nitrification, je craindrais une objection fondée, c'est que j'aurais échafaudé une nouvelle théorie ayant d'avoir épuisé toutes les ressources de l'expérimentation, avant d'avoir répondu à toutes les objections qui peuvent lui être opposées.

Je pense que, surtout dans la question qui nous occupe, il ne faut pas se laisser égarer par des hypothèses séduisantes. Si la théorie actuelle est insuffisante pour rendre compte des phénomènes de la nitrification, ne lui substituons qu'une théorie qui ne puisse encourir les mêmes reproches. Attendons de nouvelles recherches la solution définitive des questions soulevées, trop souvent des idées très-heureuses n'ont pas porté leur fruit, parce que prématurément on a voulu leur donner une extension trop générale, cédant à l'ambition bien naturelle d'attacher son nom à une création nouvelle.

Si à l'appui de l'oxygénation de l'ammoniaque on peut présenter les faits consignés dans ce mémoire, à l'appui de l'absorption des éléments de l'air sous une influence alcaline, on peut présenter d'autres faits, tels que l'expérience de Cavendish, qui a opéré en présence des dissolutions alcalines, avec le secours de l'électricité.

Mais comme dans aucun cas les réactions qui ont donné de l'acide nitrique n'ont eu lieu dans des circonstances parfaitement semblables à celles où la nitrification a lieu habituellement, nous croyons devoir attendre de nouveaux essais que nous avons commencés et que nous poursuivrons avec persévérance la confirmation, de l'une ou de l'autre opinion. Nous pensons toutefois avoir établi, dès aujourd'hui, d'une manière suffisamment précise, que dans la nitrification l'ammoniaque joue toujours un rôle très-important, et que l'intervention de ce corps est même d'une nécessité absolue là où il n'y a que des carbonates insolubles. En effet, l'ammoniaque, dont la formation peut être expliquée au besoin en l'absence de toute matière animale, exerce son influence sur la production de l'acide nitrique, soit qu'on admette que cet acide se forme par la combinaison de l'oxygène et de l'azote de l'air dissous par l'eau, ou par l'oxygénation directe de l'azote des matières animales, comme l'indique la théorie ancienne, soit enfin que l'acide nitrique se produise par l'oxygénation de l'ammoniaque lui-même en présence de l'air.

J'ai fait connaître la possibilité d'obtenir artificiellement et à volonté de l'acide nitrique et par conséquent des nitrates, sans avoir recours au procédé lent de la nitrification. Si dans les circonstances actuelles, la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique au moyen de l'éponge de platine et de l'air, ne présente pas l'économie convenable, il peut arriver des moments où cette transformation deviendra possible sous le rapport économique; et d'on peut donc dire avec assurance que la connaissance des faits consignés dans ce travail, est de nature à rassurer complètement le gouvernement sur les difficultés et même l'impossibilité de se procurer du salpêtre en quantité suffisante dans le cas d'une guerre maritime, et à faire modifier le mode d'approvisionnement de salpêtre pour les besoins de l'Etat, dicté jusqu'alors par une sage prévision de l'avenir.

La formation de l'ammoniaque avec les éléments de l'acide nitrique m'a également paru de nature à fixer l'attention des savants comme des manufacturiers.

Enfin, je pense par ces essais avoir appelé l'attention des chimistes sur l'agent puissant qu'ils peuvent trouver dans l'éponge de platine, pour produire des réactions nombreuses et variées avec les matières gazeuses ou vaporisables de nature organique, comme de nature inorganique. Depuis la découverte de M. Doebereiner et l'important travail de MM. Thénard et Dulong, la mousse de platine était restée presque ignorée dans l'ordre expérimental; elle était restée un objet de curiosité, alors qu'elle devait devenir, dans beaucoup de circonstances, un agent plus efficace que la chaleur, que l'électricité. J'ai fait voir que son rôle ne devait plus se borner à enflammer le gaz des lampes à hydrogène; que par sa propriété singulière, ce corps était susceptible d'une infinité d'applications dans nos laboratoires, applications qui ne tarderont pas à franchir le seuil de la fabrique.

Pour donner la mesure des nombreuses réactions que l'éponge de platine peut provoquer, il suffit déjà des observations consignées dans ce travail et qui peuvent être résumées comme suit :

1° Tous les composés d'azote vaporisables, mêlés d'air, d'oxygène ou d'un gaz oxygénant, se transforment en acide nitrique ou hyponitrique.

2° Tous les composés d'azote vaporisables, en contact avec les carbures hydriques ou avec l'oxyde de carbone, lorsque le composé azoté contient de l'hydrogène, donnent de l'acide cyanhydrique ou du cyanhydrate d'ammoniaque.

4° La plupart des métalloïdes, ainsi que le cyanogène, se combinent avec l'hydrogène en présence de l'éponge de platine, chauffée à une température plus ou moins élevée.

EXPERIENCES

POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE L'ALCOOL, DE L'ESPRIT DE BOIS
ET DES ÉTHERS.

1839.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, VIII, 710.

Il a été tant dit, tant écrit sur l'éthérification, le champ des investigations et des conjectures concernant cette question est devenu tellement vaste, que de nouveaux travaux présentent à leur auteur peu de chances d'étendre encore cette partie de nos connaissances : mais cette raison même a été pour moi un puissant encouragement dans la série d'expériences que j'ai tentées, parce qu'elle devait me faire espérer que mes observations seraient accueillies avec plus d'indulgence. L'intérêt qu'a inspiré la théorie de la formation des éthers était justifié par la place importante qu'occupe cette théorie dans la chimie organique ; non-seulement elle embrasse des phénomènes nombreux et variés, mais elle se rattache aussi par de grandes analogies à d'autres questions théoriques, dont la solution dépend de la fixation des idées relativement à la production des éthers et à la manière d'envisager la composition de ces corps.

Si l'action des acides sur l'alcool a été examinée sous toutes ses faces, si les nombreux produits qui en résultent ont été l'objet des plus minutieuses recherches, il m'a semblé que l'on s'était attaché trop exclusivement à un seul mode d'éthérification, et que l'état actuel de cette partie de la science réclamait de nouvelles études

pour mieux faire connaître l'action des autres agents susceptibles de transformer l'alcool en éther. C'est là une lacune que j'ai voulu indiquer plutôt que combler, car je n'ai pu jusqu'ici qu'effleurer le vaste sujet de recherches qui, dans cette nouvelle voie, a bientôt attiré mon attention.

Dès les temps les plus reculés, l'on a reconnu que certains chlorures avaient la propriété de convertir, à une température convenable, l'alcool en un produit éthéré. Basile Valentin, dans son livre intitulé *Currus triumphalis Antimonii*, décrit la préparation d'un médicament auquel il attribue une efficacité toute particulière, et qu'il obtenait en distillant un mélange de perchlorure d'antimoine et d'alcool. Macquer, dans son dictionnaire de chimie, signale le procédé du marquis de Courtanvaux, publié dès 1759 (1), pour préparer l'éther marin avec le perchlorure d'étain. Les résultats de ces réactions étaient toutefois considérés comme incertains ou incomplets : les uns n'y voyaient qu'un mélange d'alcool et d'éther hydrochlorique, les autres contestaient même le fait de l'éthérification. L'action des chlorures métalliques a aussi fixé l'attention de M. Thénard dans son beau travail sur l'éther hydrochlorique, et dans ces derniers temps, M. Masson, en répétant une expérience du baron de Bornes sur l'éthérification par le chlorure de zinc, a constaté qu'une dissolution concentrée de ce chlorure dans de l'alcool aqueux donnait lieu, vers la température de 140°, à la formation d'éther sulfurique ; qu'à une température plus élevée il se produisait des carbures analogues à l'huile douce de vin. La formation de l'éther sulfurique par le perchlorure d'étain a été également indiquée par plusieurs auteurs dignes de foi ; enfin parmi les corps éthérifiants, on a encore signalé le fluorure de bore et le fluorure de silicium.

Tel était l'état de la question lorsque je résolus d'examiner ce qu'il y avait de général et de particulier dans ces diverses réactions. Mon attention s'est plus particulièrement fixée sur les chlorures métalliques éthérifiants. Comme ces différents composés sont suscep-

(1) *Journal des Savants*, ann. 1759, p. 549.

tibles de se combiner avec l'eau, dont la présence était de nature à compliquer les résultats, j'ai cru devoir éliminer ce corps et opérer avec des chlorures anhydres et de l'alcool absolu, dans l'espoir de fixer plus facilement les idées, d'une manière convenable sur les réactions que j'avais à étudier.

Hellot a observé que l'alcool pouvait former, avec le protochlorure d'antimoine une véritable combinaison cristallisable, dans laquelle l'alcool joue le rôle de l'eau de cristallisation. Plus récemment, M. Graham a constaté par de nombreuses expériences que d'autres chlorures, notamment le chlorure de calcium, ceux de zinc, de manganèse, de magnésium, de fer, et un grand nombre de matières salines possédaient les mêmes propriétés.

En examinant quelques-uns de ces composés sous le point de vue de l'éthérification, j'étais conduit à rechercher si ces combinaisons définies étaient susceptibles de donner de l'éther par la chaleur seule, ou si l'éthérification nécessitait l'intervention de quantités déterminées de corps éthérifiants non combinés; mon premier soin devait donc être d'étudier le véritable caractère de ces composés encore trop peu connus, pour mieux comprendre le rôle qu'ils jouent dans l'éthérification.

PREMIÈRE PARTIE.

I. — DES COMBINAISONS ALCOOLIQUES, ÉTHÉRÉES ET MÉTHYLIQUES EN GÉNÉRAL.

L'on ne saurait mieux assimiler l'alcool qui entre dans diverses combinaisons qu'à l'eau; comme elle, l'alcool paraît jouer souvent le rôle d'un corps indifférent en entrant seulement dans l'arrangement moléculaire d'une combinaison neutre, lui faisant affecter des formes cristallines; son rôle alors est bien celui de l'eau de cristallisation, à moins qu'on ne veuille considérer les sels qui contiennent de l'eau de cristallisation comme des sels doubles, dont l'eau formerait

une des bases. Il présente une analogie non moins grande avec l'ammoniaque, qui se combine, d'après les recherches de M. H. Rose avec les chlorures et oxydes métalliques en y jouant le même rôle que l'eau de cristallisation.

L'alcool, de même que l'eau, doit, dans certains cas, être plus particulièrement assimilé aux acides ou aux bases : ainsi l'alcool, se combinant au perchlorure de fer, de même que l'eau combinée à ce chlorure, joue le rôle de base, tandis qu'on ne peut envisager de la même manière l'alcool combiné à l'oxyde de potassium. Ces distinctions m'ont paru devoir être établies ; nous serons conduits, dans le cours de ce travail, à reconnaître qu'elles n'ont rien de purement hypothétique. Pour mieux marquer d'avance le rôle que j'attribue à l'alcool suivant la nature du corps qui s'y combine, je désignerai exclusivement par le nom d'*alcoolates* les combinaisons où l'alcool joue le rôle d'acide ; et je ferai suivre le nom du corps acide auquel l'alcool s'associe comme base ou élément électro-positif du mot *alcoolique*, en les considérant comme de véritables *sels d'alcool*. J'examinerai en même temps des composés analogues que j'ai formés avec l'esprit de bois et différents éthers où ces corps jouent tantôt le rôle d'acide et tantôt le rôle de base. Cette classification n'a sans doute rien de définitif, mais elle m'a paru de nature à être adoptée provisoirement, et elle m'était nécessaire pour mettre quelque ordre dans l'exposition des faits que j'avais à signaler.

J'ai considéré l'alcool et l'esprit de bois comme jouant, sans décomposition, le rôle d'acide ou de base, sans m'arrêter à la considération que ces corps sont, pour la plupart des chimistes, des hydrates de leurs éthers respectifs. Il en résulte que ce que je désigne sous le nom de sel d'alcool, lorsqu'un chlorure joue le rôle d'acide, sera considéré généralement comme un composé de chlorure et d'éther mêlé de chlorure hydraté, ou comme un composé à deux bases, l'éther et l'eau ; mais comme ces deux bases (l'éther et l'eau) restent combinées d'une manière assez stable à l'état d'alcool ou d'esprit de bois, tant qu'elles ne sont pas déplacées aux tempé-

ratures convenables à l'étherification, j'ai cru pouvoir sans inconvénient adopter provisoirement l'existence de sels d'alcool ou d'esprit de bois.

Il m'eût été difficile, sans établir de distinction entre les composés alcooliques et les composés étherés, de justifier les différences qui se remarquent entre les propriétés des composés étherés obtenus directement avec l'éther et celles des composés obtenus avec l'éther hydraté (alcool). Ces derniers donnent, par leur contact avec l'eau, de l'alcool, tandis que les autres donnent toujours de l'éther. Si l'alcool ou l'éther avait été obtenu dans les deux circonstances, il eût été sans doute beaucoup plus convenable de ne faire qu'un seul et même groupe. J'ai évité, du reste, toute dénomination nouvelle, persuadé de l'utilité qu'il y a dans les sciences de s'attacher à bien étudier les corps avant de multiplier les noms. Dans la rédaction de ce travail, j'emploierai les désignations suivantes :

Éther sulfurique	C ⁴ H ⁶ O.
Éther hydrochlorique.	C ⁴ H ⁵ Cl.
Éther méthylque	C ² H ³ O.
Éther méthylhydrochlorique	C ² H ³ Cl.

En empruntant une partie de ces noms à l'ancienne nomenclature, je fais assez connaître que mon but n'est pas de traiter ici des diverses théories en présence, relativement à la constitution chimique des éthers.

II. — COMBINAISONS DANS LESQUELLES L'ALCOOL, L'ESPRIT DE BOIS ET L'ÉTHÉR JOUENT LE RÔLE D'ACIDE.

Lorsque l'on met en contact l'alcool absolu avec du potassium ou du sodium, ces corps s'oxydent aux dépens de l'oxygène de l'alcool ; de l'hydrogène se dégage ; l'oxyde anhydre qui se forme dans ce cas se combine avec l'alcool non décomposé et donne lieu à des compo-

sés qui cristallisent avec la plus grande facilité en belles aiguilles prismatiques (4).

Lorsqu'on traite par l'alcool absolu le pyrophore de M. Gay-Lussac, consistant en polysulfure de potassium, oxyde de potassium anhydre et charbon, le polysulfure de potassium et l'oxyde de potassium forment des combinaisons qui sont toutes deux cristallisables. Les cristaux de polysulfure sont de forme prismatique, incolores, et ne se forment que lentement.

Les composés d'alcool et d'oxyde de potassium et de sodium, exposés au contact de l'air, s'altèrent à la longue et donnent naissance à de l'acétate de potasse (2).

En mettant en contact de l'esprit de bois avec du potassium et du sodium, j'ai obtenu des cristaux analogues à ceux produits par l'alcool; la cristallisation de ces composés a lieu avec la plus grande facilité; les cristaux consistent en tables rhomboïdales; par leur contact prolongé à l'air, ils donnent naissance à du formiate de potasse.

L'éther, en contact avec le potassium et le sodium, donne lieu, par une réaction lente, à des composés cristallins d'éther et d'oxydes anhydres; ces produits se comportent au contact de l'air comme ceux alcooliques; lorsque l'action d'un excès de potassium et de sodium est prolongée, l'éther est entièrement altéré; il se forme une masse jaune opaque de consistance gélatineuse.

L'éther absolu se charge également de l'oxyde de potassium anhydre qui existe dans le pyrophore de M. Gay-Lussac; la dissolution faite à chaud, exposée à l'air sec, cristallise par évaporation de l'éther. Les cristaux ne contiennent pas de sulfure; ils se fondent

(4) D'après M. Liebig, qui a étudié ces combinaisons, il se forme, par la décomposition de l'eau de l'alcool, de l'oxyde de potassium qui se combine à de l'oxyde d'éthyle (éther) devenu libre, et les cristaux qu'on obtient sont formés d'éther et d'oxyde de potassium, qui, en contact avec de l'eau, régénèrent l'hydrate d'oxyde de potassium et l'hydrate d'éther (alcool) (*Ann. der Pharm.*, t. XXIII, p. 32). Cette manière de se comporter se répète dans l'action du potassium sur le mercaptan; il y a entre les deux corps une analogie complète.

(2) D'après M. Liebig, il y a aussi, dans cette circonstance, formation d'acides formique et aldéhydique. (*Handbuch der pharmacie, von Geiger*, I, 703.)

au contact de l'air humide ; par le contact de l'eau il s'en sépare de l'éther et non de l'alcool : la dissolution acqueuse, saturée par l'acide acétique, donne avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc abondant, ce qui indique que l'éther n'est pas complètement séparé de cette combinaison par l'eau.

La baryte anhydre se comporte avec l'alcool, l'esprit de bois et l'éther, comme l'oxyde de potassium ou de sodium ; les composés qui se forment cristallisent lentement en feuilles de fougère ; mais un contact prolongé d'un excès de baryte altère ces corps et les colore en jaune. La propriété de l'alcool absolu, de former peu à peu une combinaison avec la baryte caustique, doit faire rejeter la baryte comme moyen de s'assurer si l'alcool est anhydre.

III. — COMBINAISONS DANS LESQUELLES L'ALCOOL, L'ESPRIT DE BOIS ET L'ÉTHÉR JOUENT LE RÔLE DE BASE.

J'ai fait connaître les motifs qui me font admettre provisoirement l'existence de sels d'alcool, au lieu de considérer ces composés comme des sels d'éther. Je reviendrai à cette question en faisant le résumé des résultats de mes expériences. L'une des plus remarquables combinaisons de ce genre est la combinaison de l'alcool absolu avec le perchlorure d'étain. En mettant en contact ces deux corps, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur, il y a une élévation très-considérable de température, et par le refroidissement le sel d'alcool cristallise en aiguilles soyeuses disposées en houppes ; il est incolore, d'une odeur aromatique, lorsqu'il a été saturé d'alcool, fusible à une température de 75° environ, ne répandant aucune fumée à l'air à la température ordinaire. Ce composé paraît pouvoir se constituer en différentes proportions ; lorsque le chlorure domine, la cristallisation est plus nette. Pour obtenir une cristallisation de la combinaison neutre, il convient d'exposer le sel préparé avec excès d'alcool, dans une atmosphère desséchée par la chaux. Lorsque ces composés alcooliques sont mis en contact avec l'eau, l'alcool est éliminé sans subir d'altération.

Le perchlorure de fer se comporte comme le perchlorure d'étain ; mais le sel alcoolique cristallise plus difficilement.

La combinaison de l'alcool avec le perchlorure d'antimoine se produit avec la même facilité et toujours avec un grand dégagement de chaleur ; mais le mélange se colore et ne paraît pas susceptible de cristalliser ; conservé pendant quelques jours , l'eau en sépare une matière huileuse brune. Le chlorure d'aluminium et le fluorure de bore se combinent à l'alcool et forment avec lui des composés analogues.

L'esprit de bois anhydre , en présence des chlorures éthérifiants , donne des résultats analogues à ceux de l'alcool ; il forme des composés correspondants dont plusieurs sont cristallisables. Le plus remarquable de ces composés est le composé d'esprit de bois et de perchlorure d'étain. La combinaison s'effectue avec un dégagement très-considérable de chaleur, qu'il convient de modérer par des mélanges frigorifiques ; le liquide se colore en rouge grenat, et , par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline. Les cristaux, qui se forment lentement, sont parfaitement incolores. Le composé de perchlorure de fer et d'esprit de bois, est également susceptible de cristalliser, mais plus difficilement. Dans toutes ces combinaisons l'esprit de bois joue le même rôle que l'alcool , mais le mélange se colore toujours, quelque précaution que l'on prenne , pour purifier autant que possible l'esprit de bois.

L'éther sulfurique, de même que l'alcool et l'esprit de bois , peut jouer le rôle de base, il se combine , avec dégagement de chaleur , avec les chlorures ou fluorures électro-négatifs , et ces combinaisons se détruisent par leur contact avec l'eau. Dans cette décomposition l'éther est mis en liberté ; il ne se produit ni à froid ni à chaud aucune trace d'alcool , et en cela ces combinaisons diffèrent essentiellement des combinaisons alcooliques , qui donnent toujours de l'alcool et jamais d'éther, lorsqu'elles n'ont pas subi l'action de la chaleur.

Plusieurs composés d'éther et de perchlorure cristallisent avec une grande facilité lorsqu'ils sont exposés à l'air sec ; à une température

élevée; la plupart se volatilisent sans décomposition. La combinaison de perchlorure de fer et d'éther cristallise lentement en tables rectangulaires. Le perchlorure d'étain donne un composé éthéré d'un aspect brillant et dont la cristallisation est d'une netteté remarquable; ce composé s'obtient par le contact des corps, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur. Il distille sans altération à la température de 80°.

L'éther sulfurique n'est pas le seul éther susceptible de jouer le rôle de base en présence des acides et des chlorures et fluorures électro-négatifs. La vapeur d'éther hydrochlorique est absorbée en grande quantité par l'acide sulfurique anhydre; il en résulte un produit liquide répandant à l'air d'abondantes fumées blanches et donnant lieu, par son mélange avec l'eau, à un produit huileux ou éthéré qui possède une partie des propriétés de l'éther oxychloro-carbonique. Il a une forte odeur d'ail, détermine, à un haut degré, le larmolement et prend une couleur pourpre par son contact avec l'iode. Sa pesanteur spécifique est peu différente de celle de l'eau; il se tient habituellement au fond de ce liquide, mais vient nager à la surface pour peu que l'eau contienne de corps qui en augmentent la densité. Ce composé huileux ou éthéré est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude, sa dissolution précipite par les sels d'argent; mais, s'il a été lavé à froid, les réactifs n'y dénotent pas la présence de l'acide sulfurique. Le composé d'éther et d'acide sulfurique anhydre ne bout qu'à une température de 130°; une partie se distille sans altération, mais une autre partie est profondément altérée, le liquide se colore en brun et il se produit de l'acide sulfureux; lorsque, par le contact de l'eau, on a séparé le composé huileux, il reste dans le liquide un acide analogue à l'acide sulfovinique. Lorsqu'on mêle à ce liquide à chaud, une dissolution de chlorure de barium, il se forme, par le refroidissement, une abondante cristallisation d'un sel barytique d'un aspect soyeux.

L'acide sulfurique hydraté absorbe également de l'éther hydro-

chlorique, mais la combinaison ne donne pas lieu, par le contact de l'eau, au composé huileux dont je viens de signaler l'existence.

Le perchlorure d'étain forme, avec l'éther hydrochlorique, un composé très-remarquable. La combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur; le résultat est incolore, liquide et fume à l'air. En l'exposant à une évaporation lente, dans une atmosphère d'air séché par la chaux vive, il cristallise et donne lieu à une végétation qui dépasse de plus d'un centimètre les bords de la capsule qui a contenu le liquide; les cristaux ont la disposition de barbes de plumes. L'eau décompose également ce produit, mais ici une grande partie de l'éther hydrochlorique est régénérée; il reste cependant une matière blanche, peu soluble dans l'eau, qui parait être de l'oxychlorure d'étain, lequel ne se forme pas en opérant sur le composé préparé récemment.

Le perchlorure d'antimoine absorbe, avec dégagement de chaleur, l'éther hydrochlorique. La combinaison est incolore, liquide et fume à l'air; exposée à une atmosphère desséchée, elle se prend en une masse cristalline. Mais bientôt la masse redevient liquide, se colore en brun et laisse déposer lentement des cristaux de protochlorure d'antimoine. Le liquide brun mêlé à l'eau, donne lieu à la séparation d'une matière huileuse brune.

Le perchlorure de fer se combine aussi à l'éther hydrochlorique. Ce composé cristallise confusément dans une atmosphère desséchée par la chaux; il est décomposé par le contact de l'eau; l'éther hydrochlorique se sépare en partie, et il se forme, dans cette réaction, une grande quantité de peroxyde de fer (4).

L'action des acides sulfurique et phosphorique anhydres et des

(4) Les partisans de la théorie où l'éther est considéré comme un oxyde trouveront un appui puissant en faveur de leurs idées dans l'existence de ces composés; en effet, l'éther hydrochlorique n'est pas dans ces réactions un corps indifférent analogue aux oxydes, mais un composé analogue aux oxydes, un chlorure capable de former des chlorures doubles avec les chlorures métalliques. Les arguments en faveur de l'oxyde d'éthyle seront d'autant plus puissants, qu'aux chlorures doubles que je viens de mentionner, s'adjoignent les nombreuses combinaisons doubles formées par le sulfure d'éthyle (mercaptan).

chlorures et fluorures sur l'éther hydrochlorique, l'éther hydriodique, l'éther hydrobromique, enfin sur les éthers composés, à acides organiques, fera l'objet d'un travail particulier dont je m'occupe. Je me contente, pour le moment, de signaler, d'une manière générale, la propriété que possèdent des éthers, autres que l'éther sulfurique, de former des combinaisons avec les acides et les chlorures et fluorures électro-négatifs. Toutefois, je ne considère pas ces composés comme étant en tout assimilables aux précédents, car il est évident, d'après l'action de l'eau sur une partie d'entre eux, et les résultats de cette action, que l'éther subit une modification profonde dès le moment où il se trouve en présence des acides anhydres et des chlorures. Comme je compte faire, de ces réactions, l'objet d'une étude particulière, je me contenterai, pour le moment, de signaler l'existence de ces composés remarquables.

DEUXIÈME PARTIE.

I. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES COMPOSÉS D'ALCOOL, D'ESPRIT DE BOIS ET D'ÉTHÉR, AVEC DES BASES.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur les combinaisons d'alcool ou d'esprit de bois et des diverses bases qui sont susceptibles de s'y combiner, il ne se produit de l'éther dans aucune circonstance, une partie de l'alcool ou de l'esprit de bois anhydre engagé dans les composés s'échappe d'abord; puis ces combinaisons, vers la température de 250°, se colorent un peu, et il se dégage des carbures d'hydrogène en abondance.

La combinaison d'alcool et de baryte donne lieu aux phénomènes suivants. Après qu'une partie de l'alcool s'est échappée, le composé se charbonne légèrement, et il se dégage du carbure bihydrique et un peu de carbure tétrahydrique; à une température plus élevée, le charbon disparaît; il distille un peu d'eau et la baryte reste à l'état de carbonate. Le charbon déposé disparaît dès qu'il se sépare

de l'eau ; la présence de l'eau doit nécessairement occasionner la combustion du charbon à la température élevée à laquelle l'opération a lieu.

Lorsqu'au lieu d'employer le composé alcoolique on se sert du composé de baryte et d'esprit de bois, ce n'est plus le gaz oléfiant qui se produit, mais un carbure à odeur méthylique brûlant avec une flamme bleu pâle. Le gaz produit est sans doute un mélange de plusieurs carbures d'hydrogène, car il se dépose du charbon ; toutefois, je crois qu'un examen attentif de ce mélange gazeux peut avoir quelque intérêt sous le rapport théorique.

Vers la fin de la décomposition des composés alcooliques et méthyliques, il se distille aussi, dans quelques circonstances, un peu d'un carbure huileux de couleur citrine ; mais jamais la moindre trace d'éther n'a été produite dans le grand nombre d'expériences que j'ai tentées sur les combinaisons d'alcool ou d'esprit de bois où ces corps jouent le rôle électro-négatif ; et en cela ces composés se distinguent essentiellement de ceux où l'alcool ou l'esprit de bois joue le rôle de base.

II. — ÉTHÉRIFICATION DE L'ALCOOL PAR LES CHLORURES.

§ 1. *Perchlorure d'étain et alcool.*

L'expérience m'ayant démontré que l'action de la chaleur sur les combinaisons de perchlorure d'étain et d'alcool, donne des résultats qui varient suivant les proportions dans lesquelles ces deux corps ont été associés ou mis en présence, il importe d'indiquer les résultats obtenus, d'abord sur le produit constitué par un atome perchlorure et un atome alcool, puis sur des mélanges formés dans différentes autres proportions.

J'ai pensé qu'il pouvait être utile, dans cette circonstance, de constater des résultats quantitatifs, malgré la difficulté qu'il y a de déterminer séparément le volume ou le poids des produits d'une distillation où l'on obtient toujours des mélanges de corps différents, et où les résultats varient non-seulement en quantité, mais

en nature, suivant la rapidité avec laquelle les opérations sont conduites.

Bien que j'aie cherché à opérer d'une manière uniforme pour toutes mes expériences, que pour bien pouvoir graduer la température j'aie eue recours à des bains d'huile, que la condensation ait toujours eu lieu à la température de la glace fondante, je ne puis présenter mes chiffres que comme des résultats approximatifs et n'ayant d'autre mérite que celui de permettre d'établir des points de comparaison.

A

Lorsqu'on met en contact.

	Équivalents.	Poids.
Sn Cl ²	1	100
C ⁴ H ⁶ O ²	1	35,87

en modérant la chaleur développée par la combinaison, on obtient une masse pâteuse à la température ordinaire, et qui, soumise à l'action de la chaleur, présente les résultats suivants :

A 75^o les cristaux se liquéfient.

A 127^o il se dégage une faible quantité de Cl H et de C⁴ H⁵ Cl.

A 135^o il produit quelques bouillons dus au dégagement d'un peu de Cl H et de C⁴ H⁵ Cl.

A 145^o l'ébullition n'est pas encore complète ; cependant il y a un peu d'éther liquide de produit.

A 150^o l'ébullition devient régulière ; il n'y a plus que très-peu d'acide et déjà on a pu recueillir près d'un cinquième en volume de l'alcool employé d'un mélange de C⁴ H⁵ Cl et d'un peu de C⁴ H⁵ O.

A 155^o il distille encore de l'éther ; mais la presque totalité en combinaison avec du chlorure constituant un liquide incolore d'un aspect huileux très-dense et se mêlant à l'éther. Ce liquide donne des cristaux par le refroidissement.

A 160^o distillation de la combinaison éthérée.

A 170^o idem.

A 180^o idem.

On a continué l'action de la chaleur jusqu'à ce que le liquide visqueux qui distillait, se soit un peu coloré en jaune ; à ce point il se dégageait, en

même temps que la combinaison éthérée, un peu d'eau chargé d'acide chlorhydrique.

Sur 137,87 parties de mélange soumises à l'action de la chaleur, il est resté dans la cornue 28 parties contenant encore de la combinaison alcoolique ou éthérée; car, par le refroidissement, le col de la cornue s'est tapissé de très-beaux cristaux étoilés.

Les premiers produits de la distillation consistaient, comme nous l'avons indiqué, en éther pur, les seconds produits obtenus de 155 jusqu'à 200° environ consistaient en un limpide incolore, un peu oléagineux, d'une odeur d'éther mêlée de l'odeur de l'acide chlorhydrique. Ce produit est un mélange de combinaisons de perchlorure d'étain avec de l'éther sulfurique et de l'éther chlorhydrique, le tout chargé d'un peu d'acide chlorhydrique. En le mélangeant peu à peu, et à la température de 15 degrés environ, avec son volume d'une dissolution de potasse caustique dans l'eau, l'éther chlorhydrique se dégage en partie à l'état de vapeur, et un mélange d'éther sulfurique et d'éther chlorhydrique vient nager à la surface du liquide. En réunissant les produits éthérés de cette décomposition à l'éther libre dégagé en premier lieu, j'ai pu recueillir, pour 100 volumes d'alcool employé, 46 volumes de mélanges d'éthers (1).

C'est comme on le voit, presque la moitié du volume de l'alcool employé, et des pertes presque inévitables ont eu lieu, tant en vapeurs non condensées que par dissolution dans l'eau.

(4) J'ai déterminé en volumes les rapports de la quantité d'éther obtenu à la quantité d'alcool décomposé, parce que ce moyen de détermination était d'une application plus facile dans cette circonstance et parce que j'avais à opérer sur des mélanges d'éthers de densité différente et dont la séparation m'a paru présenter les plus grandes difficultés. La présence de l'éther sulfurique retarde le point d'ébullition de l'éther chlorhydrique; mais lorsqu'il se trouve dans ce mélange peu d'éther sulfurique, la présence de ce corps est difficile à constater sans avoir recours à la décomposition. Une distillation à température graduée ne permet pas d'opérer la séparation; l'éther sulfurique est entraîné par les vapeurs d'éther chlorhydrique; et les dernières portions d'éther qui distillent retiennent encore de l'éther chlorhydrique; c'est ce dont il est facile de s'assurer en opérant sur un mélange des deux éthers préparés séparément. C'est sans doute là une des causes qui ont laissé tant d'incertitude dans les diverses opinions relativement aux produits de l'action de la chaleur sur les mélanges d'alcool et de chlorures éthérifiants. On s'explique encore facilement pourquoi les chimistes qui ont préparé l'éther chlorhydrique au moyen d'alcool et du perchlorure d'étain ont donné pour la densité de cet éther des chiffres moins élevés que ceux résultant des expériences de M. Thénard, sur l'éther chlorhydrique préparé au moyen de l'acide chlorhydrique. (*Gehlen's Journal*, II. 206. — *Mémoires d'Arcueil*, I. 445-440.

B

On fit un mélange où la quantité d'alcool fut un peu diminuée ; sur 100 parties en poids de perchlorure d'étain, on versa 32,84 parties d'alcool absolu. Toute la masse devint solide et cristallisée.

Elle fondit de 70 à 75 degrés.

A 120° il se dégage a un peu de Cl H et de Sn Cl².

A 130° quelques bouillons se manifestèrent.

A 135° il passa du Cl H et un peu de Sn Cl².

A 140° il distilla peu de C⁴ H⁵ Cl sans apparence de C⁴ H⁵ O.

A 150° idem.

A 160° il distilla un liquide incolore, oléagineux, qui consistait en une combinaison de Sn Cl² ; de C⁴ H⁵ Cl.

165° le produit contenu dans la cornue commença à se dessécher ; on le retira du feu, et par refroidissement il a cristallisé en houppes soyeuses ; en y ajoutant de l'eau, on n'a pas obtenu d'éther, le mélange chauffé entre en ébullition à 80° ; cette ébullition, continuée jusqu'à 170°, a toujours donné de l'eau et de l'alcool. Passé 170°, la matière s'épaissit et se boursoufle ; elle contient beaucoup d'oxyde d'étain, mais aucune trace de protochlorure.

C

On fit un mélange de

	Équivalents.	Poids.
Sn Cl ²	2	100
C ⁴ H ⁶ O ²	1	17,93

La combinaison eut lieu avec dégagement de chaleur ; il se forma une abondante cristallisation de la combinaison alcoolique, mais une grande partie du perchlorure d'étain n'entra pas dans la combinaison ; on eût pu séparer la partie non combinée par décantation. Voici comment ce mélange se présente à l'action de la chaleur :

A 75° les cristaux se fondent dans l'excès de Sn Cl².

A 100° du Sn Cl² distille sans ébullition.

A 130° idem.

A 140° l'ébullition commence, il se vaporise du Sn Cl² et de l'acide Cl H.

A 150° il a été recueilli 1/5 environ du perchlorure d'étain employé.

A 160° il distille une combinaison visqueuse de $\text{Cl}^2 \text{Sn}$ et de $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl}$.

A 170° le liquide qui distille se sépare en 2 couches ; la couche supérieure contient plus d'éther que la couche inférieure.

De 180 à 200° il distille encore un peu de la combinaison visqueuse et un peu d'huile qui se tient au fond. Dans tout le cours de la distillation il s'est dégagé très-peu d'éther chlorhydrique gazeux ; tout l'éther a été retenu par le chlorure.

En ajoutant de l'eau aux combinaisons de perchlorure d'étain et d'éther chlorhydrique, il y a élévation de température, et l'éther chlorhydrique se dégage avec une grande violence ; lorsque dans la combinaison la quantité d'éther combinée est grande (ce qui arrive pour les produits obtenus entre 160 et 180°), et qu'on évite l'élévation de température par le refroidissement artificiel, on peut obtenir un peu d'éther chlorhydrique liquide, qui vient nager à la surface, mais qui se vaporise ensuite par la chaleur de la main ; il ne m'a pas paru qu'il se fût formé aucune trace d'éther sulfurique dans cette expérience.

Par les trois expériences qui précèdent, il a été constaté que les éthers sulfurique et chlorhydrique ne se produisent libres par une distillation d'alcool absolu et de perchlorure d'étain, qu'autant que la quantité d'alcool correspond au moins au poids d'un équivalent de perchlorure.

Les essais suivants sont destinés à constater où s'arrête le pouvoir du perchlorure d'étain de former de l'éther libre avec l'alcool.

D

On fit un mélange d'alcool absolu et de perchlorure d'étain dans le rapport de 100 perchlorure et 44,50 alcool absolu. Le mélange convenablement refroidi se présente sous forme d'une pâte cristalline un peu liquide.

A 70° toute la masse était fondue.

A 100° il s'est dégagé un peu d'acide chlorhydrique.

A 145° l'ébullition a commencé, et il s'est produit de suite de $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl}$ mêlé de $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{O}$,

A 150° idem.

A 160° idem.

A 170° un peu de Cl H passe avec $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl}$.

A 175° $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl}$ mêlé de $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{O}$.

A 180° il passe des éthers chlorhydrique et sulfurique combinés à du chlorure; ces combinaisons sont décomposées par leur volume d'eau.

A 190° encore combinaison étherée cristallisant par refroidissement.

Dans cette expérience, sur 100 parties en volume d'alcool employé on a pu recueillir 44 parties d'éther, mais la distillation n'a pas été poussée jusqu'à la cessation de tout dégagement de la combinaison étherée.

E

Dans l'expérience suivante on augmenta encore un peu la quantité d'alcool; pour 100 de chlorure on employa 46,25 d'alcool absolu.

La masse pâteuse se liquéfie à 70°.

A 130° l'ébullition commence; elle est vive à 140° et donne de suite de l'éther avec très-peu d'alcool. La distillation d'éther se poursuit jusqu'à 165°, alors il commence à distiller de la combinaison de $C^4 H^5 Cl$ et de $C^4 H^5 O$ avec du $Sn Cl^2$.

A 170° liquide sirupeux comme précédemment.

A 175° il passe un peu de $Cl H$ avec la combinaison étherée.

A 185° idem.

A 200° idem.

Vers la fin le liquide visqueux est très-acide et contient beaucoup d'eau; il ne s'en sépare plus sensiblement d'éther par une nouvelle addition d'eau. Dans cette expérience, sur 100 parties en volume d'alcool il a été obtenu, tant en éther libre qu'en éther séparé par l'eau de sa combinaison avec du chlorure, 57 parties; c'est jusques alors l'expérience qui a donné le plus d'éther.

F

On mit en contact :

	Équivalents.	Poids.
$Sn Cl^2$	1	100
$C^4 H^6 O^2$	2	71,74

Il y eut élévation de température, cristallisation de la combinaison alcoolique par refroidissement; à chaud cette combinaison se dissolvait dans l'excès d'alcool.

A 75° toute la masse était fondue.

A 120° il se manifeste une légère ébullition et il distilla un peu d'alcool anhydre.

A 130° même résultat.

A 140° encore de l'alcool.

A 150° encore de l'alcool en excès avec les traces d'éther.

A 165° tout l'alcool en excès s'étant échappé, l'éther a commencé à distiller. La quantité d'alcool séparée d'abord était de 17,37; c'est, à une légère fraction près, 1/4 de la quantité employée. La décomposition de l'alcool en éther a donc commencé au moment où l'alcool ne représentait plus que 3 équivalents d'alcool pour 2 équivalents de perchlorure d'étain; ce résultat coïncide parfaitement avec les résultats des expériences D et E, où l'éther a été produit sans distillation sensible d'alcool, en employant, pour 100 parties de chlorure, 44 et 46 parties d'alcool absolu. Or, les rapports de 2 équivalents perchlorure, pour 3 équivalents alcool sont exprimés par 52,79 alcool pour 100 de perchlorure.

Il est à remarquer, dans les résultats ci-dessus, que quoique la chaleur eût été poussée à dessein rapidement jusqu'à 165°, et que la formation de l'éther pût avoir lieu à des températures inférieures, il n'y a eu d'éther de produit qu'au moment où tout l'alcool excédant 3 équivalents pour 2 équivalents de perchlorure, eût été chassé. Le mélange de l'expérience F, chauffé au-delà de 165°, a donné les résultats suivants :

A 170° C⁴ H⁵ Cl et un peu de C⁴ H⁵ O.

A 180° Cl H.

A 185° il distille une combinaison cristallisable par refroidissement et se décomposant par l'eau en un éther liquide formé exclusivement de C₄ H₅ Cl. Ainsi que nous l'avons dit, tout l'alcool s'était séparé dès 165°; à partir de ce point jusqu'à 180°, il a passé un liquide éthéré qui, mélangé avec son volume d'eau, a laissé dégager un peu d'éther chlorhydrique gazeux et il a surnagé de l'éther se maintenant liquide à la température ordinaire : à partir de ce point jusqu'à 185° ou 190° il s'est produit de la combinaison visqueuse qui a donné encore par l'eau un peu d'éther liquide, avec un grand dégagement d'éther chlorhydrique gazeux. La quantité totale d'éther obtenue était en volume de 34 pour cent, en déduisant de la quantité d'alcool employée la quantité qui a distillé d'abord sans avoir subi de décomposition. Cette quantité ne s'est pas élevée au chiffre de la précédente expérience, sans doute parce que l'alcool, dont une partie a distillé avec de l'éther, n'a pas permis la séparation totale de ce dernier.

Le résidu dans la cornue était d'une couleur jaunâtre et contenait beaucoup de peroxyde d'étain, sans protochlorure.

Dans les trois dernières expériences l'éther obtenu en premier lieu consiste en grande partie en éther chlorhydrique et éther sulfurique libres ; mais les produits obtenus au milieu et surtout vers la fin des distillations, et qui s'isolent par le contact de l'eau, consistent en éther chlorhydrique combiné avec du chlorure et de l'acide chlorhydrique. Ces produits demandent à être purifiés par une dissolution de potasse caustique ; mais dans aucune circonstance la totalité de l'éther n'est séparée au moyen de l'eau de la combinaison éthérée ; de là résultent des pertes inévitables, ce qui doit rendre nos approximations très-imparfaites.

G

La présence d'un peu d'eau n'empêche pas la production de l'éther par l'action du perchlore d'étain sur l'alcool. Cette production eut lieu à la température de 150° dans une expérience que j'ai faite, en opérant avec un excès d'alcool. L'excès d'alcool s'est dégagé d'abord, puis un mélange d'éther chlorhydrique et d'éther sulfurique a distillé en même temps que de l'eau. J'ai reconnu même qu'avec un chlorure légèrement hydraté l'éther sulfurique s'obtenait plus facilement qu'avec un chlorure anhydre.

TABLEAU SYNOPTIQUE DES RÉSULTATS DE L'ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ALCOOL EN PRÉSENCE DU PERCHLORE D'ÉTAIN.

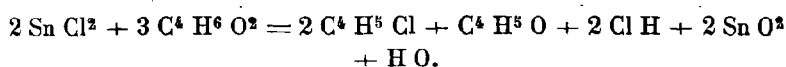
	Perchlore d'étain en poids.	Alcool en poids.	Rapports des corps en contact. Sn Cl ² + C ⁴ H ⁶ O ² .	Poids de l'alcool décomposé.	Éther en volume pour 100 volumes d'alcool décomposé.	Observations.
Expérience A.	400	35,87	1 + 1	35,87	46	
„ B.	400	32,84	—	32,84	—	Peu d'éther libre.
„ C.	400	47,93	2 + 1	47,93	—	Pas d'éther libre. Il a distillé 1/5 en poids du perchlore avant la décomposition de l'alcool.
„ D.	400	44,50	—	44,50	44	
„ E.	400	46,25	—	46,25	57	
„ F.	400	74,74	1 + 2	54,37	48	Il a distillé 17,37 d'alcool avant l'éthérification.

Il résulte des expériences précédentes que toutes les fois que le perchlorure d'étain est chauffé en contact avec l'alcool à une température qui dépasse 130 à 140°, il y a formation d'éther chlorhydrique, mêlé d'éther sulfurique; que ces éthers ne se dégagent pas toujours à l'état de liberté, mais souvent, et surtout vers la fin de l'opération, à l'état de combinaison cristallisable avec le perchlorure d'étain; que les proportions convenables pour produire le plus d'éther libre, sont celles de 4 équivalent perchlorure et 4 équivalent alcool, ou mieux celles de 3 équivalents perchlorure sur 4 équivalents alcool, ou enfin 2 équivalents perchlorure sur 3 équivalents alcool. En employant une plus grande quantité d'alcool que celle indiquée par la dernière proportion, une partie de l'alcool distille avant l'éthérisation.

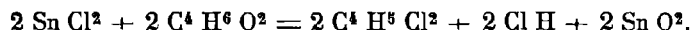
Toutes les fois que l'on augmente la quantité de perchlorure au-delà de 4 équivalent pour 4 équivalent alcool, ce ne fût-il que de 1/10°, la production de l'éther libre diminue considérablement et surtout celle de l'éther sulfurique; si la quantité de perchlorure s'élève à 2 équivalents pour 4 équivalent alcool, il distille d'abord un excès de perchlorure anhydre et l'éther n'est obtenu qu'à l'état de combinaison avec du perchlorure; cet éther paraît alors formé en totalité d'éther chlorhydrique.

D'après ces résultats, le composé alcoolique de perchlorure d'étain qui, par sa décomposition, donne le plus facilement de l'éther libre, est formé de 2 équivalents perchlorure et 3 équivalents alcool, ou 4 équivalent perchlorure et 4 équivalent alcool; et par conséquent la réaction qui donne l'éther n'est pas facilement assimilable, quant aux proportions, à celle qui donne lieu à la formation d'éther sulfurique par l'action de l'acide sulfurique hydraté sur l'alcool, en supposant, comme cela est généralement admis, que l'éther résulte de la décomposition d'un bisulfate d'éther hydraté ou alcool (acide sulfovinique).

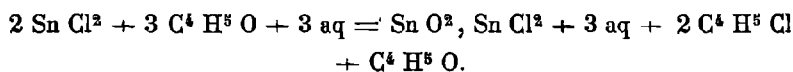
La réaction par le perchlorure d'étain peut se formuler ainsi :



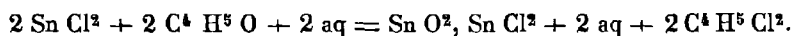
Ou lorsqu'il se forme seulement de l'éther chlorhydrique :



Si nous examinons ces réactions sous le point de vue de la théorie de l'oxyde d'éthyle, en tenant compte des réactions successives, nous voyons que 2 équivalents de perchlore d'étain et 3 équivalents d'hydrate d'oxyde d'éthyle se décomposent en 4 équivalent d'oxychlorure d'étain hydraté, 2 équivalents de chlorure d'éthyle et 4 équivalent d'oxyde d'éthyle, soit :



Et pour le second cas :



Aux températures élevées, le Sn O^2 , Sn Cl^2 se convertit en 2 Sn O^2 , et 2 Cl H par la décomposition de 2 H O .

§ 2. Perchlorure de fer et alcool.

L'alcool en contact avec le perchlore de fer donne lieu à une grande élévation de température. Voici les résultats de l'action de la chaleur sur des mélanges de ces deux corps constitués en proportions différentes.

A

On mit en présence :

	Équivalents.	Poids.
$\text{Fe}^3 \text{ Cl}^3$	1	100
$\text{C}^4 \text{ H}^6 \text{ O}^2$	1	28,91

Le mélange consistait en une masse épaisse à froid, un peu plus liquide à chaud.

A 90° l'ébullition a commencé et a donné de l'éther libre avec un peu d'acide chlorhydrique jusqu'à la température de 150°, époque à laquelle il a passé beaucoup d'acide avec l'éther.

A 160° la matière dans la cornue était sèche ; elle donna encore de l'éther et beaucoup d'acide.

A 170° le dégagement d'éther ayant cessé, il s'est échappé des torrents d'acide. Le résidu dans la cornue était sec ; il présentait un aspect cristallin et contenait encore une grande quantité de perchlorure de fer. La quantité d'éther obtenue dans cette expérience s'est élevée en volume à 73 d'éther pour 100 d'alcool ; l'éther était de l'éther chlorhydrique ; la présence de l'éther sulfurique n'a pas pu être bien constatée.

B

On a mis en contact :

	Équivalents.	Poids.
F ² Cl ³	1	100
C ⁴ H ⁶ O ²	2	57,82

A 120° l'ébullition se manifeste un peu.

A 130° elle devient active et donne de l'éther chlorhydrique mêlé d'un peu d'éther sulfurique.

A 140° idem. Il distille en même temps une petite quantité de perchlorure de fer qui colore l'éther en jaune.

A 150° encore de l'éther.

A 155° la masse s'épaissit.

A 160° la masse est sèche ; il commence à se dégager de l'acide chlorhydrique.

A 170° la matière dans la cornue est entièrement desséchée et ne donne plus que de l'acide chlorhydrique et un peu d'eau.

L'examen du résidu a fait connaître qu'il était composé de peroxyde de fer et d'un petit excès de perchlorure de fer.

L'éther obtenu, agité avec de l'eau, s'est décoloré ; c'était de l'éther chlorhydrique, mêlé d'un peu d'éther sulfurique, la quantité obtenue a été de 97 pour 100 de la quantité d'alcool employée.

C

Une autre expérience a été faite avec

	Équivalents.	Poids.
$\text{F}^2 \text{Cl}^3$	1	100
$\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^2$	4	115,63

L'ébullition s'est manifestée à 75° et a donné de l'alcool pur jusqu'à la température de 140 à 145°, époque à laquelle de l'éther chlorhydrique et de l'éther sulfurique ont commencé à se produire ;

- A. 150° $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl}$ et $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{O}$;
- A. 160° id.
- A. 165° la masse s'épaissit et l'acide Cl H commence à paraître ;
- A. 170° peu d'éther, de l'acide chlorhydrique et de l'eau en petite quantité ;
- A. 180° encore un peu d'eau et de l'acide Cl H entraînant un peu de $\text{Fe}^2 \text{Cl}^3$.

La quantité d'alcool séparée s'élève à 58,54 ; c'est assez exactement la moitié de la quantité employée ; l'éther chlorhydrique, mêlé d'éther sulfurique, obtenu dans le cours de l'opération, s'élève à 85 pour 100 du volume de l'alcool qui est entré dans la réaction, non compris, par conséquent, la partie de ce corps séparée dans les premiers temps de l'opération, et dont les dernières portions ont entraîné une petite quantité d'éther qu'il a été impossible de séparer.

D

J'ai soumis à la distillation un mélange de perchlorure de fer hydraté avec de l'alcool ; les réactions ont été à peu près les mêmes ; il s'est dégagé d'abord de l'alcool en excès ; vers 140°, il s'est formé de l'éther chlorhydrique mêlé d'éther sulfurique : ce dernier paraissait même en plus grande quantité qu'en opérant avec le perchlorure anhydre ; l'éther a distillé en mélange avec de l'eau ; vers la fin de la réaction, l'éther a passé chargé d'un peu d'huile douce de vin ; enfin l'opération s'est terminée par un dégagement considérable d'acide chlorhydrique et de vapeur d'eau.

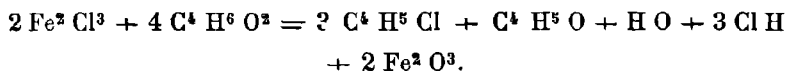
Dans une expérience faite en employant un grand excès de perchlorure anhydre, l'alcool a été décomposé et il s'est dégagé de l'éther hydrochlorique dès que le mélange a été chauffé à 90°.

D'après les expériences dont je viens de décrire les résultats, les proportions les plus favorables à l'éthérisation sont 1 équivalent perchlorure et 2 équivalents alcool. Si l'on opère avec une plus petite quantité d'alcool, on n'obtient plus que de l'éther chlorhydrique sans éther sulfurique. La formation de ce dernier paraît facilitée par un peu d'eau. Les résidus provenant de la distillation des composés où il entre du chlorure anhydre consistent en peroxyde de fer et souvent avec un excès de perchlorure de fer.

TABLEAU SYNOPTIQUE DES RÉSULTATS DE L'ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ALCOOL EN PRÉSENCE DU PERCHLORURE DE FER.

	Perchlorure de fer en poids.	Alcool en poids.	Rapports des corps en contact. $\text{Fe}^2 \text{Cl}^3 + \text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^2$.	Poids de l'alcool décomposé.	Éther en volume pour 100 volumes d'alcool décomposé.	Observations.
Expérience A.	400	28,94	4 + 4	28,94	73	
" B.	400	57,82	4 + 2	57,82	97	
" C.	400	445,64	4 + 4	57,40	85	L'excès d'alcool a passé à la distillation avant l'éthérisation.

Voici les équations qui me paraissent le mieux rendre compte des réactions produites dans les expériences qui concernent l'éthérisation par le chlorure de fer :



Et pour le cas où il ne se forme pas d'éther sulfurique :



§ 3. *Perchlorure d'antimoine et alcool.*

Le perchlorure d'antimoine, en contact avec l'alcool absolu, donne lieu à une élévation considérable de température; le liquide se colore en brun et ne cristallise pas par refroidissement; ayant soumis cette combinaison obtenue avec un excès d'alcool, à l'action de la chaleur, l'alcool s'est échappé d'abord, et vers la température de 140°, de l'éther chlorhydrique s'est produit en grande quantité, sans doute en mélange d'un peu d'éther sulfurique, mais je n'ai pas pu bien constater la présence de ce dernier éther. Le dégagement d'éther a cessé vers 170°, époque à laquelle il s'est formé beaucoup d'acide chlorhydrique. Dans le résidu il s'est trouvé de l'oxychlorure d'antimoine.

Dans une expérience faite avec un grand succès de perchlorure d'antimoine, l'éther chlorhydrique a commencé à se produire dès la température de 85°.

§ 4. *Chlorure d'arsenic et alcool.*

Il y a élévation de température par le contact de l'alcool absolu avec le chlorure d'arsenic; l'action de la chaleur sur ce mélange ne m'a pas paru donner lieu à l'éthérification; à 115° l'alcool a commencé à distiller, l'ébullition a cessé à 130° et n'a recommencé qu'à 180°, époque à laquelle il ne passait plus que du chlorure d'arsenic pur; il ne reste pas de résidu en quantité notable. L'éthérification par le chlorure d'arsenic a été admise par différents auteurs. Mes résultats tendent à infirmer cette opinion.

§ 5. *Chlorure de zinc et alcool.*

Lorsqu'on emploie le chlorure de zinc anhydre et l'alcool absolu pour former la combinaison alcoolique, l'action de la chaleur sur ce composé ne donne pas aussi facilement de l'éther qu'en opérant avec les perchlorures d'étain et de fer, et ce n'est guère que de l'éther chlorhydrique que l'on obtient, tandis que lorsqu'on opère avec le

chlorure légèrement hydraté, on obtient beaucoup d'éther sulfurique ; il est à remarquer cependant que dans toutes les expériences que j'ai faites avec ce chlorure, j'ai toujours obtenu, et dans tout le cours des opérations, de l'éther chlorhydrique en même temps que de l'éther sulfurique. Je signale cette circonstance, parce que M. Masson, dans un récent travail, qui lui a permis de constater la formation de l'éther sulfurique, n'a obtenu aucune trace d'éther chlorhydrique.

§ 6. Chlorure d'aluminium et alcool.

La combinaison de ce chlorure anhydre avec l'alcool absolu s'effectue avec élévation de température ; il en résulte un liquide visqueux, incolore ou jaunâtre.

En soumettant à la chaleur le produit préparé avec un excès d'alcool, l'alcool distille d'abord avec un peu de chlorure qui lui donne une odeur d'ail très-désagréable ; vers 170°, le mélange dans la cornue se colore légèrement, et il se dégage de l'éther chlorhydrique jusqu'à une température de 200°, époque à laquelle il se forme beaucoup d'acide chlorhydrique. Le résidu dans la cornue contient de l'alumine en grande quantité.

III. — ÉTHÉRIFICATION DE L'ALCOOL PAR LES FLUORURES.

§. 1. Fluorure de bore et alcool.

MM. Gay-Lussac et Thénard ont les premiers annoncé l'existence d'un éther formé par l'action du gaz fluoborique sur l'alcool (1) ; depuis, M. Desfosses a constaté que l'éther produit était l'éther sulfurique (2). Ces chimistes n'ayant pas opéré sur de l'alcool complètement anhydre, et n'ayant pas tenu note des températures auxquelles l'éthérification commençait, j'ai pensé qu'il entraînait dans le

(1) *Recherches physico-chimiques*, II, 39.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, XVI, 72.

cadre de mes recherches de combler cette lacune. Je fis donc absorber du gaz fluoborique par de l'alcool absolu ; la combinaison se produisit avec dégagement de chaleur, et le résultat fut un liquide incolore, fumant à l'air, ayant l'odeur du gaz fluoborique, odeur qui se perd par le contact de l'eau qui met l'alcool en liberté.

Voici les résultats de l'action de la chaleur sur ce composé.

A

Il entra en ébullition à 80° et il distilla jusqu'à 135° un liquide incolore consistant dans la combinaison alcoolique, brûlant avec une flamme verte et une abondante fumée blanche, et laissant un résidu brun noirâtre. Les premières portions passées contenaient un peu de fluorure de silicium ; aussi leur mélange avec l'eau laissa déposer un peu de silice en gelée transparente.

De 135° à 140°, il commença à distiller un composé liquide, incolore, brûlant également avec une belle flamme verte, en répandant une abondante fumée blanche, mais composé d'éther sulfurique et de fluorure de bore. Ce composé, en contact avec l'eau, perd son odeur acide et prend une odeur éthérée. Toutefois l'éther ne se sépare pas entièrement, et la séparation ne devient complète qu'en chauffant le mélange. L'addition d'une dissolution de potasse caustique donne lieu à un précipité gélatineux de fluorure de bore et de potassium.

La distillation du composé éthéré se poursuit jusqu'à 170°, époque à laquelle il passe une matière visqueuse qui s'attache au col de la cornue et qui paraît due à un commencement d'altération de l'éther. Dans la cornue il ne reste qu'une très-petite quantité de matière acide qui n'est qu'en partie soluble dans l'eau ; la partie insoluble a un aspect gélatineux et paraît consister en silice provenant du fluorure de silicium entraîné par le gaz fluoborique lors de sa préparation. Ainsi, la réaction du fluorure de bore sur l'alcool présente une analogie frappante avec celle des chlorures étherifiants : l'alcool passe à l'état d'éther vers 140° ; mais cet éther ne se dégage jamais libre. Pour l'obtenir, il est nécessaire de décomposer la combinaison de fluorure de bore et d'éther par l'eau.

B

Dans une autre expérience, on a arrêté la distillation à 155°, alors qu'il s'était déjà distillé en grande quantité de la combinaison éthérée, sans

mélange d'alcool. Le produit renfermé dans la cornue était resté presque incolore. Je désirai m'assurer si ce produit consistait encore en une combinaison d'alcool et de fluorure, ou si la transformation de l'alcool en éther avait déjà eu lieu : en conséquence, j'y ajoutai une dissolution de potasse caustique. Le mélange s'échauffa considérablement, et il se dégagait aussitôt une très-grande quantité d'éther. Je procédai à la distillation du mélange et j'obtins d'abord beaucoup d'éther ; mais bientôt le dégagement d'éther cessa, et il s'est distillé de l'alcool pur. Le résultat de cette expérience est remarquable en ce qu'il vient prouver que, dans ce cas d'éthérisation, l'éther se forme dans la cornue avant son dégagement et par l'influence seule de la chaleur sur la combinaison alcoolique, qui passe à l'état d'une combinaison éthérée, par une soustraction d'eau qui donne naissance, suivant toute apparence, à du fluorhydrate de fluorure de bore et à de l'acide borique. Quant à la production d'alcool qui a lieu vers la fin de la distillation, on peut l'expliquer par deux moyens. Cette formation peut être attribuée à la décomposition par l'eau et la potasse d'une partie du composé alcoolique qui n'aurait pas encore été transformée en combinaison éthérée, ou en second lieu à la transformation de l'éther en alcool au moment où l'éther est déplacé de sa combinaison par l'eau. Le composé d'éther sulfurique et d'acide fluoborique serait, dans cette dernière hypothèse, assimilé, sous le rapport de cette production d'alcool, aux combinaisons d'éther sulfurique avec les acides organiques, lesquelles, comme on sait, donnent de l'alcool par la potasse.

On est facilement porté à adopter cette dernière opinion, mais on se demande cependant pourquoi dans cette décomposition par l'eau une portion seulement de l'éther se dégage à l'état d'alcool. Les deux expériences suivantes viennent en outre jeter une grande incertitude dans la question et commandent une certaine réserve.

C

On opéra une distillation avec de l'alcool absolu saturé de gaz fluoborique. La combinaison était très-dense et un peu colorée en jaune. L'ébullition commença à 140° seulement et aussitôt la combinaison éthérée a distillé. On poussa la chaleur jusqu'à 160°, où elle fut maintenue quelque temps. On ajouta ensuite de l'eau au résidu resté dans la cornue, et aussitôt il s'est dégagé une grande quantité d'éther qui fut séparé par la dissolution du mélange et l'on n'obtint pas une quantité sensible d'alcool. Les premières gouttes d'eau ajoutées ont déterminé la séparation d'un peu d'huile.

D

Dans le but d'étayer la dernière hypothèse d'un résultat confirmatif, j'ai décomposé par l'eau une combinaison d'éther sulfurique et de fluorure de bore préparée directement avec le gaz fluoborique et l'éther : le produit éliminé par décomposition consistait en éther pur, il ne renfermait pas une trace d'alcool.

Il paraît difficile de se refuser à l'opinion que le composé éthéré n'est pas formé au moment du contact de l'alcool avec le gaz fluoborique, mais successivement et seulement à l'aide d'une température d'au moins 135 à 140°. Ce composé, formé par le fluorure de bore, se vaporise ensuite, mais il arrive une époque de la distillation où la cornue renferme un mélange de combinaison alcoolique et de combinaison éthérée.

Les résultats de l'éthérisation de l'alcool par le perchlore d'étain différent de ceux obtenus avec le fluorure de bore, sous ce rapport que ce dernier corps éthérifiant ne donne pas d'éther libre, mais seulement une combinaison de fluorure de bore et d'éther, tandis que le perchlore d'étain donne de l'éther libre lorsque la quantité d'alcool est suffisante ; mais une différence plus importante se remarque, c'est qu'après qu'il a distillé pendant quelque temps de l'éther ou de la combinaison éthérée de chlorure d'étain, le produit dans la cornue ne donne pas d'éther par l'eau ; dans une seule circonstance ; au moment de l'addition de l'eau, j'ai senti une faible odeur éthérée. Par l'action de la chaleur sur le mélange aqueux, il distille de l'alcool, et nous venons de voir que lorsqu'on opère avec le gaz fluoborique, le produit renfermé dans la cornue peut être entièrement transformé en combinaison éthérée et ne donner que de l'éther. Voici la seule explication que j'aie pu trouver pour justifier cette différence : elle me paraît reposer sur le degré de volatilité des deux composés éthérés. Le perchlore d'étain éthéré, préparé directement, se vaporise à 80°, tandis que le composé de fluorure de bore et d'éther préparé de même, ne distille que passé 135° et peut ne pas s'échapper aussi facilement dès qu'il est produit.

§ 2. *Fluorure de silicium et alcool.*

La propriété du fluorure de silicium de transformer l'alcool en éther, a été signalée par plusieurs auteurs ; cette opinion est-elle le résultat d'expériences directes et confirmatives, ou est-elle née de la grande analogie qu'il y a entre ce fluorure et le fluorure de bore ? c'est ce que je ne saurais décider. J'ai fait avec le fluorure de silicium plusieurs expériences, en opérant de la même manière que j'ai opéré pour les expériences précédentes ; la dissolution alcoolique s'est toujours formée avec dégagement de chaleur ; le liquide est entré en ébullition à 80°, et a distillé, sans altération ; la température a été successivement portée à 150 ou 160°, et le produit de la distillation a toujours été le même ; c'était le composé alcoolique sans altération, brûlant avec une flamme rougeâtre, en répandant d'abondantes vapeurs blanches, et donnant lieu à un dépôt de silice. Ce composé est décomposable par l'eau et mieux par une dissolution de potasse, donnant toujours de l'alcool, jamais une trace d'éther(1). Dans la cornue il ne reste qu'une petite quantité de silice dont la formation a été facilitée sans doute par quelques traces d'eau.

Les résultats de mes expériences, me font douter qu'il ait jamais été obtenu de l'éther par l'action du gaz fluosilicique sur l'alcool. Il en est sans doute de cette production comme de celle d'un éther fluorhydrique indiqué par Schéele et Gehlen, et qui n'a pas été reproduit (2).

(1) D'après une communication de M. Liebig, ce célèbre chimiste a également essayé en vain de produire de l'éther au moyen du fluorure de silicium.

(2) Je crois utile de noter, à l'occasion de ces diverses expériences sur l'alcool absolu, que la rectification de l'alcool du commerce au moyen de la chaux donne souvent un produit chargé de beaucoup d'ammoniaque, provenant sans doute de l'acétate d'ammoniaque entraîné lors de la distillation des vins, et que dès lors il devient nécessaire de procéder à une distillation de l'alcool ammoniacal, après saturation de l'ammoniaque par de l'acide sulfurique ou phosphorique. La distillation s'opérant au bain marie, ces acides, alors même qu'ils seraient en assez grand excès, ne sauraient donner lieu à l'éthérification.

TROISIÈME PARTIE.

I. — ÉTHÉRIFICATION DE L'ESPRIT DE BOIS PAR LES CHLORURES.

§ 1. *Perchlorure d'étain et esprit de bois.*

A

En premier lieu 1 équivalent de perchlorure d'étain et 1 équivalent d'esprit de bois anhydre, soit 100 perchlorure et 24,87 esprit de bois, avaient été mis en présence, mais une assez grande quantité de perchlorure d'étain étant restée libre et à l'état liquide, on a ajouté 1 équivalent d'esprit de bois.

Il a donc été employé :

	Équivalents.	Poids.
Sn Cl ⁴	1	100
C ² H ⁴ O ²	2	49,74

Ce mélange, soumis à l'action d'une température graduée, donne les résultats suivants :

- A 90° un commencement d'ébullition se manifeste.
- A 100° l'ébullition est forte, il se dégage de l'éther méthylhydrochlorique non condensable par le refroidissement à 0°.
- A 120° il commence à distiller un peu d'un liquide incolore.
- A 130° idem.
- A 135° le liquide condensé jusqu'alors représentait 12 0/0 du volume de l'esprit de bois employé; ayant été mêlé à l'eau, il s'en est séparé environ moitié en volume d'un liquide éthéré. Après la séparation de l'éther, le liquide aqueux a été mêlé à de la dissolution de potasse qui a saturé un peu d'acide chlorhydrique dissous, et a précipité du peroxyde d'étain provenant du chlorure entraîné à l'état de combinaison avec l'éther.
Le liquide éthéré obtenu ne bout que vers 60°; il est très-inflammable, et brûle avec une flamme blanche un peu verdâtre sur les bords. J'attribue cette teinte verte à un peu d'éther méthylhydrochlorique qu'il a retenu. Placé sur la main, il y détermine une forte sensation de froid.
- A 140° la matière renfermée dans la cornue s'épaissit. L'ébullition se

manifeste par de petits bouillons qui se présentent à l'œil sous forme de perles irisées. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique.

A 150° $C^2H^3Cl + ClH$.

A 160° idem idem.

Il s'est condensé encore jusqu'ici 7 % du volume de l'esprit de bois employé, d'un liquide qui, mélangé à son volume de dissolution de potasse, a laissé surnager 2 % du volume de l'esprit de bois, d'éther méthylique liquide à la température ordinaire.

A 175° on avait recueilli un produit liquide qui, par son mélange avec une dissolution de potasse, a donné lieu à un précipité d'oxyde d'étain, et au dégagement d'un peu de vapeur d'éther méthylhydrochlorique, mais on n'a plus obtenu d'éther liquide.

Le résidu consiste en une masse brune boursouflée, qui a cédé à l'eau beaucoup de protochlorure d'étain, mais il est resté une matière poisseuse insoluble, retenant encore une partie de ce chlorure.

B

On mit en présence :

	Équivalents.	Poids.
$Sn Cl^2$	1	100
$C^2 H^4 O^2$	4	99,48

A 80° la masse liquide entre en ébullition; il distille d'abord environ la moitié de l'esprit de bois employé, sans une trace d'éther.

A 120° pas d'éther encore, la masse s'épaissit.

A 125° avec de l'esprit de bois il distille un peu d'éther méthylique liquéfiable, qui vient à la surface lorsqu'on étend d'eau le produit distillé ou qu'on y mêle une dissolution de potasse; par cette dernière addition, il se dégage aussi un peu d'éther méthylhydrochlorique en vapeur.

A 130° $C^2 H^3 Cl^2$ gazeux, et un peu d'éther liquide à la température ordinaire.

A 140° idem.

A 150° du produit condensé, il se sépare encore par l'eau un peu d'éther liquide; ce produit contient beaucoup de chlorure et d'acide $Cl H$.

A 160° il ne passe plus d'éther ; le liquide qui distille contient du chlorure et beaucoup d'acide ; par son mélange avec l'eau, il se sépare quelques gouttelettes d'huile.

Le résidu dans la cornue consiste, comme dans l'expérience précédente, en une matière poisseuse brune et en protochlorure d'étain.

C

Une autre expérience a été faite avec le perchlore d'étain en employant les proportions suivantes :

	Équivalents.	Poids.
Sn Cl ²	1	100
C ² H ⁴ O ²	3	74,61

L'ébullition a commencé à 100°.

Jusqu'à 125° environ, il s'est dégagé de l'esprit de bois, mais de 125° à 140°, l'esprit de bois était mêlé d'éther méthylhydrochlorique et d'éther méthylique séparable à l'état liquide par le mélange du liquide condensé avec de l'eau.

A 145° éther méthylhydrochlorique et acide hydrochlorique.

A 155° mêmes produits ; le bouillon prend un aspect irisé.

A 160° il se sépare du liquide condensé un peu de carbure huileux.

Le résidu contient du protochlorure d'étain.

D

On employa une plus grande quantité de perchlore d'étain que dans l'expérience A.

L'ébullition eut lieu vers 110°

A 120° il passa un peu d'éther méthylhydrochlorique et de l'acide chlorhydrique.

A 130° il distilla une combinaison de perchlore d'étain et d'éther méthylhydrochlorique cristallisant en tables rhomboïdales.

Cette distillation continua jusqu'à 180° ; à partir de ce point il s'est formé beaucoup d'acide et un peu d'huile.

Il est à remarquer que dans cette distillation il ne s'est pas formé d'éther condensable à la température ordinaire. Si au moment où la combinaison étherée cristallisable commence à distiller, on ajoute dans la cornue un peu d'eau, il y a une grande élévation de température, et en continuant la

distillation il se dégage beaucoup d'éther méthyhydrochlorique non condensable et un peu d'éther méthylique qui se sépare à l'état liquide du produit distillé, lorsqu'on mélange ce dernier avec de l'eau.

§ 2. *Perchlorure de fer et esprit de bois.*

A

Il a été mis en contact :

	Équivalents.	Poids.
$\text{Fe}^2 \text{Cl}^3$	1	100
$\text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}^2$	2	40,14

Le mélange s'est fait avec élévation de température, le liquide était épais, visqueux.

A 80° ébullition, dégagement d'éther méthyhydrochlorique non condensé à 0°, sans trace d'esprit de bois.

A 90° id., la matière s'épaissit davantage.

A 100° vapeurs de $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}$ avec un peu d'acide Cl H .

A 110° id., id.

A 120° il commence à distiller un peu de liquide incolore.

A 130° id.

La quantité de liquide recueillie jusqu'ici s'est élevée à 15 % en volume de la quantité d'esprit de bois employée ; l'addition d'un peu d'eau au liquide a fait séparer une matière étherée moins pesante que l'eau, mais en petite quantité. Cet éther liquide a une odeur méthylique, s'enflamme facilement, même à une certaine distance, et brûle avec une flamme blanche ; c'est le même produit que l'éther liquide obtenu par le perchlorure d'étain.

L'addition de la potasse au mélange aqueux en a chassé une grande quantité de vapeurs de $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}$ retenues sans doute par de l'acide Cl H .

La combinaison d'esprit de bois et de perchlorure, chauffée à 140°, n'a plus donné que peu de $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}$, mais beaucoup de Cl H .

A 142° plus une trace d'éther.

On a recueilli encore successivement 33 % du volume de l'esprit de bois employé, d'un liquide très-acide et ne contenant plus une quantité notable d'éther. Il s'en sépare seulement par l'eau des traces d'une huile jaunâtre. Le résidu, chauffé jusqu'à 150°, consistait en une masse grise d'apparence

métallique, ne contenant plus de perchlorure de fer; il était formé de charbon et de protochlorure de fer pur.

B

Une autre expérience a été faite en employant les proportions suivantes :

	Équivalents.	Poids.
$\text{Fe}^2 \text{Cl}^3$	1	100
$\text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}^2$	4	80,28

L'ébullition a commencé à 80°.

Il a distillé d'abord de l'esprit de bois, et vers 120° un mélange d'esprit de bois et d'éther.

La quantité de liquide recueilli jusqu'à 120° s'élève en volume à 39 % de la quantité d'esprit de bois employé; ce liquide, mêlé avec son volume d'eau, laisse séparer un peu d'éther brûlant avec une flamme blanche; la potasse ajoutée au mélange aqueux, en sépare un peu de $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}$ en vapeur.

A 130° il se dégage des vapeurs de $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}$.

A 140° idem.

A 145° $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}$ et Cl H .

A 150° idem. A partir de 120° jusqu'à ce point, le produit condensé représente 37 % en volume de l'esprit de bois employé. C'est un liquide incolore qui, mêlé à l'eau, laisse séparer un peu d'huile qui vient à la surface; la potasse sépare du liquide aqueux du $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}$, qui paraît avoir été fixé par l'acide Cl H .

A 155° l'éther diminue, l'acide augmente.

A 160° il ne se dégage plus que de l'acide et des traces seulement d'éther.

170° à 200°, acide et eau.

Le résidu dans la cornue était sec, d'une couleur grisâtre comme le précédent; tout le perchlorure de fer était transformé en protochlorure; ce dernier était mêlé de beaucoup de charbon.

C

En opérant une distillation avec un grand excès de perchlorure de fer, le mélange a commencé à bouillir à 50° et a donné de suite du gaz méthylhydrochlorique et de l'acide chlorhydrique; l'acide a successivement augmenté en quantité, à 160° il ne passait plus de gaz inflammable; à 250°

l'acide était accompagné d'un peu d'huile. Il n'a pas été obtenu une trace d'éther liquide.

§ 3. *Perchlorure d'antimoine et esprit de bois.*

Le perchlorure d'antimoine a une action des plus énergiques sur l'esprit de bois, au moment du contact, le mélange se colore et se met en ébullition, quoique le vase où il est produit soit entouré de glace et de sel marin.

Voici les résultats de l'action de la chaleur sur la combinaison constituée en présence d'un petit excès d'esprit de bois.

A 75° l'ébullition commence, il passe un peu d'esprit de bois.

A 100° il se produit déjà des vapeurs de $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}$ et un peu d'acide Cl H . Les résultats sont les mêmes jusqu'à 160°; l'éther qui distille est combiné à du perchlorure d'antimoine et à de l'acide chlorhydrique. Ces combinaisons sont détruites, au moins partiellement, par un peu d'eau; de l'éther méthylique condensable à 0° vient nager à la surface.

A 160° il ne passe plus d'éther condensable à 0°, mais de l'éther méthylhydrochlorique gazeux et beaucoup d'acide chlorhydrique.

A 170° le liquide distillé, mêlé à de l'eau, donne lieu à la séparation d'un peu d'huile et il se forme de l'oxychlorure d'antimoine.

A 200° il ne passe que de l'acide chlorhydrique et du perchlorure d'antimoine combiné à un carbure huileux. Le résidu dans la cornue est formé en partie de protochlorure d'antimoine.

D'après tous ces résultats, l'action qu'exercent certains chlorures sur l'esprit de bois présente une analogie frappante avec celle qu'ils exercent sur l'alcool; il se forme également deux éthers distincts lorsque le chlorure éthérifiant ne domine pas, et seulement un éther chlorhydrique lorsqu'il domine. Ces éthers se dégagent également le plus souvent à l'état de combinaison avec les chlorures, dont ils sont séparés par l'eau. L'éthérification de l'esprit de bois a eu lieu généralement à des températures moins élevées que celle de l'alcool; quant au produit éthéré condensable à la température ordinaire, il se produit de 120 à 130°, et diffère essentiellement par une partie de ses propriétés de l'éther méthylique obtenu par l'action de l'acide sulfurique hydraté sur l'esprit de bois; il a probable-

ment la même composition que ce dernier, qui, d'après MM. Dumas et Boullay, n'est pas condensé encore à $16^{\circ}-0$. L'examen de ce composé est loin d'être complété; je n'ai pu me livrer encore aux essais analytiques nécessaires pour être bien fixé sur sa nature,

Il est une circonstance à noter, c'est que toujours l'esprit de bois se colore en brun par l'action des chlorures, et qu'il laisse après les distillations un résidu d'un aspect résineux, ou, lorsqu'on opère avec le perchlorure de fer, du charbon en grande quantité. Avec l'esprit de bois, les chlorures sont tous ramenés à l'état de protochlorure; ce qui n'a pas lieu avec l'alcool.

II. — ÉTHÉRIFICATION DE L'ESPRIT DE BOIS PAR LES FLUORURES.

§ 1. *Fluorure de bore et esprit de bois.*

L'esprit de bois anhydre, de même que l'alcool, absorbe une grande quantité de gaz fluoborique; le produit de cette dissolution est coloré en brun rouge, il fume à l'air et il s'en sépare lentement un peu d'une matière gélatineuse insoluble dans l'eau, mais soluble dans une dissolution de potasse caustique. C'est de la silice provenant d'un peu de fluorure de silicium, qui s'est dégagé en même temps que le fluorure de bore, la préparation de ce dernier ayant eu lieu par l'action de l'acide sulfurique sur le spath-fluor et l'acide borique.

Voici les résultats de l'action de la chaleur sur ce composé :

A 70° il se dégage quelques bulles de gaz fluoborique.

A 80° l'ébullition commence.

A 100° il distille une combinaison d'esprit de bois et de fluorure de bore.

Cette combinaison brûle avec une flamme verte; elle est décomposée par l'eau, et l'esprit de bois se sépare de sa combinaison, mais reste en dissolution dans le liquide acide. Il se précipite aussi un peu de silice.

A 130° il commence à se dégager des vapeurs non condensables à la température de 15° , mais condensables à 0° .

Ces vapeurs brûlent avec une flamme verte et répandent en

brûlant une abondante fumée blanche ; elles consistent en une combinaison d'éther méthylique avec le chlorure de bore ; on en sépare l'éther par l'action de l'eau, ou mieux d'une dissolution de potasse. L'éther isolé brûle avec une flamme bleue rougeâtre.

A 150° il distille une matière blanche gélatineuse et du gaz éthéré libre, qui peut être liquéfié par un mélange de glace et de sel marin.

De 160 à 170° le dégagement de vapeur éthérée diminue.

De 175 à 200° il distille une matière huileuse et une combinaison acide d'un blanc jaunâtre et d'un aspect gélatineux, qui, par l'action de l'eau ou de la potasse caustique, donne lieu au dégagement d'une grande quantité de vapeur méthylique.

§ 2. *Fluorure de silicium et esprit de bois.*

L'esprit de bois n'absorbe que peu de gaz fluosilicique. La chaleur chasse d'abord de cette dissolution l'excès de fluorure, puis il distille une combinaison d'esprit de bois avec de l'acide fluosilicique. L'action de l'eau sur le composé distillé en sépare de la silice à l'état de gelée et de l'esprit de bois qui reste dissous. Le produit qui distille vers la température de 120° est un peu coloré en jaune ; par l'eau il donne de l'esprit de bois et pas d'éther. A 135° il distille encore un peu du composé d'esprit de bois coloré en fauve, et en même temps de l'huile sans éther ; à 150°, il passe du carbure huileux seulement.

Les résultats de cette expérience sont conformes à ceux observés en étudiant l'action du gaz fluosilicique sur l'alcool ; ils tendent à nous confirmer dans l'opinion que le fluorure de silicium n'est pas susceptible de déterminer l'éthérfication.

QUATRIÈME PARTIE.

ÉTHÉRIFICATION PAR LES ACIDES ANHYDRES.

§ 1. *Acide sulfurique et alcool.*

L'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool absolu a été l'objet d'un travail fort remarquable de M. Magnus. Cet habile chimiste a fait connaître que l'alcool saturé d'acide sulfurique

anhydre, et soumis ensuite à une température graduée, ne donne pas une trace d'éther; mais qu'il résulte, du contact de ces deux corps, la formation d'un acide déjà entrevu par Sertuerner, l'acide éthionique. Mes expériences concernant l'action des chlorures anhydres sur l'alcool ayant fait ressortir toute l'influence qu'exerce, dans tous les cas d'éthérisation, la proportion des corps mis en présence, j'ai voulu m'assurer si dans aucun cas l'acide sulfurique anhydre ne pouvait donner d'éther en présence de l'alcool absolu. Je fus conduit à faire une série d'expériences en variant les proportions des corps mis en contact comme je l'avais fait pour l'éthérisation par les chlorures et les fluorures électro-négatifs.

A

Corps mis en contact :

	Équivalents.	Poids.
S O ³	1	100
C ⁴ H ⁶ O ²	1	115,85

Action de la chaleur :

A 120° il distille un peu d'alcool sans ébullition.

A 130° id.

A 135° l'ébullition commence, alcool et éther.

A 140° éther pur, dont le dégagement a continué jusqu'à 175°.

A 175° il commence à se produire de l'acide sulfureux et une matière visqueuse et incolore, donnant de l'huile douce par son contact avec de l'eau.

Au commencement de l'opération jusque vers 140°, il avait distillé 21,23 d'alcool contenant un peu d'éther, dont la séparation n'a pu avoir lieu par son mélange avec l'eau. On a pu recueillir ensuite 23 d'éther. Comme dans cette opération il s'est décomposé 94,62 d'alcool, le reste ayant distillé avant l'éthérisation, la quantité d'éther obtenue représente 24,30 pour 100 en poids de la quantité d'alcool qui est entré dans la réaction (1).

(1) Une seule espèce d'éther étant produite, on a pu, dans ces expériences, déterminer en poids les rapports de la quantité d'éther obtenue à la quantité d'alcool décomposée.

B

Corps mis en contact :

	Équivalents.	Poids.
S O ³	4	100
C ⁴ H ⁶ O ²	3	86,88

Le mélange se fait avec dégagement de chaleur, le produit consiste en un liquide visqueux incolore, non cristallisable, même à la température de — 10°.

Action de la chaleur :

A 130° quelques bouillons se manifestent.

A 140° l'ébullition augmente ; il se produit de suite de l'éther, cette production continue jusqu'à la température de 175 à 180°.

A 180° l'éther diminue et il se produit un peu d'acide sulfureux.

A 200° gaz oléfiant ; il distille un liquide visqueux acide qui paraît consister en une combinaison de carbure d'hydrogène avec l'acide sulfurique, car, par le contact de l'eau, il s'en sépare de l'huile douce.

La quantité d'éther obtenue dans cette expérience fut de 44,25 pour 100 d'alcool décomposé.

C

Corps mis en contact :

	Équivalents.	Poids.
S O ³	1	100
C ⁴ H ⁶ O ²	2	231,70

L'ébullition commença à 120°, et jusqu'à 135°, il a distillé 131,85 alcool pur ; à partir de 135°, il a passé de l'éther, dont le dégagement a continué jusqu'à 170°, époque à laquelle a commencé à se produire un peu d'acide sulfureux et de gaz oléfiant avec une matière visqueuse donnant de l'huile douce par son contact avec l'eau. La quantité d'alcool qui s'est séparée sans altération peut former un peu plus de la moitié de l'alcool employé ; la quantité d'éther produite s'élève à 24 pour 100 de la quantité d'alcool décomposée ; les résultats ont donc été exactement les mêmes que si l'on n'avait employé que 1 équivalent d'alcool.

D

Les trois expériences précédentes ayant fait voir que dans la distillation opérée avec 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'acide sulfurique il se

sépare d'abara une certaine quantité d'alcool, et que la quantité de ce corps qui entre dans la réaction reste la même lorsqu'on emploie 2 équivalents d'alcool au lieu de 1, mais que la quantité d'éther augmente en augmentant la quantité d'acide; je fus conduit à examiner jusqu'à quel point l'augmentation de la quantité d'acide était favorable à l'éthérification.

On mit en contact :

	Équivalents.	Poids.
S O ³	3	100
C ⁴ H ⁶ O ²	2	77,23

Résultats de l'action de la chaleur :

A 140° éther sans distillation préalable d'alcool.

A 160° idem.

A 160° éther, un peu de gaz oléfiant.

A 170° gaz oléfiant et acide sulfureux.

180 à 200 acide sulfureux, distillation d'huile et d'eau.

La quantité d'éther obtenue dans cette expérience fut de 12,79, soit 16,13 pour 100 de la quantité d'alcool employée.

E

On augmente la quantité d'acide au point de la porter à 2 équivalents pour 1 équivalent d'alcool.

Corps en présence :

	Équivalents.	Poids.
S O ³	2	100
C ⁴ H ⁶ O ²	1	57,02

Action de la chaleur :

A 120° il s'est manifesté une légère ébullition due au dégagement d'un peu d'acide sulfureux.

A 140° l'ébullition a augmenté et il s'est dégagé beaucoup d'acide sulfureux et très peu de gaz inflammable.

A 150° il s'est condensé un liquide visqueux très-acide donnant de l'huile par son mélange avec l'eau.

A 160° gaz oléfiant et acide sulfureux.

A 170° idem.

A 180° la matière visqueuse distille en grande quantité; par l'eau, il s'en sépare une huile parfaitement incolore.

A 200° la matière renfermée dans la cornue se boursoufle.

A aucune époque de l'opération il ne s'est formé d'éther.

F

Des résultats analogues sont obtenus en augmentant davantage encore la quantité d'acide sulfurique. Ainsi, un mélange formé dans les proportions indiquées par 4 équivalents d'acide pour 1 équivalent d'alcool consistait en un liquide légèrement fumant, dans lequel il se formait des cristaux d'acide sulfurique anhydre par le refroidissement à 0°.

Ce liquide commença à bouillir à 130°, il s'en est séparé de l'acide sulfureux, du carbure d'hydrogène gazeux sans trace d'éther. A 180° la masse renfermée dans la cornue s'est boursouffée. Vers la fin de la réaction, il a distillé également une matière butyreuse ou visqueuse qui contenait du carbure huileux, séparable au moyen de l'eau. Au moment de l'addition de l'eau, il se dégage beaucoup d'acide sulfureux.

Lorsqu'on élève encore la quantité d'acide sulfurique anhydre, une portion de ce dernier distille avant la décomposition de l'alcool en gaz oléifiant.

Les différents résultats obtenus par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool absolu sont consignés sur le tableau suivant :

TABLEAU SYNOPTIQUE DES RÉSULTATS DE L'ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ALCOOL ABSOLU EN PRÉSENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

	Poids de l'acide sulfurique.	Poids de l'alcool.	Rapports des corps mis en présence. $SO_3 + C_4H_6O_2$.	Poids de l'alcool décomposé.	Poids de l'éther pour 100 d'alcool décomposé.	Observations.
Expérience A.	400	415,85	4 + 4	94,62	24,30	L'excès d'alcool a distillé d'abord.
» B.	400	86,88	4 + 3	86,88	44,25	
» C.	400	234,70	2 + 4	99,75	24	L'excès d'alcool a distillé d'abord.
» D.	400	77,23	3 + 2	77,23	46,43	
» E.	400	57,92	2 + 4	57,92	—	
» F.	400	28,96	4 + 4	28,96	—	

Il est bien démontré, par les résultats consignés sur ce tableau, que l'action de la chaleur sur un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'alcool constitué, dans le rapport de 1 équivalent à 1 équivalent, donne naissance à de l'éther; que la quantité d'éther augmente en employant l'acide dans une plus forte proportion, en s'arrêtant toutefois à la limite de 4 équivalents d'acide pour 3 équivalents d'alcool. Une plus grande quantité d'acide fait diminuer progressivement la quantité d'éther, et lorsque la quantité d'acide est représentée par 2 équivalents pour 1 équivalent d'alcool, il ne se produit plus une trace d'éther.

En présence de ces résultats, il est nécessaire d'admettre que la présence de l'eau dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool exerce une puissante influence et fait modifier les proportions des corps qu'ils faut mettre en présence pour obtenir l'éther; sans quoi, l'on s'expliquerait difficilement comment on a été conduit à considérer l'éther comme le produit de la décomposition d'un bi-sulfate (acide sulfovinique). Si la présence de l'eau n'exerçait aucune influence, on ne devrait pas obtenir d'éther en chauffant, comme l'indique M. Liebig (1), un mélange de cinq parties d'alcool à 90° c. avec neuf parties d'acide sulfurique hydraté, ce qui représente deux parties d'acide sulfurique hydraté pour une partie d'alcool anhydre.

L'expérience suivante vient démontrer l'influence de l'eau dans la réaction.

On a mêlé :

	Équivalents.	Poids.
$\text{S O}^3 \text{H O}$	2	100
$\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^2$	1	47,32

Action de la chaleur :

L'ébullition commença à 140°, et donna de suite de la vapeur d'éther; ce dégagement d'éther s'est maintenu jusqu'à 165°; à partir de cette époque, il s'est dégagé beaucoup d'acide sulfureux, de l'huile, du gaz oléflant et de l'eau.

A 180° la matière contenue dans la cornue s'est boursoufflée.

La quantité d'éther recueillie s'est élevée à 22 pour 100 d'alcool décomposé

Ce résultat me paraît prouver jusqu'à l'évidence que, dans l'acide sulfurique hydraté, les propriétés de l'acide sont en partie neutralisées par l'eau,

(1) Préparation de l'éther; *Handbuch der Pharmacie von Geiger*, I, 696.

et que, par conséquent, son énergie d'action sur l'alcool est moins considérable. Dans cette circonstance, le rôle de l'eau comme élément électro-positif ne me paraît pas sujet à contestation.

§ 2. *Acide phosphorique anhydre et alcool.*

L'alcool absolu forme avec l'acide phosphorique anhydre, préparé par la combustion du phosphore dans l'oxygène sec, un liquide sirupeux; la dissolution s'effectue avec un grand dégagement de chaleur. Par la distillation de ce liquide, lorsqu'il est préparé avec un excès d'acide, on n'obtient ni alcool ni éther, mais du gaz oléfiant.

On fit dissoudre dans de l'alcool absolu de l'acide phosphorique anhydre en maintenant un excès d'alcool; voici les résultats de l'action de la chaleur sur cette dissolution :

A 80° ébullition; il se dégage de l'alcool et ce dégagement continue jusqu'à 140°; à cette époque de l'opération l'ébullition s'est arrêtée jusque vers 175°, température à laquelle il s'est formé une très-petite quantité d'éther.

De 175 à 200° gaz oléfiant; il distille aussi un peu d'un produit visqueux très-acide, ne précipitant pas par l'eau de baryte.

La production de l'éther par l'acide phosphorique anhydre ne paraît s'effectuer que très-difficilement; dans tout le cours de l'opération, le liquide renfermé dans la cornue reste incolore.

§ 3. *Acide sulfurique anhydre et esprit de bois.*

L'acide sulfurique anhydre se dissout dans l'esprit de bois absolu avec un grand dégagement de chaleur; le liquide se colore en rouge brun. La distillation du composé, préparé avec un excès d'esprit de bois, donne des résultats analogues à ceux que donne l'acide sulfurique anhydre avec l'alcool.

L'ébullition commence à 70°; il distille de l'esprit de bois jusqu'à la température de 135°, époque à laquelle de l'éther méthylique se produit en très-grande quantité; cet éther est difficilement condensé, même à une

très-basse température. A 160°, il passe à la distillation un peu d'huile ; à 185°, acide sulfureux et carbure hydrique ; la matière dans la cornue se boursoufle.

CINQUIÈME PARTIE.

INFLUENCE DE LA PRESSION DE L'AIR DANS L'ÉTHÉRIFICATION, FORMATION D'HUILE DE VIN A BASSE TEMPÉRATURE.

On a pu remarquer que, dans toutes les expériences où l'éthérification de l'alcool a eu lieu, le dégagement d'éther ou des combinaisons éthérées a commencé de 130 à 140°. Curieux de m'assurer si cette singulière coïncidence était un résultat fortuit ou si l'éther ne pouvait se constituer que lorsque la décomposition a lieu aux températures indiquées, je fis une série d'expériences où j'ai cherché à modifier l'époque de la décomposition des composés alcooliques en opérant les distillations dans le vide ou sous des pressions moins considérables que celle de l'atmosphère.

L'appareil dont je fis usage consistait en une cornue à laquelle était adapté un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel marin, et mis en communication avec le récipient d'une machine pneumatique. La cornue contenant le mélange destiné à l'essai était placé dans un bain d'huile, de manière à pouvoir bien graduer l'élévation de température.

Dans les essais précédents, nous avons vu qu'un mélange de 2 équivalents d'acide sulfurique hydraté et 1 équivalent d'alcool anhydre donnait lieu, par une élévation de température à 140°, à de l'éther, sans aucun dégagement préalable d'alcool ; la quantité d'éther obtenu fut de 1/4 environ de la quantité d'alcool employée. Un mélange, composé de même, et dont une portion essayée dans les conditions ordinaires laissait dégager beaucoup d'éther lorsqu'elle était portée à la température de 140°, fut introduit dans la cornue, et le vide fut fait et maintenu à 4 centimètres de mercure.

On chauffa graduellement : à 86° le mélange entra en ébullition et

il distilla de l'alcool absolu ; cette distillation d'alcool continua jusqu'à 104° ; la quantité de ce corps s'éleva successivement jusqu'à 1/4 environ de celle employée, sans qu'il ait été possible de constater la formation de l'éther. A 104° il commença à se produire des vapeurs blanches qui se condensèrent dans le récipient sous forme d'une huile parfaitement incolore, d'une saveur âcre et d'une odeur aromatique. Cette production d'huile eut lieu avant la production de l'acide sulfureux, mais il distilla en même temps de l'eau en grande quantité.

La chaleur fut successivement élevée jusqu'à 145°, toujours en maintenant la pression à 4 centimètres de mercure, et toujours on obtint de l'eau, de l'huile, et vers la fin un peu d'acide sulfureux. On a arrêté à 145°, et rétabli la pression de l'air. L'action de la chaleur sur le mélange n'a pas donné une trace d'éther, mais les produits ordinaires de la décomposition de l'alcool en présence d'un grand excès d'acide. Cette expérience fut répétée deux fois, et dans aucun de ces essais il ne fut possible de condenser la moindre trace d'éther, seulement les dernières portions d'alcool passées avaient une odeur aromatique assez analogue à celle de l'éther, mais elles tenaient en dissolution de l'huile qui pouvait modifier l'odeur de l'alcool.

Je considère comme très-digne de remarque ce mode de décomposition de l'alcool ; sous la seule influence du vide nous voyons se détruire à une température de 86° le composé alcoolique, malgré l'affinité de l'acide pour les éléments basiques de l'alcool ; nous voyons que, dans cette décomposition, l'éther ne peut pas se former et qu'il se dégage de l'alcool alors que dans les conditions ordinaires de la distillation il ne s'en dégage pas une trace.

Enfin l'huile de vin, qui, produite à la température de 160 à 180°, pourrait être considérée comme un produit pyrogéné, indépendant de l'éthérification, a été obtenue à 104°, température certainement insuffisante pour décomposer l'alcool par la chaleur seule ; c'est même à la production de ce carbure huileux que se borne en quelque sorte l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool lorsqu'on

opère dans le vide ; cette production d'huile est considérable, et le dégagement simultané d'eau et d'huile présente une analogie frappante avec l'éthérification, où l'on voit apparaître, mais à d'autres températures et dans d'autres conditions, de l'eau et de l'éther.

Je voulus m'assurer si la formation d'éther chlorhydrique exigeait des conditions analogues ; cela me conduisit à répéter l'expérience que je viens de décrire, en employant un mélange d'alcool et de perchlorure d'étain. Ce mélange ayant été constitué à volumes égaux des deux liquides. on fit le vide à 4 centimètres de mercure. La température élevée à 30°, il se sublima un peu de combinaison alcoolique qui forma des étoiles brillantes à la naissance du col de la cornue. Vers 60° les cristaux furent remplacés par des gouttelettes de liquide. A 75° la masse fondit, et aussitôt il se dégagait en grande abondance du perchlorure d'étain dont la vapeur se condensait dans le récipient ; il se forma encore quelques cristaux, mais ils furent bientôt entraînés par le chlorure ; il se dégagait également un peu d'acide chlorhydrique. On chauffa ainsi jusqu'à 100° ; à cette époque on rendit l'air.

Le liquide recueilli était fumant et coloré en rose comme une dissolution de cobalt ; c'était du perchlorure d'étain contenant une très-petite quantité d'alcool.

Comme le résidu dans la cornue répandait à l'air d'abondantes fumées de perchlorure d'étain, j'y ajoutai la moitié de la quantité d'alcool qui avait été employée précédemment. On chauffa de nouveau sous une pression de 4 centimètres de mercure : l'ébullition se manifesta à 85° ; il distilla de l'alcool pur en presque aussi grande quantité qu'il en avait été ajouté ; il distilla aussi à 95° un peu de combinaison alcoolique. qui, vers 125°, fut entraînée par la distillation d'un composé d'acide chlorhydrique et de perchlorure d'étain, accompagné d'un grand dégagement d'acide chlorhydrique. Des traces à peine sensibles d'éther chlorhydrique parurent, à en juger par la coloration de la flamme de l'alcool distillé vers 95° ; aucune partie d'huile ne fut séparée des liquides condensés.

On arrêta à 160°. La matière dans la cornue était blanche, légère,

chauffée avec de l'eau, elle donnait des vapeurs d'alcool; par l'action de la chaleur elle se boursoufla, se charbonna, et laissa distiller beaucoup d'huile.

Avec le perchlore de fer des résultats analogues ont été obtenus : une grande partie de l'alcool s'est dégagée d'abord; on obtint ensuite de l'acide chlorhydrique et de l'eau, mais la production de l'éther chlorhydrique ne put être bien constatée, aucune trace de cet éther ne s'étant condensée, quoique le récipient ait été maintenu à 40°—0. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que dans le vide les éthers, et surtout l'éther chlorhydrique, sont difficiles à condenser; aussi je ne saurais affirmer que dans ces différentes expériences il ne s'est pas produit des traces d'éther qui ont échappé à l'observation. Ce qui est constant c'est que dans ces réactions la plus grande partie de l'alcool, qui dans les circonstances ordinaires passe à l'état d'éther, distille sans décomposition. Les résultats de mes expériences sont d'accord avec un fait observé par M. Liebig, c'est que, lorsqu'on fait traverser par un courant d'air sec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool chauffé à 140° et donnant de l'éther, la formation de corps cesse aussitôt à cause de l'abaissement de la température, et l'air entraîne de la vapeur d'alcool qui peut être condensée (1).

La décomposition de l'alcool par les chlorures éthérifiants, sous l'influence d'une faible pression, vient confirmer les résultats des expériences précédentes, en ce qui concerne la difficulté de produire dans ces circonstances de l'éther sulfurique; elle démontre en outre que la formation de l'éther chlorhydrique est également subordonnée à des conditions de température et de pression. Il existe toutefois entre les résultats indiqués en dernier lieu et ceux que donne l'acide sulfurique hydraté, une notable différence, en ce qu'avec l'acide sulfurique un carbure huileux distille dès 104°, tandis qu'avec le perchlore d'étain et le perchlore de fer ce carbure est retenu dans un état de combinaison assez stable pour résister à une tempé-

(1) *Handbuch der Pharmacie von Geiger*, I, 712.

rature de 160° , sous une pression de 4 centimètres de mercure. Il est probable que la distillation simultanée d'eau, facilite la vaporisation de l'huile en opérant avec l'acide sulfurique hydraté, mais il devrait en être de même lorsque cette distillation d'huile se trouve sollicitée par la distillation de perchlorure d'étain ou d'acide chlorhydrique.

Le brusque passage de l'état d'alcool à l'état d'huile de vin, à des températures peu élevées, sans formation d'éther, dénote, dans les corps éthérifiants, une tendance puissante à provoquer la formation de cette huile à toutes les températures, sans que la formation de l'éther comme produit intermédiaire soit nécessaire. Une preuve évidente de cette disposition, se trouve dans les résultats de l'expérience suivante,

De l'alcool absolu a été saturé de gaz fluoborique. Le liquide était légèrement coloré en jaune, et répandait à l'air d'abondantes fumées blanches. Une portion de ce liquide, par son contact avec l'eau, donnait de l'alcool sans altération. On conserva la partie non employée de ce liquide dans un flacon fermé, à une température de 12 à 15° , pendant quinze jours; au bout de ce temps elle n'avait pas changé d'aspect; mais par son mélange avec l'eau, il s'en séparait un peu d'huile jaune, et elle prenait une odeur d'ail très-désagréable. Le mélange aqueux fut soumis à l'ébullition dans un appareil distillatoire, et l'on obtint par condensation beaucoup d'alcool infect, entraînant avec lui une matière huileuse, jaune, qui s'en sépara en partie à froid. L'odeur infecte de l'alcool paraît tenir à la production de cette matière. Par la chaleur, le liquide de la cornue prend une couleur d'un rouge brun, et des gouttelette d'huile viennent se former à sa surface. Par le refroidissement de ce liquide, il s'en sépare des cristaux d'acide borique retenant une partie du carbure hydrique formé : ces cristaux sont mamelonnés et d'un rose lilas très-beau; par la chaleur, ils noircissent, laissent distiller de l'huile, et se fondent ensuite. Cette combinaison acide, est peu soluble dans l'eau froide; elle est décomposée par la potasse et présente en général peu de stabilité. Ainsi un carbure huileux a été formé à froid par un corps éthérifiant, et dans cette circonstance

encore, il n'y a pas eu de production d'éther avant celle de l'huile. Le fluorure de bore est cependant le corps étherifiant dont les propriétés sont peut-être le plus nettement marquées par mes essais; ce corps ne donne pas naissance à une réaction aussi compliquée que l'acide sulfurique ou les chlorures, lesquels donnent, à de certaines époques des distillations, de l'acide sulfureux ou de l'acide chlorhydrique, et pour le dernier cas, souvent deux éthers différents. On sait que de 140 à 160° la combinaison d'alcool avec le fluorure de bore, passe à l'état d'une combinaison étherée.

J'ai essayé de produire ces transformations en vases clos, et j'ai opéré à la fois sur les composés alcooliques de fluorure de bore et de chlorure d'étain, mais les tubes de verre dont je me suis servi ont toujours éclaté vers la température de 140°, ce sont des essais dangereux à cause de la haute pression qui se produit, mais qu'il peut cependant être utile de tenter de nouveau, dans le but de jeter quelque nouvelle lumière sur la formation des composés étherés.

RÉSUMÉ.

Ainsi que je l'ai dit en commençant la rédaction de ce mémoire, mon but n'a pas été de m'occuper de spéculations relatives à la constitution chimique des éthers, mais d'étendre le cadre des faits qui seuls me paraissent devoir nous conduire à asseoir enfin sur des bases inébranlables, cette partie si importante de nos théories.

J'ai donc fait toutes mes expériences sans leur donner une direction spéciale vers un système arrêté, et dans mes équations j'ai employé toujours les formules brutes de $C^4 H^6 O^2$ et de $C^2 H^4 O^2$ pour désigner l'alcool et l'esprit de bois.

1. J'ai divisé mon travail en cinq parties: Dans la première, je jette un coup d'œil général sur les combinaisons que l'alcool et l'éther peuvent former avec les corps avides d'eau; après avoir indiqué les circonstances où l'alcool et l'éther jouent le rôle de l'eau de cristallisation, je suis conduit à attribuer à ces corps le rôle d'acides ou de bases lorsqu'ils entrent dans des combinaisons qui présentent tous les caractères d'une matière saline. Ce n'est pas

sans une certaine hésitation que j'ai admis l'existence de composés alcooliques dans lesquels l'alcool joue le rôle de base. En présence de nos idées sur la constitution de l'alcool, idées qui tendent à envisager ce corps comme un hydrate d'éther, je devais être conduit à regarder les combinaisons d'alcool comme des combinaisons d'éther et d'eau. Rien n'empêche sans doute de les envisager ainsi, mais rien ne conduit forcément à le faire; et certes, en examinant la question sans préoccupation de nos théories sur la constitution des alcools et des éthers, on admettra sans difficulté l'existence de composés alcooliques, quelque peu de stabilité que ces composés puissent présenter dans quelques circonstances. Ce sont, du reste, des questions que j'abandonne à la sagacité des auteurs des diverses théories sur l'éthérisation.

J'ai cru nécessaire d'admettre l'existence des composés alcooliques, parce que j'avais à distinguer ces corps, d'une autre série également nombreuse, de composés que j'ai obtenus directement par la combinaison de l'éther avec les corps avides d'eau, et dont les propriétés diffèrent essentiellement de celles des composés alcooliques. Ainsi, tandis que par l'action de l'eau, mes composés alcooliques donnent toujours de l'alcool, mes composés éthérés donnent toujours de l'éther; tandis que tels composés alcooliques s'altèrent par la chaleur en donnant de l'éther, de l'huile, etc., les composés éthérés correspondants se volatilisent sans altération; de ce nombre sont les composés qui forment le perchlorure d'étain. D'autres composés alcooliques sont vaporisables sans altération et ne se transforment en composés éthérés que sous l'influence d'une température de 440° environ; telle est la combinaison de l'alcool avec le fluorure de bore.

Ce que je dis ici de l'alcool quant aux combinaisons dans lesquelles il entre, est également applicable à l'esprit de bois.

J'ai fait voir que le rôle basique appartient non-seulement à l'alcool, à l'esprit de bois et à l'éther sulfurique, mais que les éthers des hydracides se trouvent dans le même cas; j'ai fait connaître le résultat de quelques essais sur cette sorte de composés.

2. Dans la deuxième partie de mon travail, je m'occupe de

l'action de la chaleur sur les combinaisons alcooliques et méthyliques; celles d'abord où l'alcool et l'esprit de bois jouent le rôle d'acides; celles ensuite où ces corps forment l'élément électro-positif des composés.

Les combinaisons des bases puissantes avec l'alcool ou l'esprit de bois, ne donnent jamais d'éther par l'action de la chaleur; leur décomposition n'a lieu généralement qu'à une température peu élevée, et les parties d'alcool ou d'esprit de bois qui sont retenues ne sont décomposées que vers la température de 250°, et donnent lieu dès-lors à des carbures hydriques à l'état de gaz et dans quelques circonstances, à une huile empyreumatique.

Les combinaisons d'alcool et de certains chlorures métalliques donnent toujours de l'éther vers la température de 440°, lorsque la combinaison est soumise à l'action de la chaleur en présence d'un excès d'alcool; l'éther qui se dégage est alors de l'éther sulfurique en partie. Lorsque l'on opère avec un excès de chlorure éthérifiant, il ne se produit que de l'éther chlorhydrique qui, dans ce dernier cas, peut être obtenu à la température de 85 à 90°. L'éther ne se dégage pas toujours à l'état de liberté; en opérant avec des chlorures volatils, l'éther s'obtient souvent et surtout vers la fin des distillations, à l'état de combinaison avec ces chlorures.

En opérant la distillation d'un mélange de 400 parties de perchlore d'étain avec 53,79 parties d'alcool absolu, ou 2 équivalents perchlore pour 3 équivalents alcool, on obtient la plus forte proportion d'éther. Pour le perchlore de fer la proportion la plus convenable est celle de 400 perchlore et de 57,82 alcool absolu, c'est-à-dire 2 équivalents alcool pour 4 équivalent perchlore. Lorsqu'on emploie des proportions d'alcool plus considérables que celles indiquées, l'excès distille sans décomposition avant l'éthérification.

La présence d'un peu d'eau peut nécessiter des modifications dans les proportions indiquées, mais n'empêche pas l'éthérification d'avoir lieu.

Les mélanges d'alcool absolu et de perchlore d'étain ou de

perchlorure de fer anhydre, faits dans les proportions convenables pour être représentés par les formules : $2 \text{ Sn Cl}^2 + 3 \text{ C}^4 \text{ H}^6 \text{ O}^2$ et $\text{Fe}^2 \text{ Cl}^3 + 2 \text{ C}^4 \text{ H}^6 \text{ O}^2$, peuvent être conservés pendant quinze jours dans le vide, sans perdre aucune partie des corps mis en présence et sans subir aucune altération.

La constitution des composés éthérés a lieu également dans des rapports simples et qui paraissent correspondre à ceux qui président à la formation des composés alcooliques. En faisant un mélange de 100 parties de perchlorure d'étain et 57,88 d'éther absolu, ce qui représente 2 équivalents d'éther pour un équivalent de perchlorure, et en plaçant ce mélange dans le vide à la température ordinaire, un excès d'éther libre se volatilise et cet excès représente $\frac{1}{4}$ de la quantité employée, de sorte que le composé qui reste doit être formulé par $2 \text{ Sn Cl}^2 3 \text{ C}^4 \text{ H}^6 \text{ O}$. En chauffant ce produit dans le vide jusqu'à 40 ou 50°, il distille et se condense dans le col de la cornue à l'état de beaux cristaux brillants, présentant la forme de tables rhomboïdales.

L'éthérification a été produite par l'action de la chaleur sur les composés alcooliques de perchlorure d'antimoine, de chlorure de zinc et de chlorure d'aluminium. Ce dernier ne donne que de l'éther chlorhydrique. Le chlorure d'arsenic ne m'a pas donné d'éther. L'action de la chaleur sur les composés d'alcool et de fluorure de bore donne à 440° une combinaison éthérée qui distille : avant 440°, une partie du composé alcoolique se vaporise sans altération. Le produit dans la cornue se transforme successivement en un composé éthéré, donnant de l'éther par son mélange avec l'eau. En opérant avec le perchlorure d'étain, le résidu dans la cornue, après dégagement d'une partie d'éther, donne, par le contact de l'eau, constamment de l'alcool. Cette différence peut être attribuée à la grande volatilité du composé éthéré de perchlorure d'étain qui fait que ce composé s'échappe en vapeur dès qu'il est produit, ce qui n'a pas lieu pour le composé d'éther et de fluorure de bore, qui ne se vaporise que vers 440°. Le fluorure de silicium ne donne pas lieu à l'éthérification de l'alcool.

3. Après l'éthérification de l'alcool par les chlorures et les fluorures métalliques, je me suis occupé d'examiner l'action de ces agents sur l'esprit de bois à une température élevée. Nous avons dit que l'esprit de bois formait des combinaisons correspondantes aux combinaisons alcooliques. L'action de la chaleur sur ces composés, où l'esprit de bois joue le rôle électro-positif, présente une grande analogie avec celle qu'elle exerce sur les composés alcooliques. Lorsque dans le mélange d'esprit de bois et de chlorure éthérifiant, l'esprit de bois domine, il se forme, ainsi que cela a lieu pour l'alcool, deux espèces d'éther : un éther méthylique particulier qui vient se condenser à la température 0 et se maintient liquide à la température ordinaire, et de l'éther méthylhydrochlorique qui ne se condense qu'à des températures très-basses. Lorsque les chlorures sont en grand excès, ce n'est que ce dernier éther qui se produit. Les températures auxquelles l'éthérification de l'esprit de bois a lieu, sont généralement moins élevées que celles qui conviennent à l'éthérification de l'alcool. Ces températures sont celles de 125 à 130°. La proportion la plus favorable pour produire l'éthérification par le perchlorure d'étain, paraît celle de deux équivalents d'esprit de bois pour un équivalent de perchlorure. La réaction des chlorures éthérifiants sur l'esprit de bois, présente cette différence remarquable avec celle produite sur l'alcool, c'est qu'avec l'esprit de bois le mélange se colore toujours en rouge brun, et que, par l'addition de l'eau sur ce mélange, il se précipite une matière d'apparence résineuse, ce qui n'a pas lieu avec l'alcool; enfin, les résidus de la distillation contiennent toujours une matière résineuse ou du charbon, et les chlorures s'y trouvent ramenés à l'état de protochlorures.

Le fluorure de bore transforme l'esprit de bois en éther méthylique ordinaire très-difficilement condensable; cet éther ne se dégage jamais isolé, mais toujours combiné avec du fluorure de bore, dont il se sépare par le contact de l'eau.

Le fluorure de silicium ne donne pas plus d'éther avec l'esprit de bois qu'avec l'alcool.

4. La quatrième partie de mon travail a rapport à l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool absolu. J'ai constaté que, contrairement à l'opinion généralement admise, l'acide sulfurique sec pouvait aussi transformer l'alcool absolu en éther, et j'ai fait connaître la condition à laquelle cette transformation a lieu.

J'ai fait voir qu'un mélange de deux équivalents d'acide sulfurique anhydre et d'un équivalent d'alcool absolu ne donnait jamais d'éther, mais qu'en employant un mélange constitué dans la proportion d'un équivalent d'acide pour un équivalent d'alcool, l'éthérification avait lieu aux températures ordinaires, c'est-à-dire de 140 à 160°. Lorsqu'on emploie une plus grande quantité d'alcool, l'excès d'alcool distille avant l'éthérification; mais lorsqu'on augmente un peu la quantité d'acide, on obtient une plus grande quantité d'éther. Les proportions qui m'ont donné le plus d'éther sont celles de quatre équivalents d'acide pour trois équivalents d'alcool absolu.

L'éthérification par l'acide phosphorique anhydre n'a lieu que très-incomplètement, et seulement en opérant avec un excès d'alcool.

L'esprit de bois anhydre donne avec l'acide sulfurique anhydre de l'éther méthylique, lorsque dans le mélange l'esprit de bois domine.

La manière la plus simple de se rendre compte de l'éthérification, tant en ce qui concerne les chlorures que les acides anhydres, consiste à assimiler la décomposition des composés alcooliques neutres ou même basiques, en ce qui concerne les chlorures, à la décomposition de beaucoup de sels ammoniacaux qui, de neutres, passent par l'action de la chaleur, à l'état de sels acides, en perdant de l'ammoniaque, avec cette différence, toutefois, que lorsque l'alcool est déplacé à la température de 140 à 150°, il se convertit en éther et en eau. L'eau est retenue en partie par les acides et peut même être entièrement décomposée par les chlorures éthérifiants en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'oxyde. Cette manière d'envisager le phénomène de l'éthérification

explique facilement comment l'acide sulfurique peut servir à transformer successivement en éther et en eau, une quantité presque illimitée d'alcool de densité convenable, ajoutée peu à peu au mélange éthérifiant; elle ne nécessite pas de faire intervenir une force occulte, ainsi que l'ont proposé MM. Mitscherlich et Berzélius.

En considérant l'éthérification par l'acide hydraté comme le résultat de la décomposition d'un bisulfate d'alcool ou d'éther et d'eau (acide sulfovinique), on se rend compte encore de la réaction, en attribuant à l'eau les propriétés basiques. L'eau joue, en effet, un rôle dans ces réactions, car j'ai fait voir que, bien que deux équivalents d'acide anhydre ne donnent pas d'éther avec un équivalent d'alcool absolu, à cause de l'excès d'acide, on obtient une grande quantité d'éther en employant deux équivalents d'acide hydraté.

Dans tous les cas d'éthérification, il faut que la décomposition des composés alcooliques ait lieu à la température de 130 à 140° pour donner de l'éther. J'ai démontré l'évidence de ce fait dans la dernière partie de mon travail.

5. J'ai fait voir que lorsqu'on opère dans le vide la distillation d'un mélange de deux équivalents d'acide sulfurique hydraté et d'un équivalent d'alcool absolu, mélange qui, dans les circonstances ordinaires, donne de l'éther, l'ébullition commence à 50°, il distille de l'alcool jusqu'à 104°, époque à laquelle il passe de l'huile de vin et de l'eau sans éther.

Avec les chlorures éthérifiants, des résultats analogues ont lieu; il ne se forme pas une quantité bien sensible d'éther chlorhydrique; mais, avec ces corps éthérifiants, il ne distille pas d'huile, même à la température de 160°.

Dans la réaction par l'acide sulfurique, la formation d'huile de vin sans éther à la température de 104°, après un dégagement d'alcool, est digne de remarque; elle montre que, pour l'éthérification en général, la température de 140° environ est d'absolue nécessité.

Quant aux carbures huileux, ils peuvent être obtenus même à froid : c'est ce qui se trouve démontré par l'action lente du fluorure de bore sur l'alcool absolu.

Dans le grand nombre d'expériences consignées dans ce travail, il en est beaucoup sans doute qui méritent un examen plus étendu. Telles sont les réactions des acides et des chlorures anhydres sur les éthers des hydracides et par suite sur les éthers organiques ; l'action lente des chlorures et fluorures étherifiants sur l'alcool : des recherches analytiques sont aussi nécessaires pour fixer les idées sur différents points, notamment sur la nature de l'éther méthylique liquide produit par les chlorures : sur le composé cristallin rose obtenu par l'action de l'eau sur le résultat de la décomposition lente du fluorure de bore par l'alcool ; il s'agit enfin de faire ressortir l'analogie qui existe entre les composés que j'ai fait connaître et les produits désignés sous le nom de sels étherés de Zeise. Il m'eût été agréable de compléter mieux le cadre de mes recherches ; mais, empêché par mes occupations industrielles de poursuivre en ce moment ce travail, j'ai cru, dans l'intérêt des questions théoriques qui s'y rattachent, devoir le livrer, quelque incomplet qu'il soit, à la connaissance des chimistes, en appelant leur attention sur les différents points qu'il laisse indécis.

EFFLORESCENCES DES MURAILLES.

1840.

Société des Sciences de Lille, XVIII, 17.

Dans un mémoire sur la nitrification, présenté à la Société en décembre 1838 et inséré dans le recueil de ses travaux (1), j'ai cherché à démontrer que l'ammoniaque joue un rôle important dans la formation naturelle de l'acide nitrique; j'ai fait voir que ce rôle pouvait être envisagé de deux manières différentes.

D'un côté, on peut admettre que l'action de l'ammoniaque se borne à favoriser, par sa puissance alcaline, la combinaison de l'azote avec l'oxygène, lorsque ces deux corps se rencontrent en présence, soit en dissolution dans l'eau, soit engagés dans quelque matière organique. Cela admis, il devient facile de comprendre comment le carbonate d'ammoniaque, résultat de la décomposition des matières azotées, en se dissolvant dans de l'eau chargée d'air, peut donner naissance à du nitrate d'ammoniaque. Dans cette première hypothèse, il restait seulement à expliquer comment le nitrate d'ammoniaque formé pouvait donner naissance au nitrate de chaux et au nitrate de magnésie qui se rencontrent si abondamment dans les matériaux salpêtrés. Ayant constaté la présence du carbonate et du nitrate d'ammoniaque dans la lessive des salpêtriers, j'ai été

(1) Ce mémoire a été reproduit dans les *Annales de pharmacie*, par MM. Woehler et Liebig, vol. XXIX, page 272 (1839), sous le titre de *Abhandlung über die Salpeter bildung, etc.*

conduit à admettre que les carbonates calcaires et magnésiens qui font partie des terrains susceptibles de nitrification, échangent leur acide avec le sel ammoniacal qui, ramené à l'état de carbonate, détermine une nouvelle formation de nitrate. Ainsi, l'ammoniaque dans cette première hypothèse ne jouerait d'autre rôle que celui de déterminer, par sa puissance alcaline, la combinaison des éléments de l'acide nitrique et de porter cet acide sur la base des carbonates calcaires ou magnésiens des terres nitrifiables, en échange de l'acide carbonique.

Des recherches plus étendues m'ont bientôt conduit à penser que cette manière d'envisager les phénomènes de la nitrification n'était pas applicable à toutes les circonstances où la formation de l'acide nitrique a lieu, et que, dans beaucoup de cas, l'ammoniaque lui-même est décomposé; que son azote, sous l'influence de l'oxygénation de l'air contenu dans l'eau, peut devenir un des éléments constitutifs de l'acide nitrique. La découverte de la transformation, au moyen de l'éponge de platine, de l'ammoniaque en eau et en acide nitrique par l'oxygène de l'air, devait conduire naturellement à cette seconde explication des phénomènes de la nitrification, et nul doute que, dans beaucoup de circonstances, cette transformation n'ait lieu. Mes idées théoriques sur ce point sont aujourd'hui généralement adoptées par les chimistes (1).

En poursuivant ces premières recherches sur la nitrification, j'ai été conduit à faire un examen attentif des efflorescences qui se forment souvent à la surface des murailles dans les parties alternative-

(1) M. Liebig, dans son *Introduction à la chimie organique*, publiée récemment, en traitant de la nitrification, s'exprime ainsi: « Si l'on songe que l'éremacausie est une métamorphose qui ne diffère de la putréfaction ordinaire qu'en ce que l'excès de l'oxygène de l'air y est indispensable; si l'on se rappelle que dans la transformation des molécules azotées l'azote prend toujours la forme de l'ammoniaque, et que de toutes les combinaisons azotées l'ammoniaque est celle qui contient l'azote dans l'état le plus favorable à son oxydation, on peut être à peu près sûr que l'ammoniaque est la cause première de la formation de l'acide nitrique à la surface du globe. » Je fais cette citation parce que j'attache le plus grand prix à la sanction de mon opinion par l'illustre chimiste allemand.

ment exposées à l'humidité et à la sécheresse, efflorescences qui sont habituellement attribuées à la nitrification.

EFFLORESCENCES DES MURAILLES.

Dans aucune contrée, je n'ai observé d'aussi abondantes efflorescences aux murailles qu'en Flandre; c'est surtout au printemps qu'elles deviennent apparentes au point de blanchir quelquefois entièrement les parties des murs qui ont été pénétrées par l'humidité pendant l'hiver. Par les temps secs, ces efflorescences présentent un aspect farineux, mais habituellement elles sont formées par la réunion d'une infinité d'aiguilles cristallines très-fines. Une circonstance qu'il est facile de reconnaître, c'est que la formation de ces produits cristallins a lieu plus particulièrement aux parties des murailles occupées par le mortier ou plutôt aux points de contact du mortier avec la brique ou le grès.

Dans nos villes de Flandre, où presque toutes les constructions se font en briques, d'abondantes efflorescences s'aperçoivent déjà sur toute la surface des murailles, peu de jours après leur construction, ce qui ne saurait permettre tout d'abord de les attribuer à la nitrification. Ces efflorescences se produisent en quelque sorte indéfiniment aux parties alternativement exposées à l'humidité et à la sécheresse, et se remarquent encore sur des constructions qui ont plusieurs siècles d'existence.

Le Palais-de-Justice de Lille n'était pas encore achevé que déjà toutes les murailles de ce monument, se trouvaient blanchies par des efflorescences; d'un autre côté, j'ai constaté des phénomènes analogues sur les maçonneries des plus anciennes portes de la ville.

Outre l'intérêt scientifique qui s'attache à des recherches sur la nature et la cause de ces efflorescences, il s'y attache aussi un intérêt d'application et d'utilité publique, c'était pour moi un double motif pour porter une grande attention à l'examen de cette question.

COMPOSITION DES EFFLORESCENCES DES MURAILLES.

J'ai recueilli de ces efflorescences dans un grand nombre de localités, et les essais analytiques auxquels je me suis livré sur ces matières m'ont fait reconnaître que, le plus souvent, ce que l'on considère comme le résultat de la nitrification, ne contient aucune trace de nitrate; ces efflorescences sont formées généralement de carbonate et de sulfate de soude se présentant tantôt à l'état cristallin, tantôt à l'état d'une masse farineuse par suite de la perte d'une partie de l'eau de cristallisation. Partout où l'air est maintenu dans un état constant d'humidité, dans les caves, par exemple, au soubassement des habitations, les sels en question sont habituellement cristallisés sous forme d'un duvet soyeux, mais dans les parties élevées des bâtiments, les efflorescences ne sont guères apparentes qu'immédiatement après leur construction, et elles sont ordinairement farineuses. L'humidité paraît faciliter considérablement la reproduction des efflorescences salines dont il est question.

Ces résultats m'ont conduit à observer un phénomène non moins curieux, c'est que, dans les constructions récentes, le soubassement des bâtiments est maintenu longtemps dans un état constant d'humidité par suite de l'exudation à travers les joints des briques d'une quantité notable de dissolution de potasse et d'un peu de chlorure de potassium et de sodium dont l'origine paraît être la même que celle des carbonate et sulfate de soude qui se présentent à l'œil avec des caractères plus apparents.

Après avoir multiplié mes essais de manière à bien constater la nature des efflorescences et exsudations des murailles, j'ai dû porter mon attention sur les causes de phénomènes si remarquables. J'ai examiné successivement la terre qui sert à la fabrication des briques, le sable qui entre dans le mortier, la houille employée généralement dans ces contrées à la cuisson des briques et de la chaux, enfin la chaux elle-même et la pierre qui sert à sa fabrication.

EXAMEN DE L'ARGILE ET DU SABLE.

Il devenait naturel de rechercher d'abord la source des efflorescences des murailles, dans l'argile qui sert à la fabrication des briques, car l'argile étant le résultat de la désagrégation de roches alumineuses au nombre desquelles se trouvent le mica et les feldspaths à base de potasse ou de soude, ces oxydes alcalins doivent pouvoir s'y rencontrer en quantités variables à l'état de silicates. Le traitement de cette argile par la baryte m'a permis de constater des traces de potasse, mais plusieurs circonstances m'ont fait abandonner l'opinion que la formation des efflorescences des murailles puisse être due à la décomposition de ces silicates : en premier lieu le peu de silicate alcalin que j'ai constaté, et en second lieu la difficulté de rencontrer les efflorescences salines analogues à celles des murailles, sur les briques avant leur emploi dans les constructions. Dans quelques briqueteries, j'ai trouvé des indices d'efflorescences de sulfate de soude sur les briques récemment fabriquées, mais, ainsi que nous le démontrerons plus tard, ces efflorescences peuvent être attribuées à d'autres causes qu'à la décomposition des silicates alcalins qui font partie de la terre à briques. Ce qui, du reste, fait cesser toute incertitude sur ce point et démontre suffisamment que ce n'est pas dans les silicates alcalins qui pourraient exister dans l'argile ou même le sable, qu'il faut rechercher la cause principale de la formation des efflorescences salines des murailles, c'est que des efflorescences très-abondantes ont été remarquées à la surface de plâtrages faits avec de la chaux appliquée sur grès, sans mélange de sable ni d'argile.

EXAMEN DES HOUILLES.

La houille servant généralement en Flandre à la cuisson des briques et de la chaux, j'ai dû rechercher si elle ne contenait pas les alcalis qui entrent dans la composition des efflorescences et

exsudations des murailles, et dès le premier pas que je fis dans cette voie d'expérimentation, je crus être arrivé à la solution complète de la question qui forme l'objet de ce travail. En examinant des masses de houille exposées depuis quelque temps au contact de l'air, j'ai remarqué qu'elles se trouvaient en de certains points recouvertes d'une efflorescence cristalline qui, placée sur la langue, lui imprime une sensation de fraîcheur analogue à celle produite par les efflorescences des murailles, et nullement astringente comme le serait celle du sulfate de fer qui serait résulté de la décomposition lente des pyrites qui se trouvent en grande quantité dans les houilles. Voici les résultats que me donnèrent quelques essais analytiques tentés sur ces efflorescences.

COMPOSITION DES EFFLORESCENCES DES HOUILLES.

Toutes les efflorescences des houilles ne sont pas de même nature; il en est qui sont toujours farineuses et un peu jaunâtres, ce sont celles dues au sulfate de fer, résultat de la décomposition des pyrites, d'autres, en bien plus grande quantité, ne contiennent souvent pas une trace de fer et présentent habituellement une très-légère réaction alcaline. Après avoir recueilli une quantité suffisante de ces dernières, 400 grammes environ, j'en soumis la dissolution à des cristallisations successives et j'obtins ainsi une grande quantité d'aiguilles prismatiques de sulfate de soude parfaitement pur.

L'eau mère de ces cristallisations étant arrivée à un point de concentration approchant de la dessiccation, la matière saline qu'elle contenait prit une couleur d'un bleu-vert que la calcination au rouge fit disparaître et la masse saline par cette calcination devint d'un gris sombre et donna par son lavage à l'eau distillée une poudre noire; cette dernière, dissoute dans l'eau régale, présenta aux réactifs les caractères chimiques d'un sel de cobalt sans traces de fer; fondue avec un peu de borax, la poudre noire en question lui communiqua une belle couleur bleue.

D'après ces résultats il n'est pas resté dans mon esprit le moindre doute sur l'existence d'une petite quantité de sel de cobalt associé au sulfate de soude qui, avec des traces de carbonate de soude et d'un sel ammoniacal (1), mais sans potasse, donne lieu aux abondantes efflorescences des houilles.

Les houilles qui m'ont semblé les plus susceptibles de produire des efflorescences de sulfate de soude sont les houilles de Fresnes et de Vieux-Condé. Les houilles d'Anzin et de Mons en donnent également, mais en moins grande quantité; j'ai aussi remarqué ces efflorescences sur plusieurs qualités de houilles anglaises et je suis porté à croire que toutes les houilles peuvent en produire.

Ces faits constatés, il devenait important de rechercher si la base alcaline qui donne naissance à ces efflorescences est répandue uniformément dans les houilles ou si elle s'y trouve répartie inégalement.

Les houilles sont généralement traversées en tous sens par des couches d'une matière saline blanche que j'ai prise d'abord pour du carbonate de chaux, mais dans laquelle il se trouve une grande quantité de carbonate de magnésie, c'est de la dolomie qui, sur différents points, se présente très-bien cristallisée en rhomboédres.

J'ai cherché si la soude ne faisait point partie de ce composé qui semble avoir pénétré par infiltration dans toutes les fissures des houilles, mais ce n'est pas là que se trouve cet alcali, car l'analyse de ces composés ne m'a pas permis de l'y reconnaître en quantité appréciable.

Les efflorescences salines se remarquent rorement aux larges surfaces des écailles de houille, mais généralement aux points où ces écailles sont brisées, ce qui n'est pas sans importance dans la question, ainsi que nous allons le voir.

Ces efflorescences forment des lignes blanches parallèles qui

(1) La nuance verte du produit de l'évaporation de l'eau mère paraît due au mélange d'un peu de sel ammoniacal au sel de cobalt.

suivent la direction dans laquelle les écailles schisteuses de houille sont superposées, et par leur écartement elles indiquent l'épaisseur de ces écailles. Elles semblent provenir d'une infiltration qui a pénétré entre les écailles, ce qui m'a conduit à soumettre des masses de houille effleurie à une espèce de clivage par suite duquel il ne m'a pas été difficile de reconnaître que partout où il y avait des efflorescences salines non ferrugineuses il existait entre les couches compactes de la houille, une certaine quantité de charbon brillant et très-friable, présentant tout l'aspect du charbon de bois pulvérisé et tassé; ce charbon tache les doigts et mieux que la partie compacte de la houille, décèle une origine organique. J'ai examiné comparativement après cette séparation mécanique, les écailles de houille compacte et la matière charbonneuse dont il vient d'être question.

Par l'incinération la houille compacte ne m'a pas donné de potasse ou de soude en quantité sensible, tandis que l'incinération de la matière charbonneuse interposée entre les écailles, m'a donné un résidu très-alcalin et contenant du carbonate de soude, en quantité suffisante, pour justifier les efflorescences qui se produisent sur les houilles au contact de l'air.

Il est à remarquer cependant que le lavage seul de cette matière charbonneuse avant l'incinération ne donne pas de carbonate de soude et que ce sel ne devient libre que par l'incinération.

Il restait à expliquer pourquoi dans les efflorescences le sel sodique se présente presque en totalité à l'état de sulfate; je pense que cette transformation doit être attribuée à la décomposition des pyrites disséminées dans les houilles et qui par suite de cette altération donnent naissance à de l'acide sulfurique et à du sulfate de fer, qui échange son acide avec le carbonate de soude ou la combinaison saline semi-organique restée dans la houille.

C'est encore dans les pyrites qu'il faut chercher sans doute l'origine du cobalt dont la présence est si remarquable, mais qui ne s'est pas produit dans tous les essais que j'ai faits, ce qui tient sans doute à ce que dans les efflorescences il se trouve quelquefois

une quantité de carbonate de soude telle que l'existence d'un sulfate double de cobalt et de soude ne peut avoir lieu. Je dois dire cependant que dans les nombreuses analyses que j'ai faites des efflorescences de houille, je n'ai pas trouvé de sulfate de fer associé au sulfate de soude; il est vrai que dans la plupart de ces essais les sels effleuris présentaient une très-légère réaction alcaline.

Les résultats qui précèdent semblaient devoir m'amener à expliquer facilement la formation des efflorescences salines des murailles; en effet, les briques et la chaux, dans toute la Flandre où mes observations ont eu lieu, sont cuites à la houille, avec le contact immédiat du combustible et de la brique ou de la pierre à chaux; le carbonate de soude des houilles doit, lors de la combustion, passer à l'état de sulfite et, par suite, de sulfate sous l'influence des émanations sulfureuses des pyrites et de l'air; à ce sulfate de soude doit se joindre celui déjà produit par efflorescence sur la houille, au préalable de sa combustion.

J'ai pensé trouver dans les résultats de l'examen des cendres de houille retenues en partie par la chaux et les briques, la confirmation de cette opinion, mais il en a été tout autrement, car l'analyse de ces cendres m'a donné des quantités tellement minimes de carbonate ou de sulfate de soude qu'il devenait impossible d'attribuer à cette origine seulement, les abondantes efflorescences des murailles. Je fus donc conduit à rechercher si cette origine des alcalis ne se trouvait pas dans la composition des pierres qui ont servi à fabriquer la chaux; c'était le dernier point où il me fût possible de rechercher une explication satisfaisante des phénomènes observés.

EXAMEN DE LA CHAUX.

L'on trouve déjà dans quelques anciens traités de chimie les distinctions *d'eau de chaux première* et *d'eau de chaux seconde* et l'on attribue à l'eau de chaux première une puissance alcaline plus grande qu'à la seconde.

M. Descroisilles a expliqué les motifs de cette distinction par la présence possible d'un peu de cendres de bois qui, restées adhérentes à la chaux après la cuisson, ont pu augmenter l'alcalinité de l'eau qui sert à former une première dissolution.

Les questions soulevées par l'examen chimique des efflorescences des murailles, me conduisirent à examiner si l'explication de M. Descroisilles, relativement à l'observation faite depuis fort longtemps, des différences dans l'alcalinité de l'eau de chaux, était satisfaisante.

Ce qui était admissible pour la chaux calcinée avec du bois ne pouvait plus s'admettre facilement pour la chaux cuite à la houille dont les cendres sont, ainsi que nous l'avons signalé à l'instant, très-peu alcalines. Et cependant l'eau de chaux première obtenue avec de la chaux cuite à la houille ressemble, sous ce rapport, à l'eau de chaux première provenant de chaux cuite avec du bois. Bien plus, la chaux cuite en vases clos, dans des creusets entourés de sable, présente encore les mêmes résultats. J'arrivai ainsi à constater que ces différences dans l'alcalinité des eaux tiennent à d'autres causes et je ne tardai pas à en acquérir la preuve en reconnaissant que la plupart des pierres à chaux contiennent une quantité notable de potasse et de soude; restait à savoir dans quel état d'association ces alcalis se trouvaient dans les pierres calcaires.

J'ai opéré dans mes essais sur des pierres à chaux appartenant à des terrains de formation différente, des calcaires compactes, des calcaires carbonifères et des craies, et le résultat de l'évaporation de l'eau, qui avait été mise en premier lieu en digestion avec la chaux résultant de la calcination de ces pierres en vases clos, m'a donné des quantités variables de matières salines solubles contenant des chlorures à oxydes alcalins, quelquefois un peu de sulfates et toujours de la potasse et de la soude caustiques.

La chaux qui m'a donné le plus de matières salines, est la chaux que l'on obtient par la calcination du calcaire bleu de Tournai; c'est du calcaire anthraxifère appartenant aux couches supérieures des terrains de transition. La chaux de Lille qui est une chaux

grasse assez pure provenant de la craie, contient aussi, quoique en moins grande quantité, les mêmes alcalis ou sels alcalins.

Les chlorures paraissent préexister dans ce même état de combinaison dans les pierres à chaux; la dissolution de ces pierres dans l'acide nitrique pur donne des précipités blancs avec les sels d'argent, mais il n'en est pas de même de la potasse ou de la soude caustique ou carbonatée, qu'on obtient par l'évaporation des premières eaux de lavage des diverses qualités de chaux; ces alcalis peuvent provenir de diverses sources: M. Boussingault a décrit sous le nom de *Gay-Lussite* un minéral dont la composition paraît consister en CO^2 , $\text{Na O} + \text{CO}^2$, $\text{Ca O} + 5 \text{H}^2 \text{O}$, et qu'il a trouvé en abondance disséminé dans la couche d'argile qui recouvre l'Urao à Lagunilla. Il est peu vraisemblable qu'une combinaison analogue fasse partie des calcaires employés à la préparation de la chaux.

L'existence des chlorures alcalins, quoiqu'en petite quantité dans la plupart des calcaires, doit contribuer à la production des efflorescences des murailles. C'est à la réaction lente du carbonate de chaux sur le sel marin que M. Berthollet attribue la formation du *natron*; une décomposition analogue se produit sans doute lentement dans les mortiers, mais au moment de la cuisson de la pierre à chaux et de la formation de la chaux à l'état caustique, une décomposition plus énergique, dans laquelle il se forme des silicates de chaux, amène sans doute la formation de potasse ou de soude, qui à l'air passe à l'état de carbonate.

La cause qui me paraît concourir le plus puissamment à la formation des efflorescences salines des murailles, c'est la décomposition des silicates alcalins dont l'existence dans un grand nombre de pierres à chaux et, en particulier, dans les pierres qui appartiennent aux formations anciennes, telles que le calcaire anthraxifère qui fournit la chaux de Tournai, me paraît hors de doute.

Lors de la cuisson de ces calcaires les silicates se trouvent décomposés par la chaux, et la potasse et la soude sont mises en liberté. C'est là surtout qu'il faut rechercher la cause de la force alcaline de

l'eau de chaux première ; la cause des efflorescences et exsudations alcalines des murailles. Quant à la formation du sulfate de soude qui existe si abondamment dans les efflorescences, elle trouve son explication dans l'absorption des vapeurs sulfureuses produites lors de la cuisson de la chaux au moyen de la houille et peut-être aussi en partie à l'absorption de l'acide sulfhydrique répandu dans l'air et produit si abondamment par la décomposition de certaines substances animales.

Les essais dont je viens de signaler les résultats me paraissent suffisants pour nous bien fixer sur la composition et l'origine des efflorescences des murailles, et la connaissance de ces résultats est de nature à jeter quelque jour sur d'autres phénomènes naturels, tels que ceux de la nitrification des roches calcaires, la formation de sels alcalins dans les cendres des végétaux, enfin, elle me paraît de nature à appeler quelques applications industrielles ; c'est ce que je vais chercher à démontrer.

RÉSUMÉ ET CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES CONCLUSIONS QUE L'ON PEUT TIRER DES FAITS RELATIFS A CE TRAVAIL.

S'il est vrai qu'il se forme dans beaucoup de circonstances des efflorescences de nitrate de potasse ou d'ammoniaque, il n'en est pas moins bien constaté que dans un plus grand nombre de circonstances encore, il se trouve à la surface des murailles, des efflorescences dues à du carbonate de soude et à du sulfate de soude, et que les murailles récemment bâties avec du mortier et des pierres ou des briques, donnent lieu en outre à des exsudations de potasse caustique ou carbonatée chargées de chlorures de potassium et de sodium.

J'ai fait voir que la source principale de ces sels potassiques et sodiques se trouvait dans la chaux qui a servi aux constructions ; qu'un grand nombre de pierres à chaux contenaient des chlorures

potassiques et sodiques et surtout aussi des silicates alcalins, lesquels peuvent donner lieu, sous l'influence du carbonate de chaux ou de la chaux vive, résultant de leur calcination, à de la potasse et à de la soude caustiques ou carbonatées. Enfin j'ai indiqué comme possible l'existence dans les calcaires d'une combinaison de carbonate de potasse ou de soude et de chaux analogue à la *Gay-Lussite*, sans cependant attacher d'importance à cette opinion.

J'ai fait voir encore que la quantité de sels alcalins qui se trouve dans les pierres à chaux est variable, car il en est qui ne m'ont pas donné par leur calcination de traces d'oxyde alcalin.

L'existence des oxydes ou carbonates alcalins dans la chaux, explique la présence du nitrate de potasse tout formé, dans la lessive des salpêtriers, comme aussi la production des efflorescences nitrières.

Il n'est pas sans intérêt de bien connaître la nature et l'origine de ces efflorescences pour ne pas, dans des expertises judiciaires relatives à des travaux de construction, attribuer à une nitrification ce qui n'est qu'un résultat ordinaire indépendant de l'architecte.

L'alcalinité puissante de *l'eau de chaux première* tient à des causes étrangères à celles que lui a assignées M. Descroisilles; c'est la potasse ou la soude puisée dans la chaux même qui l'occasionne.

Cette alcalinité peut devenir très-préjudiciable dans beaucoup d'opérations industrielles et il est essentiel d'y avoir égard dans la préparation de l'eau de chaux qui sert quelquefois de réactif, si l'on veut éviter des causes d'erreur dans des recherches analytiques.

Dans la fabrication du sucre de betteraves, où l'on emploie beaucoup de chaux à la défécation, la présence de la potasse ou de la soude, bien qu'en faible quantité, doit avoir une influence funeste sur les dernières opérations, lorsque les liquides arrivent à un certain degré de concentration.

La présence du carbonate de potasse libre dans des sirops de sucre, devient facile à expliquer aujourd'hui sans avoir recours à la décomposition peu probable des oxalate et malate de potasse que contient le suc de betteraves, et je crois que l'addition d'un peu de chlorure de calcium dans les chaudières de concentration, produirait souvent d'utiles résultats en transformant le carbonate alcalin en chlorure de potassium ou de sodium dont l'action sur le sucre serait à peu près nulle.

La présence de quantités variables de sels de potasse et de soude dans les craies, n'est sans doute pas sans influence sur l'existence de ces sels dans les plantes, surtout si nous admettons que, dans les pierres calcaires, la potasse et la soude existent à l'état de chlorure et de silicate, tous deux susceptibles de se décomposer lentement par leur séjour à l'air ou leur contact avec la craie.

Je soumettrai à la Société, dans un travail spécial dont je m'occupe, d'autres considérations déduites de l'existence des sels alcalins dans les pierres à chaux et du rôle important que ces sels me paraissent jouer. Ces considérations m'ont paru se rattacher à une question trop importante sous le rapport théorique et pratique pour être présentées ici incidemment et sans développements suffisants.

L'examen des efflorescences des murailles et des causes auxquelles il faut les attribuer, m'ont conduit à faire l'examen des houilles sous le rapport des substances salines qui s'y trouvent associées.

J'ai constaté que les houilles sont pénétrées souvent d'une grande quantité de carbonate de chaux combiné à du carbonate de magnésie en proportions variables. Examinant ensuite les efflorescences qui se produisent à la surface des houilles, j'ai reconnu qu'en outre du sulfate de fer qui provient de la décomposition des pyrites, il se forme dans beaucoup de houilles des efflorescences dues à du sulfate de soude presque pur, mélangé quelquefois d'un peu de carbonate de soude mais sans potasse.

Dans ces efflorescences, j'ai encore constaté l'existence d'une petite quantité de cobalt, dont la présence assez extraordinaire dans cette circonstance, présente une observation de quelque intérêt sous le rapport géologique.

J'ai attribué la formation du sulfate de soude à la décomposition des pyrites en présence de la combinaison alcaline qui contient la soude, combinaison insoluble dans l'eau tant qu'elle reste confondue avec le charbon, mais qui donne du carbonate de soude soluble par la calcination.

Une autre observation qui mérite de fixer l'attention des géologues, c'est que le sel sodique ne se forme que là, où il existe dans les couches compactes de houille, du charbon en tout semblable au charbon de bois quant à l'aspect; la présence de la soude à l'exclusion de la potasse dans ces parties de houille, ne sera également pas sans une certaine signification pour les savants qui donnent aux dépôts houillers une origine organique.

SUR LA FORMATION
DES CYANURES ET DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

PRÉPARATION DE CET ACIDE SANS CYANURE.

1840.

Société des Sciences de Lille, XVIII, 10.

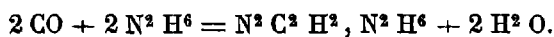
Mes essais sur les propriétés de l'éponge de platine m'avaient conduit à établir les propositions suivantes, qu'aucun fait n'est encore venu contredire :

1° Que sous l'influence de cet agent, tous les composés vaporisables d'azote, mêlés d'air, d'oxygène ou d'un gaz oxygénant, peuvent être transformés en acide nitrique ou hyponitrique ;

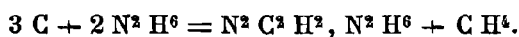
2° Que ces mêmes composés, mêlés d'hydrogène ou d'un gaz hydrogéné, donnent de l'ammoniaque ;

3° Enfin, que tous les composés d'azote vaporisables, en contact avec les carbures hydriques ou avec l'oxyde de carbone, lorsque le composé azoté contient de l'hydrogène, donnent de l'acide cyanhydrique ou du cyanhydrate d'ammoniaque ; c'est ainsi que, conformément à la dernière proposition, j'ai obtenu, avec l'ammoniaque et l'oxyde de carbone, du cyanhydrate

d'ammoniaque. On rend compte de cette réaction par l'équation suivante :



Ce résultat me porta à répéter une expérience indiquée par M. Clouet; c'est la production de l'acide cyanhydrique par l'action de l'ammoniaque sur le charbon incandescent. L'expérience réussit parfaitement bien, mais, ainsi qu'on devait le penser, c'est du cyanhydrate d'ammoniaque que l'on obtient, car l'acide cyanhydrique libre serait facilement décomposé à la température élevée à laquelle la réaction a lieu; il se dégage, en même temps, du carbure tétrahydrique; la réaction parait devoir être formulée comme suit :



Cette réaction, qui se produit avec une étonnante facilité, n'autoriserait-elle pas à penser que, lors de la calcination des matières azotées en présence d'un oxyde alcalin, il se produit d'abord de l'ammoniaque qui, au contact d'un excès de charbon et de l'oxyde alcalin, se transforme en cyanogène et en oxyde de carbone. Ce mode de réactions, s'il n'a pas lieu toujours, doit avoir lieu, du moins, dans un grand nombre de circonstances. En faisant passer sur un mélange d'oxyde de potassium et de charbon chauffé au rouge dans un canon de fusil un courant d'ammoniaque desséché, on obtient du cyanure de potassium avec la même facilité que si l'on y faisait passer un courant de cyanogène pur.

En tirant parti de l'action énergique du carbone sur l'ammoniaque à une haute température, je suis parvenu, par un procédé qui n'est pas très-compliqué, à préparer de l'acide cyanhydrique anhydre, avec de l'ammoniaque.

Voici comment je procède :

Je produis un dégagement d'ammoniaque que je dirige, après

l'avoir desséché par du chlorure de calcium, dans un tube de porcelaine contenant du charbon de bois en petits fragments et chauffé au rouge. Les gaz qui, au sortir du tube, contiennent une grande quantité de cyanhydrate d'ammoniaque, sont obligés de traverser une couche d'acide sulfurique affaibli et chauffé à une température de 50° environ.

L'ammoniaque est absorbé par l'acide sulfurique et l'acide cyanhydrique seul se dégage hors du flacon, pour se rendre dans un vase entouré d'un mélange frigorifique, après avoir été desséché par du chlorure de calcium. L'acide, ainsi obtenu, présente toute la pureté de l'acide obtenu par la décomposition du cyanure de mercure au moyen de l'acide chlorhydrique.

J'ai encore mis à profit cette même réaction du charbon sur l'ammoniaque, pour préparer du ferrocyanure de potassium. Seulement, la vapeur de cyanhydrate d'ammoniaque, au lieu d'être dirigée dans l'acide sulfurique affaibli, est dirigée dans une dissolution de potasse caustique tenant en suspension du protoxyde hydraté de fer.

A peine le dégagement a-t-il duré quelques instants, que l'on voit se former de belles tables rectangulaires de couleur jaune, consistant en ferrocyanure de potassium. — L'ammoniaque éliminé par la potasse peut également être utilisé.

Si nous examinons les réactions qui font l'objet de cette note, sous le point de vue des applications industrielles, il n'est pas de doute quelles méritent de fixer l'attention, non qu'elles soient immédiatement applicables, mais parce qu'elles peuvent amener quelques modifications dans le travail de préparation des ferrocyanures alcalins, ou du moins parce qu'elles peuvent servir à expliquer les phénomènes si compliqués qui donnent naissance aux cyanures, et diminuer ainsi l'incertitude des résultats que présente leur fabrication.

DE L'INCRUSTATION DES CHAUDIÈRES A VAPEUR.

PROCÉDÉ NOUVEAU POUR EMPÊCHER L'ADHÉRENCE DES DÉPÔTS
CALCAIRES.

1840.

(Société des Sciences de Lille, XVIII. 565).

Le problème à la solution duquel je consacre ces lignes est d'un haut intérêt pour l'industrie manufacturière ; c'est un problème dont la solution peut exercer une influence considérable sur la propagation de l'emploi des moteurs à vapeur.

Les croûtes qui s'attachent aux parois intérieures des chaudières présentent des inconvénients de plus d'une espèce ; en empêchant le contact immédiat du liquide avec le métal, elles portent obstacle à une bonne utilisation de la chaleur du foyer et donnent lieu fréquemment à l'altération des chaudières dans les parties les plus rapprochées du foyer, et dont la température peut s'élever au point de permettre la combustion du métal ou du moins la dislocation des joints de la tôle. Elles donnent lieu à un autre inconvénient non moins grave, et celui-là est de nature à appeler, sur les recherches qui tendent à éviter leur formation et leur adhérence, l'attention des philanthropes et des gouvernements eux-mêmes, c'est le danger d'explosion.

Lorsque, par quelque temps de travail, des croûtes assez épaisses se sont formées au fond des chaudières, et que par suite de la rupture

de ces croûtes, déterminée par la plus grande dilatation du métal sur lequel elles adhéraient, le liquide est tout-à-coup mis en contact avec des parties de métal chauffées à une température excessive, il se forme subitement une masse de vapeur telle, qu'elle agit sur la chaudière comme le ferait un violent coup de marteau, et peut en déterminer l'explosion, malgré l'existence des appareils de sûreté.

Plusieurs procédés plus ou moins efficaces ont été successivement proposés pour s'opposer à ces incrustations ou en diminuer l'adhérence. Dans ces derniers temps, l'Académie des Sciences, en décernant un prix Monthyon à l'auteur de l'application de l'argile, a donné la mesure de l'intérêt général qui s'attache à cette question. Je crois donc faire une chose utile aux propriétaires d'appareils à vapeur, en publiant quelques observations nouvelles et en indiquant un procédé qui me paraît résoudre, dans la plupart des circonstances, le problème que je me suis proposé.

Jusqu'à lors on avait, en quelque sorte, attendu du hasard l'indication du remède aux inconvénients signalés; j'ai cru que l'on y arriverait plus sûrement en analysant les causes et les circonstances de la formation des croûtes des chaudières à vapeur, et en appelant en aide quelques notions élémentaires de la science.

A l'exception des rares circonstances où l'on peut faire usage, pour l'alimentation des chaudières à vapeur, de l'eau de pluie ou de l'eau provenant de la condensation de la vapeur, la vaporisation de grandes masses d'eau doit nécessairement donner lieu à des dépôts dont la quantité doit varier suivant la nature de l'eau de rivière ou de source qui a été employée. Ces dépôts consistent principalement en carbonate et en sulfate de chaux. Le carbonate de chaux était dissous dans l'eau en faveur d'un peu d'acide carbonique libre qui s'en échappe lentement pendant l'ébullition du liquide, aussi le carbonate se dépose-t-il en présentant des dispositions cristallines, donnant de la consistance aux croûtes. Le sulfate de chaux se dépose également avec lenteur au fur et à mesure que l'eau se vaporise, et sa cristallisation est très-apparente. Je considère la cristallisation de ces produits, comme la cause essentielle de la soli-

dification des croûtes des chaudières, et je tiens pour constant que si l'eau des générateurs pouvait être maintenue continuellement dans un état de grande agitation, l'on s'opposerait à la cristallisation, et, par conséquent, à la formation de tout dépôt dur et adhérent. Ce qui vient confirmer cette opinion, c'est que j'ai observé que les générateurs qui travaillent jour et nuit ne s'incrustent pas si facilement, proportionnellement à la quantité d'eau vaporisée, que ceux qui chôment la nuit.

Les procédés employés jusqu'ici pour s'opposer à la formation des croûtes agissent mécaniquement; les uns, tels que ceux fondés sur l'emploi de la pomme de terre et en général des matières amilacées, gommeuses ou sucrées, en donnant une certaine viscosité au liquide, portent un léger obstacle à la cristallisation des sels calcaires. L'interposition de l'argile entre les molécules cristallines peut aussi en diminuer l'adhérence et la consistance, mais les résultats de ces applications diverses sont incomplets, et l'emploi de l'argile présente en outre l'inconvénient d'augmenter encore les résidus solides que laisse la vaporisation; cette argile est souvent entraînée, lors des projections d'eau, dans les conduits de vapeur, et peut empêcher le jeu des robinets. L'un des procédés où l'action mécanique est le mieux utilisée est celui qui consiste à introduire dans les chaudières des cassons de verre, des découpures de tôle ou autres corps pesants et anguleux, dont le frottement contre les parois des chaudières empêche l'adhérence des dépôts partout où ces corps peuvent exercer ce frottement (1).

(1) Un brevet d'invention a été pris récemment par MM. Néron et Kurtz pour l'emploi des matières colorantes dans le but de prévenir l'incrustation des chaudières à vapeur. D'après différents rapports qui ont été faits sur cette application il paraît qu'elle donne des résultats satisfaisants. Ces résultats ne peuvent être dus qu'à la formation de laques de chaux qui, n'affectant aucune cristallisation, ne donnent lieu à aucune adhérence. Si mon explication est vraie, des résultats tout aussi complets seront obtenus par l'emploi des écorces d'arbres qui contiennent du tannin ou de toute autre matière, formant des combinaisons insolubles avec les sels de chaux au moment de leur solidification.

Voici toutefois ce qu'on lit dans le compte-rendu de la séance générale du 23 décembre 1840 de la Société industrielle de Mulhouse (*Moniteur industriel*, 7 janvier

Persuadé que le but proposé ne sera complètement atteint qu'en rendant toute cristallisation impossible, j'ai cherché le remède aux inconvénients signalés dans un autre ordre d'idées. J'ai abandonné les moyens mécaniques de s'opposer à la cristallisation des sels calcaires, et j'ai eu recours à leur décomposition ou à leur précipitation confuse, dès l'entrée des eaux d'alimentation dans les chaudières.

Je me suis servi à cet effet des carbonates alcalins que j'introduis dans les chaudières en quantité suffisante pour convertir le sulfate de chaux des eaux en carbonate, et pour enlever au carbonate de chaux dissous par un excès d'acide carbonique, l'acide qui lui sert de dissolvant.

Lorsque les eaux contiennent du sulfate de chaux, la quantité de carbonate alcalin nécessaire est proportionnelle à la quantité de sel séléniteux que contient l'eau et à la masse d'eau qu'il s'agit de vaporiser; et pour les eaux très-chargées de cette matière saline, la quantité de sel alcalin nécessaire devient assez considérable, mais par contre les dangers d'incrustation, si l'on n'a pas recours à un moyen de préservation, se produisent à un plus haut degré et plus fréquemment. Et en supposant même que tout le sulfate de chaux ne fût pas décomposé, la craie formée agirait d'une manière efficace par une action mécanique analogue à celle qu'exerce l'argile.

La seule circonstance où l'application du sel alcalin de potasse ou de soude deviendrait onéreuse, c'est celle où l'eau, en outre du

1844) : « M. John-H. Smith, de Londres, croit devoir donner avis à la Société que le procédé de MM. Néron et Kurtz pour prévenir l'incrustation des chaudières à vapeur était connu et pratiqué en Angleterre bien longtemps avant que ces messieurs se fussent fait patenter pour cet objet; mais qu'on a dû y renoncer après en avoir reconnu les inconvénients. Il résulte des renseignements fournis par M. Smith qu'un autre procédé est employé avec plus de succès. Ce procédé consiste à couvrir presque en entier la partie inférieure des bouilleurs qui se trouve exposée à l'action immédiate du feu de rognures de fer-blanc, de tôle ou de zinc, que l'on découpe par fragments anguleux. Ces rognures ainsi déposées jouent avec facilité et se trouvent sans cesse en mouvement par l'ébullition de l'eau; de cette manière elles préservent complètement la chaudière de toute incrustation. »

sulfate de chaux, contiendrait une grande quantité de chlorure de calcium ou de magnésium, dont la décomposition s'effectuerait également et augmenterait la quantité du dépôt terreux.

La condition la plus favorable à l'emploi des carbonates alcalins, est celle où l'eau est plus particulièrement chargée de carbonate de chaux ou de carbonate de fer dissous par un excès d'acide carbonique, et c'est heureusement celle qui se présente le plus fréquemment dans l'alimentation des chaudières à vapeur. Dans ces cas une réaction chimique assez remarquable se produit et permet la précipitation d'une grande quantité de carbonate de chaux non cristallin et par conséquent non adhérent, avec une très-petite quantité de carbonate alcalin. En introduisant dans un générateur un peu de carbonate de potasse ou de soude, le carbonate de chaux est précipité aussitôt et le carbonate de potasse ou de soude passe à l'état de sesqui-carbonate puis de bi-carbonate. Mais, sous l'influence de la chaleur, ce dernier sel se décompose et se trouve ramené à l'état de sesqui-carbonate. Aussitôt que, pendant le travail de la chaudière, de nouvelle eau d'alimentation y est injectée, cette eau laisse précipiter confusément son carbonate de chaux; l'excès d'acide carbonique se trouvant saisi par le sesqui-carbonate alcalin qui, devenu bi-carbonate, le laisse à son tour échapper lentement pendant l'ébullition du liquide pour agir par précipitation sur une nouvelle quantité de carbonate de chaux dissous, en faveur de l'acide carbonique. C'est ainsi que je crois pouvoir rendre compte de la propriété que possède le carbonate de potasse ou de soude de déterminer la précipitation confuse d'une très-grande quantité de carbonate de chaux. Par une expérience de plus d'un an, j'ai reconnu dans mes usines la grande efficacité de ce procédé, et mes résultats ont été confirmés par des essais faits par M. Hallette, à Arras.

Le carbonate de chaux tel qu'il s'extrait des chaudières après un mois ou six semaines de travail, est à l'état d'une division extrême; aucune adhérence ne se remarque; celle des anciennes croûtes de chaudières est même détruite. Pour obtenir ces résultats avec une eau chargée de beaucoup de carbonate de chaux, je fais usage de

400 à 450 grammes de sel de soude à 80° alcalimétriques par force de cheval et par mois de travail, Cette quantité devrait être plus considérable s'il s'agissait de déterminer la décomposition du sulfate de chaux, mais dans ces derniers cas encore, mon procédé me paraît utilement applicable.

Pour l'eau de mer, où il se forme des dépôts séléniteux avant la cristallisation du sel marin, il me paraît préférable d'avoir recours aux moyens mécaniques; si l'on voulait opérer par décomposition, comme cette eau contient une plus grande quantité de chlorures calcaires et magnésiens que de sulfate de chaux et de sulfate de soude, il serait préférable d'introduire dans les chaudières du chlorure de barium que de faire usage de carbonates alcalins. Ce chlorure pourrait être fabriqué assez économiquement s'il trouvait un emploi de quelque importance. Je n'ai, toutefois, aucun résultat d'expérience à présenter à l'appui de cette dernière application, dont la question d'économie peut en grande partie décider du mérite.

CRISTAUX DE SULFATE DE PLOMB ARTIFICIEL

OBTENUS DANS LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

1840.

(Annales de Chimie et de Physique, I, 496).

Le sulfate de plomb forme une espèce minérale à laquelle on a donné le nom d'Anglesite, d'Anglesea où on l'a trouvé en premier lieu. Selon M. Beudant (1), ces cristaux présentent des octaèdres à base rectangle plus ou moins modifiés, qui peuvent être dérivés d'un prisme droit rhomboïdal de $103^{\circ} 42'$ et $76^{\circ} 18'$, ou bien, en retournant les cristaux, d'un prisme droit rhomboïdal de $101^{\circ} 42'$ et $78^{\circ} 48'$. Sa pesanteur spécifique est 6,23 à 6,31, c'est une matière accidentelle des gites de sulfure de plomb et des minerais de cuivre.

Le sulfate de plomb artificiel n'a été obtenu jusqu'ici qu'à l'état d'une poudre blanche sans apparence cristalline, soit que ce produit eût été préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le plomb ou son oxide, soit que sa formation eût eu lieu par la décomposition d'un sel de plomb dissous dans l'eau, au moyen de l'acide sulfurique ou d'un sulfate soluble.

J'ai eu occasion d'observer dans ces derniers temps la formation artificielle du sulfate de plomb cristallisé. Voici dans quelles circonstances :

Dans le but d'obtenir une condensation plus complète de l'acide

(1) Beudant, *Traité de minéralogie*, vol. II, p. 459.

sulfurique formé dans les chambres de plomb, j'ai fait circuler au sortir des chambres dans de grandes caisses en plomb, les vapeurs formées d'un mélange d'acide sulfurique, d'acide hyponitrique et d'eau. Par suite de la condensation préalable de la plus grande partie de l'acide sulfurique, l'acide hyponitrique dominait dans ce mélange et devait par conséquent, en présence de la vapeur d'eau, donner naissance à une grande quantité d'acide nitrique. C'est sous l'influence de ces vapeurs corrosives, que le plomb des caisses de condensation s'est recouvert par un contact de quelques jours seulement, d'une couche assez épaisse de sulfate de plomb parfaitement cristallisé en aiguilles et paillettes d'un aspect soyeux analogue à celui des cristaux de chlorure de plomb.

La forme de ces cristaux est assez difficile à constater ; elle paraît se rapprocher de celle du sulfate naturel ; on y remarque des prismes terminés par des pyramides et des tables rhomboïdales superposées en retraite les unes des autres ; le sel est anhydre et il constitue un sulfate neutre parfaitement pur sans qu'il soit retenu aucun élément nitreux. Sa pesanteur spécifique est de 6,064 à 6,086. La formation du sulfate de plomb cristallisé sous l'influence des vapeurs nitreuses des chambres de plomb presque entièrement dépouillées d'acide sulfurique, est si prompte et si abondante que j'ai dû renoncer à utiliser ce complément de moyens de condensation et y suppléer par une autre voie.

La conséquence pratique des faits observés, c'est que la conservation des chambres de plomb dans la fabrication de l'acide sulfurique, ne peut avoir lieu qu'autant qu'en présence des vapeurs nitreuses il se trouve toujours un assez grand excès d'acide sulfurique (1).

(1) M. Delezenne, qui a examiné ces cristaux au microscope polarisant, a constaté qu'ils n'étaient pas bi-refringents, et que, par conséquent, ils pouvaient dériver d'un octaèdre régulier.

SUR DIVERSES COMBINAISONS NITREUSES.

1841.

(Annales de Chimie et de Physique, t. II, p. 116).

Dans sa séance du 6 mai 1839, j'ai eu l'honneur de signaler à l'Académie des Sciences, l'existence d'un grand nombre de combinaisons que j'étais parvenu à obtenir en mettant en contact les oxydes et acides du nitrogène avec les acides anhydres, et en particulier l'acide sulfurique et les chlorides métalliques. En poursuivant ces recherches, je suis parvenu à étendre le cadre de ces composés remarquables, en formant des combinaisons analogues avec le fluorure de bore et le fluorure de silicium.

Ces composés divers sont tellement nombreux, et les recherches analytiques auxquelles il est nécessaire de se livrer pour compléter leur étude, sont tellement longues et hérissées de difficultés, qu'il m'est impossible encore de présenter à l'Académie un travail complet sur ce sujet.

Toutefois, comme depuis ma première communication plusieurs chimistes se sont occupés de questions qui y ont rapport; que M. Henri Rose a publié une analyse du composé de deutoxyde d'azote avec l'acide sulfurique anhydre, composé qu'il a obtenu de son côté; que M. de La Prevostaye a étudié l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hyponitrique, je crois nécessaire d'indiquer sommairement les résultats auxquels je suis parvenu jusqu'à ce jour.

L'acide sulfurique anhydre entre directement en combinaison avec le deutoxyde d'azote, les acides nitreux, hyponitrique et nitrique, $N^2 O^5 + H^2 O$.

Je ne suis pas parvenu à obtenir la combinaison de l'acide nitrique anhydre avec l'acide sulfurique anhydre.

Mais l'affinité de l'acide sulfurique anhydre pour l'acide nitrique avec un atome d'eau est si grande, qu'en plaçant l'acide nitrique dans un flacon entouré d'un mélange réfrigérant, et y dirigeant de la vapeur d'acide sulfurique, les vapeurs d'acide nitrique sont absorbées jusque dans la cornue où se trouve l'acide sulfurique, et le col de cette cornue se trouve tapissé de cristaux blancs.

Les divers composés anhydres paraissent donner des composés hydratés correspondants.

La combinaison de $S O^3$ et de $N^2 O^5 + H^2 O$, soumise à la distillation, a donné d'abord $N^2 O^4$ et beaucoup d'oxygène; en poursuivant cette distillation, il passe une matière qui se solidifie et forme des cristaux blancs dans le col de la cornue, et tout dégagement d'acide hyponitrique et d'oxygène cesse.

Le liquide dans la cornue est d'un jaune foncé, et se décolore par le refroidissement; en contact avec l'eau, il donne lieu à un dégagement violent de deutoxyde d'azote; ce n'est plus que du sulfate de deutoxyde d'azote. La réaction parait s'expliquer par la décomposition à une température élevée du composé nitrique en un composé de deutoxyde d'azote beaucoup plus stable: de là dégagement d'oxygène.

Le fluorure de bore et le fluorure de silicium en contact avec le deutoxyde d'azote, l'acide nitreux, l'acide hyponitrique et l'acide nitrique, donnent lieu à des composés correspondants. Le fluorure de bore surtout a une grande affinité pour les composés nitreux. Aucun de ces composés ne forme de combinaison avec le protoxyde d'azote.

Le fluorure de bore et le fluorure de silicium sont absorbés en grande quantité par l'acide nitrique concentré; en dissolution ils répandent à l'air des fumées blanches: l'action de l'eau déplace

de l'acide borique de la dissolution de fluorure de bore ; l'action de l'eau ne donne pas lieu à une séparation de silice, en opérant avec la dissolution de fluorure de silicium.

En saturant cette deuxième dissolution par des alcalis, la silice n'est pas précipitée, et le fluorure de silicium paraît entrer dans la composition de la matière saline obtenue. Le composé de fluorure de bore et de deutoxyde d'azote paraît le plus stable ; car, en chauffant les composés d'acide nitreux, il se dégage de l'oxygène. Le perchlore d'étain donne, avec le deutoxyde d'azote, un produit cristallin qui distille avec facilité et se décompose par l'eau. Des produits analogues sont obtenus par le chlorure d'étain et les acides nitreux, hyponitrique et nitrique ; mais la réaction du perchlore d'étain sur ces acides donne lieu, en même temps, à un dégagement abondant de chlore et d'acide hyponitrique ; ces combinaisons soumises à la distillation, laissent un résidu d'oxyde d'étain.

Les composés nitreux les plus oxygénés paraissent être, par la chaleur, ramenés à l'état de la combinaison des chlorures avec le deutoxyde d'azote, qui présente le plus de stabilité d'entre les composés en question.

DES APPLICATIONS DU VIDE

AUX TRAVAUX INDUSTRIELS.

1844.

(Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XVIII, 1046).

Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en 1839, j'ai examiné l'influence qu'exerce la pression de l'air sur la formation de l'éther. J'ai constaté que, lorsque l'on soumet à l'action de la chaleur dans le vide, de l'acide sulfurique et de l'alcool mélangés dans des proportions qui, dans les conditions ordinaires de pression, donnent une grande quantité d'éther, le liquide entre en ébullition à 86 degrés et donne de l'alcool; qu'à 104 degrés il distille de l'huile douce et de l'eau; qu'enfin, si l'on élève davantage la température, on obtient les produits ordinaires de la décomposition de l'alcool par un grand excès d'acide sulfurique, sans une trace d'éther.

» J'ai ajouté ainsi un fait de plus à cette démonstration, que l'éther, pour se produire par l'action de la chaleur sur un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, exige une température qui approche de 140 degrés.

» Dans les expériences que je viens de rappeler, l'alcool dont la volatilisation était facilitée par une diminution de pression, s'est échappé avant que la température nécessaire à la formation de l'éther ait pu être atteinte. Quant à la production de l'huile douce de vin qui a distillé à 104 degrés, cette production peut avoir lieu à des températures plus basses encore, car je suis parvenu à trans-

former de l'alcool en ce produit à la température ordinaire (45 degrés environ) par l'action lente du fluorure de bore.

» Il est vrai que, dans ce dernier cas, le temps a pu suppléer à l'élévation de température.

» Il m'a paru très-intéressant pour la science et pour l'industrie d'étudier, avec quelque soin, l'influence que le vide peut exercer sur les réactions chimiques, et d'amener à une solution les questions suivantes qui, à ma connaissance, n'ont pas encore été l'objet d'un examen spécial :

» 1^o En opérant dans le vide, l'action de la chaleur ne peut-elle pas, dans un grand nombre de circonstances, permettre de distinguer le degré de stabilité des combinaisons chimiques, et reconnaître celles qui peuvent être considérées comme de simples mélanges ?

» 2^o Le vide peut-il amener quelque perturbation dans les époques auxquelles les décompositions chimiques se produisent ?

» 3^o En soumettant à une faible pression certaines substances qui, par l'action de la chaleur, donnent lieu au développement de quelques corps nouveaux, tels que les acides pyrogénés, ne peut-on pas mieux isoler ces corps qu'en opérant à la pression habituelle ?

» 4^o Par le vide, l'époque de l'ébullition des différents corps que la distillation nous donne le moyen de séparer, se trouve modifiée, lorsque ces corps sont isolés. Cette circonstance a-t-elle de l'influence sur le rapport dans lequel ces corps passent à la distillation, alors qu'on opère à diverses pressions ?

» Les faits que j'ai constatés, en étudiant l'éthérification, démontrent que deux corps mélangés ou faiblement associés, lorsqu'ils sont susceptibles de réagir l'un sur l'autre, peuvent donner par la chaleur des résultats différents, suivant que l'on opère sous la pression de l'air ou dans le vide. Dans l'exemple cité, l'un des corps s'est volatilisé dans le vide avant que la température ait pu s'élever au degré nécessaire pour déterminer sa décomposition par l'autre corps.

» J'ai lieu de penser que le vide pourra devenir quelquefois, dans les recherches expérimentales, un auxiliaire précieux, un véritable moyen d'analyse. Jusqu'ici, la diminution de la pression d'air m'a paru apporter bien peu de changements dans les époques auxquelles les décompositions chimiques ont lieu, ainsi l'acide sulfurique concentré décompose le bioxalate de potasse à une température sensiblement égale, dans le vide comme sous la pression de l'air; j'ai observé des résultats analogues pour la décomposition par la chaleur, du nitrate d'ammoniaque, de l'acétate de cuivre, etc.

» On ne saurait cependant se prononcer avec trop de circonspection sur cette uniformité d'action, en présence des observations assez nombreuses de perturbations, que de fortes pressions peuvent apporter dans les époques habituelles des réactions chimiques..

» Quant à la séparation des corps pyrogénés, au fur et à mesure de leur formation et avant que les matières qui leur donnent naissance aient subi une altération plus profonde, personne ne saurait contester l'utilité de l'emploi du vide; c'est de toutes les questions celle dont la solution me paraît devoir être la plus favorable; elle est écrite, en quelque sorte, dans l'énoncé même de la proposition.

» La question de la distillation à haute et à basse pression aurait un intérêt industriel puissant, si l'on venait à constater que, sur des mélanges soumis à la distillation, le corps le plus volatil s'isole plus complètement dans le vide que sous la pression atmosphérique.

» Ces circonstances ne paraissent pas se présenter pour l'alcool et l'eau en s'arrêtant aux limites de la pression atmosphérique; cela résulte du moins des expériences suivantes :

» I. 372 grammes d'alcool à 25 degrés centésimaux, à 15 degrés de température, ont été soumis à la distillation sous la pression de 0^m,76 de mercure; en 30 minutes; ils se sont trouvés réduits à 279 grammes, qui n'avaient plus que 7 degrés alcoométriques; la température, au maximum, a été de 95 degrés.

» La même quantité d'alcool à 25 degrés, distillée sous la pression de 10 à 12 centimètres de mercure, avec une élévation de la

empérature maximum de 58 degrés, a laissé, après une réduction du poids primitif de 93 grammes, un liquide qui marquait également 7 degrés. La distillation a duré 55 minutes.

» II. 363^{gr.}, 20 d'alcool à 50 degrés centésimaux, à 45 degrés de température, par une perte de 98 grammes faite en une heure sous la pression de 76 centimètres de mercure, la température maximum s'étant élevé à 90 degrés, ont laissé un résidu marquant 35 degrés à l'alcoomètre.

» La même quantité d'alcool à 50 degrés, distillée sous la pression de 40 à 42 centimètres de mercure, après le départ de 94^{gr.}, 20 de matière, a donné un résidu marquant 36 degrés. La température maximum a été de 50 degrés, et la durée de l'opération, une heure.

» III. 272 grammes d'alcool à 80 degrés centésimaux, soumis à la distillation sous la pression de 76 centimètres de mercure, après avoir laissé échapper en vapeur 444 grammes de matière, ont donné un liquide qui avait conservé une densité de 74 degrés à l'alcoomètre. L'opération a été faite en 50 minutes, et la température maximum a été de 82 degrés.

» La même quantité d'alcool à 80 degrés, après avoir perdu, par distillation, 444 grammes en élevant la température à 48 degrés au maximum, la pression étant de 40 à 42 centimètres de mercure, a donné également 74 degrés à l'alcoomètre. L'opération n'a duré que 35 minutes.

» On voit qu'en variant même un peu la durée des opérations dans le premier et dans le dernier essai, les résultats, quant à la densité du liquide restant, ont été les mêmes sous une faible pression comme à la pression ordinaire.

» Faut-il conclure de ces quelques expériences, que les résultats pour la distillation de tous les liquides seront les mêmes? Certes, non; car bien que j'aie remarqué que le rapprochement de l'époque de l'ébullition des divers liquides à la faveur des basses pressions ne diffère pas considérablement, il faut considérer que cette différence est à peu près nulle pour l'alcool et l'eau.

» Il y a d'ailleurs, dans la distillation des liquides alcooliques, d'autres considérations qui réclament un examen plus approfondi de la question; il s'agit de savoir comment se présente, à la distillation dans le vide, la question des huiles produites par la fermentation; enfin il y aura, dans la pratique, à tenir compte aussi de la rapidité avec laquelle les distillations dans le vide peuvent s'effectuer.

» L'industrie trouvera, sans nul doute, dans le vide, un moyen efficace d'obtenir, dans un grand état de pureté, les huiles essentielles des résines et des goudrons.

» Il est une opération industrielle où la diminution de la pression de l'air m'a paru pouvoir être appliquée avec succès; c'est la concentration de l'acide sulfurique.

» Le plus haut degré de l'aréomètre auquel il soit possible, à la pression habituelle, de concentrer l'acide sulfurique dans des chaudières de plomb, est de 62 à 63 degrés Baumé. Le plus souvent on s'arrête à 60 ou 61 degrés; toutefois, en opérant avec quelques ménagements, les chaudières ne sont pas sensiblement attaquées, même en poussant la distillation au-delà de 62 degrés.

» En chauffant l'acide sulfurique sous une faible pression, on rapproche son point d'ébullition suffisamment, pour que la concentration puisse être complétée dans des vases de plomb.

» L'ébullition de l'acide à 66 degrés peut avoir lieu de 490 à 495 degrés, sous une pression de 3 à 4 centimètres de mercure; à 40 centimètres de pression, la température s'élève à 245 degrés (1).

» Quoique la température à laquelle le plomb est attaqué par l'acide sulfurique soit assez rapprochée du point d'ébullition de cet acide dans le vide, la concentration de l'acide jusqu'à 66 degrés pourra s'exécuter en fabrique dans des chaudières de plomb et n'exposera pas plus les vases à être corrodés ou fondus, que l'opé-

(1) Pour la constatation des diverses températures dont il est question dans cette note, toutes les observations ont été faites en chauffant très-lentement, dans des bains de sable, le thermomètre plongé dans les liquides jusqu'au 0 degré de l'échelle, la température de l'air extérieur étant de 45 degrés.

ration telle qu'elle se pratique actuellement en arrêtant la concentration à 62 degrés de l'aréomètre.

» En faisant concentrer à faible pression, de l'acide jusqu'à 66 degrés, dans des ballons de verre contenant des lames de plomb, la concentration se produit avec facilité sans que le plomb soit sensiblement attaqué.

» Il reste à examiner les questions de l'exécution en grand, des diverses applications du vide dont je viens de faire mention.

» Pour la distillation des alcools, des essences, etc., aucune altération n'étant exercée sur les vases de cuivre, l'on pourra puiser dans l'industrie sucrière les appareils nécessaires pour produire la vaporisation et la raréfaction de l'air, et dans les procédés actuels de distillation, les moyens de condensation.

» Pour la concentration de l'acide sulfurique, les difficultés sont plus sérieuses; toutefois l'industrie a déjà résolu des problèmes plus difficiles. En effet, pour la construction des chaudières n'avons-nous pas le moyen de revêtir les vases de cuivre d'une couche épaisse de plomb, et d'établir promptement par les mêmes procédés de soudure, des fermetures hermétiques? Comme moyen d'aspiration, n'avons-nous pas le jet de vapeur qui pourrait directement se décharger dans les chambres de plomb et entraîner les vapeurs et les gaz dus à l'ébullition de l'acide?

» Il est à craindre toutefois que le jet de vapeur ne puisse pas suffire comme moyen de raréfaction, et qu'il faille avoir recours à des moyens plus efficaces et plus dispendieux. Une grande difficulté s'est rencontrée dans l'emploi d'un appareil d'essai en plomb que j'ai fait construire récemment: c'est le maintien de la température à la limite convenable pour ne pas exposer le plomb à être attaqué et l'acide à être chargé de sulfate de plomb.

» En consignait ces premières et bien incomplètes observations, je prie l'Académie de vouloir bien constater que je ne fais qu'énoncer des espérances dans l'intérêt des progrès industriels, et que je sais faire la part des difficultés que rencontre souvent, tant sous le rapport de l'exécution que sous celui de l'économie, l'application,

aux travaux de nos manufactures, de résultats de laboratoire d'ailleurs bien observés.

» J'ai cru utile cependant d'appeler l'attention des industriels sur une application plus générale du vide, persuadé que si cette application s'est arrêtée jusqu'ici à la fabrication du sucre, c'est que les avantages qu'elle peut procurer à d'autres industries, n'ont pas été suffisamment appréciés. »

RELATION
ENTRE
LA NITRIFICATION ET LA FERTILISATION DES TERRES.

FORMATIONS NOUVELLES D'ACIDE NITRIQUE ET D'AMMONIAQUE.

1846.

(Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XXIII, 1039).

Dans les divers mémoires que j'ai publiés sur les résultats de l'emploi isolé ou simultané des produits azotés et des matières salines minérales dans la fertilisation des terres, j'ai présenté avec une grande réserve, peut-être même avec timidité, des déductions en forme de conclusions. Cette réserve était commandée, non-seulement par la gravité et la difficulté des questions soulevées, mais encore par l'autorité d'opinions émises par les hommes les plus éminents de la science. Il faut dire cependant que ce qui m'a quelquefois encouragé dans l'expression de ma pensée personnelle, c'est que des opinions extrêmes ont été énoncées; c'est que dans toutes les directions, des idées même absolues ont été émises, et que d'ailleurs, dans la voie expérimentale où je m'étais placé, l'autorité du fait était à côté de ma conclusion, toujours prête à la contrôler.

Peut-être, en cherchant aujourd'hui à entrer dans quelques con-

sidérations générales et à étendre mes déductions, rencontrerai-je plus d'écueils, et cependant je ne m'arrêterai pas à ce danger tout personnel, dans l'espoir de faire faire un pas à l'une des principales branches de la physiologie végétale et de jeter quelque lumière sur nos pratiques agricoles.

Une première question m'a préoccupé :

Dans quel état l'azote des engrais est-il assimilé par les plantes ?

Pour que l'azote puisse être assimilé, il faut qu'il soit présenté aux plantes dans des conditions convenables de solubilité et d'alcalinité. Toute végétation est languissante par la sécheresse, nonobstant la présence de l'engrais ; toute végétation est languissante sous l'influence d'un terrain acide, fût-il chargé de principes azotés solubles.

Je pense que lorsqu'il y a fertilisation des terres par des matières organiques azotées neutres, telles que la gélatine, l'albumine, la fibrine, etc., l'action fertilisante de ces matières commence dès que, par leur décomposition, il y a développement de carbonate d'ammoniaque. J'ai appliqué le même raisonnement aux nitrates ; j'ai admis que l'acide nitrique, pour agir efficacement, devait, par l'action désoxygénante de la fermentation putride, être amené à l'état d'ammoniaque. Le but principal de ce travail a été d'arriver à la démonstration de cette dernière proposition.

Mes expériences agronomiques ayant prouvé, d'une manière irrécusable que les nitrates agissent sur la végétation de la même manière que les sels ammoniacaux, il m'importe d'établir que cette similitude d'action était presque commandée par les circonstances dans lesquelles l'action des nitrates se présente, lorsque ces sels sont employés comme engrais.

L'on sait qu'un grand nombre de plantes, telles la bourrache, le cochlearia, l'héliotrope, le tabac, etc., renferment dans leur sève des quantités considérables de salpêtre qu'on ne rencontre jamais

dans d'autres espèces végétales venues sur le même terrain et dans le voisinage des premières (4).

La présence constante et permanente du nitre dans ces plantes, a pu faire penser que l'azote de l'acide nitrique n'était pas employé par l'organisation végétale, pour la formation des principes azotés.

Je ne saurais partager, d'une manière absolue, cette opinion; je crois que les principes composants de la sève subissent, dans l'organisation végétale, des modifications tout aussi profondes que celle de la décomposition de l'acide nitrique.

Dans tous les cas, il faut admettre que les nitrates sont particulièrement utiles aux plantes citées plus haut, précisément parce qu'ils se rencontrent toujours dans leur sève; on devra l'admettre au même titre qu'on admet l'opinion que les phosphates sont utiles aux céréales, la potasse aux vignes, etc.

Toutefois, l'analyse de la sève des plantes ayant fait connaître qu'il y existe généralement des sels ammoniacaux, je suis conduit à conclure, par les motifs invoqués plus haut, que lorsque les nitrates interviennent dans la fertilisation des terres, l'acide nitrique, avant d'être absorbé par la plante, est transformé le plus souvent en ammoniaque dans le sol même. Il suffit donc, dans ma pensée, pour justifier la haute utilité des nitrates pour la généralité des cultures, que ces sels soient placés sous l'influence désoxydante de la fermentation putride. Si je parviens à démontrer que cette transformation a lieu, j'ai l'espoir que l'illustre chimiste de Giessen reconnaîtra avec moi, que les nitrates exercent par eux-mêmes ou l'ammoniaque que donne leur propre décomposition, une influence salutaire sur la végétation.

Dans un travail sur la nitrification que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en 1838, j'ai fait connaître avec quelle facilité, par le secours de l'éponge platine, l'acide nitrique pouvait être transformé en ammoniaque au contact de l'hydrogène ou des corps désoxygénants. Mes essais s'étaient bornés alors à faire réagir les corps les uns sur les autres à l'état de gaz ou de vapeur.

(4) Liebig, *Chimie appliquée à l'agriculture*, p. 326.

Des réactions analogues peuvent avoir lieu en faisant réagir les mêmes corps à l'état liquide ou de gaz naissants. Quelques faits viennent déjà à l'appui de l'opinion que lorsque l'azote de l'acide nitrique est en contact avec de l'hydrogène naissant, cet azote se convertit en ammoniacque.

L'on connaissait la production de l'ammoniacque par l'action de l'acide nitrique faible sur l'étain, lorsque, dans un travail publié en 1838 (1), j'ai démontré que cette production d'ammoniacque n'était pas un fait isolé, mais qu'elle était le résultat de l'action de l'acide nitrique faible sur tous les métaux susceptibles de décomposer l'eau.

Je signalerai encore comme source de production d'ammoniacque, aux dépens de l'azote des composés nitreux, l'action de l'acide nitreux sur le sulfate de protoxyde de fer, enfin la formation d'un sulfate basique de fer et d'ammoniacque obtenu par M. Berzélius.

Les expériences suivantes ont eu pour but de compléter mes recherches de 1838, en rapportant à une loi générale, des réactions qui n'avaient été constatées jusqu'alors que dans des circonstances exceptionnelles. C'est aussi dans les résultats de ces nouveaux essais que j'ai cherché un appui à mon opinion sur le rôle que jouent les nitrates dans la fertilisation des terres.

TRANSFORMATIONS DE L'ACIDE NITRIQUE EN AMMONIAQUE.

a. — Si l'on jette quelques fragments de salpêtre dans de l'acide sulfurique étendu de 5 à 6 parties d'eau en contact avec du zinc, au moment où il se dégage de l'hydrogène, l'on ralentit ou l'on arrête même tout dégagement de gaz jusqu'à ce que l'acide du nitrate soit transformé en ammoniacque. Si l'acide sulfurique est plus concentré, l'action est plus vive; il y a une grande élévation de température; de l'ammoniacque se forme en grande quantité, mais une partie de l'azote de l'acide nitrique se dégage à l'état de deu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. 67, p. 209.

oxyde d'azote. Tous les nitrates présentent les mêmes résultats ; dans tous les cas , l'on trouve dans le liquide où la réaction s'est opérée une grande quantité de sulfate d'ammoniaque.

Les mêmes réactions ont lieu d'une manière beaucoup plus prompte et énergique lorsqu'au lieu d'acide sulfurique, l'on emploie de l'acide chlorhydrique faible ; l'on peut également remplacer le zinc par le fer ou tout autre métal susceptible de décomposer l'eau à la température ordinaire, sous l'influence d'un acide.

b — Lorsqu'on met des nitrates en contact avec de l'acide sulfurique étendu d'eau et du sulfure de fer, l'acide nitrique du nitrate est transformé en ammoniaque, avec dépôt de soufre avant qu'il ne se dégage de l'acide sulfhydrique.

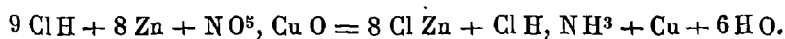
c — Lorsqu'en place d'acide sulfurique faible et de sulfure de fer l'on prend de l'acide chlorhydrique et du sulfure d'antimoine, la même réaction a lieu.

d — De l'ammoniaque se produit aussi en employant un mélange d'acide chlorhydrique et d'alliage d'étain et d'arsenic.

Dans toutes ces réactions, pour un équivalent d'acide nitrique décomposé, il se forme un équivalent d'ammoniaque et cinq équivalents d'eau. Huit équivalents d'hydrogène sont donc absorbés au profit de combinaisons nouvelles. Il est à remarquer que l'action de la désoxygénation n'a lieu, qu'autant que l'acide nitrique du nitrate est en contact immédiat avec les corps qui donnent naissance au dégagement d'hydrogène.

e — Lorsqu'en présence d'un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique l'on place un nitrate dont le métal est précipitable par le zinc, celui de cuivre, par exemple, le zinc est dissous avec une extrême rapidité, la précipitation du métal désoxydé a lieu, et tout l'acide nitrique est transformé en ammoniaque sans aucun dégagement d'hydrogène.

Réaction :



f. — Lorsqu'on ajoute du nitrate de potasse à une dissolution de sulfure d'arsenic dans de la potasse caustique, après quelques jours de contact à une douce température, une partie de l'acide nitrique du nitrate se trouve transformée en ammoniaque.

g. — Lorsqu'on dissout du nitrate de potasse dans une dissolution de sulfure de potassium et qu'on ajoute peu à peu un excès d'acide sulfurique, après quelque temps de contact la potasse caustique ajoutée au liquide, déplace de l'ammoniaque.

h. — Lorsqu'on conserve pendant plusieurs jours à une douce température du protoxyde de fer hydraté ou du protoxyde d'étain hydraté en contact avec une dissolution faible de nitrate de potasse, il se forme également une quantité notable d'ammoniaque aux dépens de l'azote de l'acide nitrique.

i. — En faisant passer un courant de gaz sulfhydrique à travers une dissolution de chlorure d'antimoine mêlée de nitrate de potasse, il y a formation d'ammoniaque.

Toutes ces réactions démontrent surabondamment avec quelle facilité et quelle promptitude l'acide nitrique des nitrates, est transformé en ammoniaque sous l'influence de l'hydrogène naissant, ou de certains corps avides d'oxygène. Si l'on appelle le temps au secours des réactions, de nombreux résultats viendront encore s'ajouter à ceux qui précèdent.

Je ne pense pas qu'après l'énonciation de ces faits il puisse rester de doute dans les esprits, relativement à la décomposition que subissent les nitrates dans le sol sous l'influence désoxygénante de la fermentation putride.

L'on sait d'ailleurs que la fermentation putride, considérée comme agent de désoxydation, peut vaincre les affinités les plus énergiques.

Une action qui transforme dans les eaux stagnantes le sulfate de chaux en sulfure de calcium, qui décompose le peroxyde de fer des argiles, peut certes suffire pour détruire un acide de si peu de stabilité que l'acide nitrique.

Dans la fermentation putride, l'hydrogène intervient sans doute souvent comme agent de désoxydation à l'état de combinaison avec le soufre. L'action de cet agent est d'autant plus puissante qu'elle est continue, en raison de sa solubilité dans l'eau et que, combiné avec des bases, l'acide carbonique de l'air suffit pour le déplacer.

Si mes opinions sont admises sur ce point, si l'agent fertilisant doit se présenter à la plante principalement, sinon exclusivement, à l'état de carbonate d'ammoniaque, de graves inconvénients naissent pour l'agriculture de l'état volatil de ce sel, inconvénients contre lesquels on se garantirait difficilement d'une manière absolue. Sans doute, pour la conservation des engrais, il convient d'éviter l'accumulation du carbonate d'ammoniaque, et par conséquent sa volatilisation, au moyen d'acides et de diverses substances salines, pour transformer ce carbonate en chlorhydrate ou en sulfate; mais en dernière analyse, la végétation devant avoir lieu sous l'influence d'une réaction alcaline, et des carbonates calcaires ou magnésiens se trouvant habituellement dans le sol, les sels ammoniacaux sont toujours, lorsqu'ils sont confiés à la terre, ramenés à l'état de carbonate volatil. Cela étant, la préoccupation des cultivateurs devra être de ne pas accumuler l'engrais en trop grande quantité à la fois, ou de faire entrer dans l'engrais la matière azotée dans des conditions d'une décomposition lente, tout en donnant à la terre la porosité nécessaire pour retenir le principe volatil avec le plus de facilité. On justifie de cette manière l'efficacité des matières charbonneuses et du terreau, qui évitent la déperdition trop rapide des principes ammoniacaux. Ainsi, ameublement de la terre par des labours profonds et par des additions, de sable, de cendre de houille, de marne, de tourbe mêlée de chaux, etc., pour les terrains argileux. Pour les terrains sablonneux trop facilement pénétrables par la chaleur et donnant lieu à une déperdition trop rapide de l'eau, et avec elle des principes ammoniacaux volatils, il pourra devenir utile de faire une addition de terres plastiques.

De ce qui précède, il résulte évidemment que l'air devient le

réceptacle d'une grande partie des principes fertilisants que le cultivateur confie au sol ; principes qui , à la vérité , font retour au sol par la pluie , mais qui échappent à l'intérêt personnel du cultivateur qui les a recueillis à grand prix , pour se répartir sur une grande généralité d'intérêts , non dans une circonscription cantonale , mais , eu égard à la grande mobilité de l'air , sur la généralité du globe , la mer réclamant une large part.

Quelle est l'influence de la nitrification sur la fertilisation des terres ?

Une grave objection peut être faite contre l'opinion qui fait dépendre toute végétation vigoureuse de l'emploi des engrais azotés : c'est que dans certaines contrées douées d'une très-grande fertilité , le sol ne réclame pas , ou presque pas , d'engrais , et donne une succession continue de riches récoltes.

Voici les réflexions que cette opinion m'a suggérées :

L'atmosphère , qui est le réceptacle général de toutes les émanations ammoniacales , doit amener dans tous les pays des conditions de fertilisation . Se peut-il que ces conditions soient suffisantes pour certains pays et insuffisantes pour d'autres ?

M. le comte de Gasparin , dans son excellent *Cours d'Agriculture* , dit que l'air des régions chaudes , où l'évaporation des grandes pluies se fait sur une vaste échelle , doit renfermer de l'ammoniaque en plus grande quantité . C'est peut-être , ajoute-t-il , à cette circonstance qu'est due la fertilité des terres méridionales et l'usage toujours moins fréquent du fumier à mesure qu'on avance vers le midi .

Je pense qu'à cette cause il s'en joint une autre bien importante .

En même temps que j'ai cru devoir admettre que généralement les matières animales et même les nitrates n'agissent comme engrais qu'après avoir subi dans le sol une décomposition qui donne du carbonate d'ammoniaque , j'ai une profonde conviction que la fertilité

du sol dépend aussi d'une réaction inverse à celle qui transforme les nitrates en sels ammoniacaux ; je veux dire de la transformation de ces mêmes sels ammoniacaux en nitrates , transformation qui a lieu dans les parties superficielles des terrains d'une composition chimique et dans des conditions d'humidité et de température convenables.

Il y a donc dans mon opinion à envisager deux actions distinctes ; l'une superficielle, qui, sous l'influence de l'oxygène de l'air, tend à fixer l'élément fertilisant par la nitrification ; l'autre résulte de la réaction que subit ce même sel à une certaine profondeur dans le sol, par la puissance de désoxygénation de la fermentation putride.

S'il a été démontré par Cavendish que l'oxygène de l'air peut directement se combiner avec l'azote, s'il est vrai que dans les contrées tropicales la formation directe de l'acide nitrique peut être expliquée par le nombre et la violence des détonations électriques, je n'en suis pas moins convaincu que la plus grande partie de l'acide nitrique produit dans ces contrées, est le résultat de l'oxydation de l'ammoniaque.

J'ai suffisamment démontré en 1838, à l'occasion de mes essais sur les propriétés de l'éponge de platine, que c'est dans l'oxydation de l'ammoniaque provenant de la décomposition des substances organiques azotées contenues dans le sol et de celui ramené vers le sol par les pluies, que réside l'explication la plus simple et la plus concluante de la formation naturelle de l'acide nitrique.

Cette théorie de la nitrification a été bientôt généralement admise par les chimistes, et si la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique avait besoin d'une nouvelle démonstration, nous trouverions dans les expériences suivantes des éléments de conviction pour les plus incrédules.

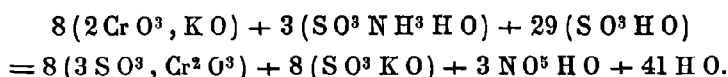
Ainsi que dans mes récentes transformations de l'acide nitrique en ammoniaque, je n'ai plus eu recours à l'action réciproque des gaz ou des vapeurs, mais je me suis rapproché des conditions dans lesquelles les transformations se produisent dans la nature. J'ai

cherché à déterminer l'oxydation des éléments de l'ammoniaque par l'oxygène naissant.

TRANSFORMATIONS DE L'AMMONIAQUE EN ACIDE NITRIQUE.

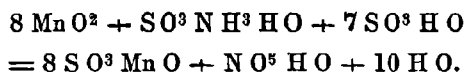
A. — Lorsqu'on chauffe dans une cornue un mélange de bichromate de potasse, d'acide sulfurique concentré et de sulfate d'ammoniaque, l'ammoniaque du sulfate d'ammoniaque se trouve transformé en acide nitrique qui distille. Il ne se dégage beaucoup d'oxygène qu'autant qu'il n'y a pas assez de sulfate d'ammoniaque en présence.

Réaction :



B. — Lorsqu'on chauffe un mélange de bioxyde de manganèse, d'acide sulfurique faible et de sulfate d'ammoniaque, il distille de l'acide nitrique, et de même que dans l'expérience précédente il ne se dégage pas sensiblement d'oxygène tant qu'il reste de l'ammoniaque à transformer.

Réaction :



C. — Lorsqu'on chauffe un mélange de nitrate ou de chlorate de potasse avec du sulfate d'ammoniaque, l'ammoniaque est entièrement transformé en gaz nitreux.

D. — Si l'on fait agir à chaud l'acide sulfurique concentré sur un mélange d'oxyde puce de plomb ou du minium et de sulfate d'ammoniaque, il se dégage de l'acide nitrique, et il se forme du sulfate de protoxyde de plomb.

E. — Lorsque l'on fait réagir l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum mélangé de sulfate d'ammoniaque, il se dégage de l'oxygène et des vapeurs d'acide nitrique. Cette production d'acide nitrique présente toutefois peu de netteté dans cette circonstance, à cause de la grande difficulté que l'on éprouve à chasser tout l'acide nitrique de la baryte. Si l'on chauffe la baryte à une température très-élevée, dans le but de déplacer tous les éléments nitreux, elle se contracte au point que, dans la préparation du bioxyde, l'oxygène n'est plus absorbé.

J'ai aussi essayé de purger la baryte de l'acide nitrique en la soumettant à chaud à l'influence d'un courant d'hydrogène sec, mais cette réaction donne lieu à la formation d'hydrate de baryte qui ne se transforme plus en bioxyde.

L'eau oxygénée ne donnerait pas des résultats plus rassurants, car dans le procédé de préparation de ce corps, il doit rester chargé de l'acide nitrique retenu par la baryte.

F. — Dans mes expériences sur la nitrification publiées en 1838, j'ai dit qu'en faisant passer un courant d'air mêlé de gaz ammoniaque dans un tube de porcelaine chauffé au rouge on obtient un peu d'acide hyponitrique et du deutoxyde d'azote. Ainsi l'oxydation de l'ammoniaque peut être obtenue par la seule influence de la chaleur et à la faveur de l'oxygène de l'air. A bien plus forte raison au contact des corps qui cèdent facilement leur oxygène, tels que certains peroxydes. Cependant, comme on le voit, l'oxyde qui se prête le mieux à fournir une partie de son oxygène dans ces circonstances, le peroxyde de manganèse, ne donne lieu à la formation de l'acide nitrique qu'autant que l'azote est déjà combiné avec un autre corps.

J'ai trouvé en étudiant le jeu de ces réactions, que dans le peroxyde de manganèse on peut trouver un agent précieux pour transporter l'oxygène de l'air sur l'ammoniaque. En effet, après une première réaction produite avec le peroxyde $Mn O^2$, laquelle donne, par la conversion de l'ammoniaque en acide nitrique, du protoxyde $Mn O$, si l'on fait passer de l'air dans le tube où la réaction a eu lieu, le

protoxyde obtenu passe avec une grande rapidité à l'état de deutoxyde $Mn^3 O^4$, lequel peut encore réagir sur l'ammoniaque pour produire de l'acide nitrique. Le même oxyde de manganèse peut ainsi servir indéfiniment comme auxiliaire dans le transport de l'oxygène de l'air sur l'ammoniaque.

Les expériences dont il vient d'être question viennent donc compléter ce que mes expériences de 1838 pouvaient présenter d'incomplet au point de vue de la théorie de la nitrification. Il faut le dire toutefois, l'oxydation de l'ammoniaque n'est déjà plus un doute dans l'esprit de la plupart des chimistes; de nombreux exemples de combustions lentes avaient préparé les esprits à admettre ce mode de formation de l'acide nitrique: la transformation du bois en terreau, de l'alcool en vinaigre, les expériences de M. Chevreul sur l'acide gallique et l'hématite, celles de M. Doebereiner sur l'acide pyrogallique, concernent des phénomènes de combustions lentes. Suivant M. Collard de Martigny l'ammoniaque en contact avec l'air et la chaux hydratée, se convertit directement en acide nitrique. Ces résultats ont-ils lieu d'étonner, lorsque M. Théodore de Saussure a démontré par des expériences fort intéressantes que certains corps tels que l'humus, le terreau, le blé, le coton, la soie, le ligneux, font disparaître un mélange d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions de l'eau (1)?

Et tout récemment l'illustre doyen de la Faculté des Sciences n'a-t-il pas appelé l'attention des chimistes sur une remarquable transformation de l'acide sulfhydrique en acide sulfurique par l'influence de la porosité des tissus de lin ou de coton (2).

Voyons si ces données ne nous conduisent pas à expliquer les différences de fertilité de la terre d'un pays à un autre.

Si la nitrification superficielle du sol est une condition qui tend à fixer les principes azotés au profit de la végétation, il est évident que là où les conditions de la nitrification sont les plus favorables,

(1) *Répertoire de Chimie*, t. 4, p. 408.

(2) *Comptes-rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 26 octobre 1846.

les conditions de la fertilité de la terre sont augmentées, et même qu'elles peuvent être augmentées à tel point que, toute perte d'azote par volatilisation étant évitée, tout l'ammoniaque que fournit l'atmosphère puisse être mis à profit par la végétation. Or, chacun sait avec quelle lenteur la nitrification s'opère dans les contrées septentrionales; chacun sait avec quelle rapidité le nitre se reproduit dans certaines contrées méridionales. Toutefois, il ne faut pas attribuer exclusivement à des conditions de température ces phénomènes de nitrification; cela généraliserait trop les conditions de la fertilité au profit des régions les plus chaudes. Il faut, pour que la nitrification s'opère, qu'il y ait des conditions intermittentes d'humidité et l'existence de certaines substances minérales qui fournissent des bases fixes susceptibles de se combiner avec l'acide nitrique et qui s'approprient cet acide au fur et à mesure que l'ammoniaque passe à l'état de nitrate d'ammoniaque, jusqu'à entière conversion.

Ces circonstances se trouvent sans doute réunies à un haut degré dans les nitrères de Ceylan, dans celles de la Perse, de l'Inde et de la Chine, et dans une partie des provinces méridionales de l'Espagne. Ce sont des conditions que présentent sans doute encore les bancs de craie de la Touraine, de la Saintonge, de la Roche-Guyon (Oise). C'est sans doute à des conditions analogues qu'il faut rapporter la formation des couches de nitrate de soude du Pérou.

Certains terrains présentent exclusivement les conditions de la nitrification et non celles qui conviennent à la végétation, et c'est là que se produisent les nitrères naturelles; mais lorsque, dans les mêmes régions si favorables à la nitrification, il y a porosité du sol, l'absence de trop grandes quantités de sels minéraux, l'humidité et surtout les conditions de décomposition des nitrates pour les ramener à l'état ammoniacal, alors la végétation est active et en quelque sorte continue, sans qu'il soit nécessaire de réparer les pertes en azote, que fait annuellement le sol par les récoltes.

D'après ce qui précède, au nombre des conditions les plus effi-

caces de la nitrification, se place la présence dans le sol d'une certaine quantité de potasse, de soude ou de chaux à l'état de carbonate. J'ai fait voir que tous les calcaires de formation récente contiennent de la potasse; toutefois, la présence du feldspath en désagrégation parait être la source la plus abondante de cet alcali. L'efficacité de l'emploi de la chaux dans les terres humides du Nord provient, en partie, de ce que la chaux élimine de la potasse des argiles et peut-être aussi de ce qu'elle favorise la formation nitrifière.

Si l'on compare maintenant la lenteur de la nitrification dans les provinces septentrionales à la rapidité avec laquelle la formation nitrifière a lieu dans les contrées méridionales, on comprendra combien doivent être plus grandes les dépenses en ammoniacque ou engrais azotés que devra faire le cultivateur dans le Nord, pour obtenir des récoltes abondantes; à quelles pertes il est condamné par la lenteur avec laquelle l'ammoniacque est fixé temporairement à l'état de nitrate, et, par conséquent, par la facilité avec laquelle il s'échappe dans l'air. Il semblerait que, par une disposition providentielle, la nature ait voulu suppléer au défaut de travail auquel le ciel brûlant des contrées méridionales, condamne le cultivateur.

Je ne donnerai pas plus de développement à ces considérations générales déjà fort longues; j'espère avoir suffisamment démontré le mode d'intervention des nitrates dans la végétation et l'intime relation qui existe entre la nitrification et la fertilisation du sol, objet essentiel de ce travail.

J'ai dû attacher d'autant plus d'importance à compléter cette démonstration que, depuis quelques années, convaincu de l'utilité que notre agriculture peut tirer des nitrates, et, en particulier du nitrate de soude, j'ai sollicité, auprès de M. le Directeur-général des Douanes, l'affranchissement de tous droits sur ces nitrates à leur entrée en France. Mon opinion, qui a trouvé de l'écho au sein des Conseils généraux de l'Agriculture et du Commerce, a donné lieu, de la part de ces deux Conseils, à l'émission d'un vœu

qui vient récemment d'être accueilli par le Gouvernement. (Ordonnance du roi, du 26 novembre 1846).

L'Académie attachera, j'espère, quelque intérêt aux résultats des expériences que j'ai faites pour appuyer mes raisonnements; elle reconnaitra peut-être que la facilité avec laquelle je suis parvenu à transformer l'ammoniaque en acide nitrique, tend à placer un jour l'Europe dans des conditions de plus grande indépendance des relations maritimes pour ses approvisionnements de nitrates, et que si les calamités de la guerre nous replaçaient dans les conditions du blocus continental, la France pourrait se passer, pour s'assurer ses munitions de guerre, de l'Inde et du Pérou, car la France possèdera toujours des matières animales et du peroxyde de manganèse. Dans d'autres circonstances et par une réaction inverse, nous trouverons dans les nitrates de l'Inde et du Pérou des sources abondantes d'ammoniaque, en mettant à profit l'hydrogène et surtout l'acide sulfhydrique perdu dans quelques opérations industrielles, et qui aujourd'hui porte parfois une grave atteinte à la salubrité publique.

NOTE

SUR

DIVERS PHÉNOMÈNES D'OXYGÉNATION.

1855.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences , XLI , 470.

En reproduisant dans le laboratoire de notre illustre confrère , M. Liebig , une partie des remarquables réactions récemment découvertes par M. Schoenbein , j'ai été conduit à faire quelques observations nouvelles , qui me paraissent mériter l'attention de l'Académie.

NOUVELLE FORMATION D'ACIDE SULFURIQUE.

Les chimistes savent que plusieurs carbures hydriques se résinifient au contact de l'air par suite d'une absorption d'oxygène. La plupart des essences sont dans ce cas , et les huiles siccatives subissent des modifications analogues par une acidification lente ; mais , ce dont on était loin de se douter , c'est que ces carbures , avant qu'il se soit opéré une modification profonde dans leur constitution et leurs propriétés , font en quelque sorte une provision d'oxygène dans des conditions telles , qu'en contact avec des corps qui ont la propriété de former plus immédiatement avec l'oxygène une combinaison intime , ils cèdent l'oxygène absorbé à ces der-

niers, et reprennent leur état primitif, devenant susceptibles de puiser de nouveau de l'oxygène dans l'air.

Les essences résinifiées constituent dans ces cas, au profit d'autres corps, des sources d'oxygène, et jouent, en quelque sorte, le rôle que joue le deutoxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on a, pendant quelques jours, exposé de l'essence de térébenthine au contact de l'air et qu'on l'agite avec une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, le mélange s'échauffe vivement, la température s'élève à 50 degrés et même au-delà, et bientôt l'odeur sulfureuse disparaît pour ne plus laisser subsister que celle de l'essence. Dans cette réaction, qui paraît facilitée par la radiation solaire, il y a formation d'acide sulfurique aux dépens de l'oxygène dont l'essence avait fait provision et qui lui a été enlevé par l'acide sulfureux avant qu'elle eût eu le temps de le digérer, en quelque sorte, pour se l'approprier d'une manière stable.

Si l'on fait arriver un dégagement de gaz sulfureux dans un ballon humide où se trouve répandue de la vapeur d'essence oxygénée, l'acide sulfureux disparaît peu à peu; d'un autre côté, si on laisse se *concentrer*, au contact de l'air, un mélange d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux et d'essence aérée, l'acide sulfurique qui se forme charbonne l'essence sans qu'il soit nécessaire d'élever la température du mélange.

L'action oxygénante de l'essence aérée n'est pas particulière à l'acide sulfureux seulement; elle s'étend à d'autres acides, tels que l'acide hyposulfureux dans les hyposulfites, l'acide arsénieux, etc.

RÉACTIONS PARTICULIÈRES DES ESSENCES DANS LA PEINTURE.

Les essences, en raison de la nature de leurs principes constitutifs, peuvent être considérées comme possédant naturellement, et surtout sous l'influence de la chaleur ou du soleil, un pouvoir réductif qui s'exerce lentement sur la céruse et les oxydes colorés.

Quoiqu'il en soit de cette propriété, les essences résinifiables en possèdent temporairement une autre de nature contraire, ainsi que je viens de l'établir, et qui mérite d'être prise en considération dans l'étude des modifications que subissent les peintures à l'huile; c'est celle d'absorber l'oxygène par leur seul contact avec l'air. De là, résulte, qu'au moment de leur emploi, les essences peuvent exercer une action oxydante tendante à détruire les couleurs végétales et à modifier certaines couleurs minérales. Voici quelques faits à l'appui de l'opinion que je viens d'énoncer.

De la litharge chauffée avec de l'essence de térébenthine aérée donne lieu à la formation d'oxyde puce de plomb.

Si l'on agite, à la température ordinaire, de l'essence de térébenthine aérée avec des protoxydes de fer, d'étain ou de manganèse hydratés, ces oxydes passent à un état supérieur d'oxydation. Avec une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, il se produit du sulfate basique de sesquioxyde de fer qui se sépare du liquide. Le précipité blanc que forme le ferrocyanure de potassium avec un sel de protoxyde de fer prend, dans les mêmes circonstances, immédiatement la couleur intense du bleu de Prusse.

Des fleurs bleues et rouges décolorées par l'acide sulfureux se colorent de nouveau par leur contact avec de l'essence aérée. L'essence nouvellement distillée ne présente aucune propriété oxygénante.

Dans l'association des couleurs applicables à la peinture à l'huile, il y a donc à envisager, non-seulement les modifications qui peuvent se produire sur certaines couleurs par les réactions diverses des matières colorantes les unes sur les autres, mais aussi l'action oxydante de l'essence qui doit se manifester dans les premiers temps de son application à l'état de vernis.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Dans toutes les réactions que je viens de signaler, l'essence de térébenthine, et en général les essences susceptibles d'absorber

l'oxygène de l'air, se comportent comme des oxydants dont l'énergie est suffisamment caractérisée par la grande élévation de température qui se produit au contact de l'essence aérée, avec une dissolution d'acide sulfureux.

Il importe d'examiner si cette propriété oxydante peut appartenir à certaines huiles, et si, dans la constatation de ce fait, ne se trouve pas l'explication des combustions spontanées de tissus huilés, si fréquentes dans les teintureriers en rouge d'Andrinople et dans les ateliers d'apprêtage des étoffes de laine.

Un intérêt considérable s'attache aussi à examiner l'action de la vapeur d'essence sur les miasmes putrides et à constater si, dans ces cas, il n'y a pas combustion des principes répandus dans l'air.

Si l'oxygène peut ainsi se dissoudre sans se combiner dans certains liquides, on est porté à admettre que, là où il se dégage, il exerce son action sur les corps avec lesquels il est en contact, à l'état de dissolution, avant de reprendre la forme gazeuse. Les mêmes circonstances ne ne présentent-elles pas dans toutes les réactions chimiques, où, dans nos explications, nous faisons intervenir les gaz naissants?

Ainsi, l'on sera conduit à rechercher si d'autres corps ne partagent pas, avec certaines essences, la propriété de former une provision d'oxygène pour céder cet agent au profit de réactions diverses. Cette étude peut jeter un grand jour sur les phénomènes de physiologie végétale et animale. Déjà, la dissolution de l'oxygène dans le sang par l'acte de la respiration et son assimilation subséquente présentent une grande analogie avec les phénomènes que je viens de décrire. Dans l'intérêt de l'hygiène, il convient d'examiner quelles peuvent être les conséquences de la respiration de l'air, chargé d'essences, dans les appartements nouvellement peints au vernis. D'un autre côté, on sait combien est peu propre à une bonne alimentation l'eau qui n'a pas été aérée.

Je craindrais de m'aventurer dans le champ des hypothèses hasardées en poussant plus loin ces réflexions, au point de vue où

je me suis placé. L'Académie comprendra ma réserve et mon désir de justifier, par de nouveaux faits, des opinions que je ne saurais présenter aujourd'hui que sous la forme conjecturale.

Dans ma précédente note, j'ai signalé la propriété qu'ont les essences résinifiées d'absorber l'oxygène de l'air et de pouvoir, dans les premiers temps de cette absorption, devenir des agents d'oxydation énergiques.

Cette propriété oxydante, dont la chaleur augmente l'énergie, appartient également à la térébenthine brute, et elle se retrouve dans les vernis.

Lorsque, par une action quelconque, l'oxygène absorbé a été soustrait à l'essence; lorsque, par exemple, cet oxygène a servi à décolorer une dissolution d'indigo; l'essence absorbe de nouveau de l'oxygène et devient susceptible d'agir successivement sur une grande quantité de matière colorante, comme cela a lieu dans l'action de l'essence sur l'acide sulfureux. Disons, toutefois, que dans cette succession de réactions, l'essence subit des modifications qui réclament de nouvelles études.

En faisant passer lentement et à froid un courant d'oxygène à travers une dissolution sulfurique d'indigo, constamment agitée avec de l'essence de térébenthine nouvellement distillée, il y a en très-peu de temps décoloration de l'indigo. Au contact de l'air, et sans l'action directe des rayons solaires, ce résultat ne serait produit qu'après plusieurs jours.

De la teinture de tournesol décolorée par une dissolution acide d'hyposulfite de zinc prend au contact de l'essence aérée une couleur rouge, et si l'on sature l'acide libre, on reproduit la couleur bleue avec son intensité primitive.

L'essence de citron et d'autres essences résinifiées ou acidifiables agissent comme l'essence de térébenthine; l'essence d'amandes amères produit ces phénomènes d'oxydation et de décoloration au plus haut degré.

J'ai mis aussi en expérimentation l'huile de noix, qui est, comme on sait, l'une des huiles grasses qui peuvent absorber le plus d'oxygène. La même réaction me parait devoir se produire avec plus ou moins d'énergie par toutes les huiles grasses et les graisses ; la confirmation de ce fait donnerait une explication aussi simple que facile de ce qui se passe dans le blanchiment de l'huile de palme, de la cire, etc., sous l'influence des corps oxygénants. La matière grasse servant d'excipient porterait l'oxygène sur la matière colorante avant que cet oxygène soit fixé d'une manière stable.

Il est des carbures qui paraissent se refuser à l'absorption de l'oxygène ; la benzine, par exemple, ne donne pas lieu aux phénomènes précités, si ce n'est peut-être à la suite d'une longue exposition à l'air. Par contre, l'éther, l'alcool possèdent, à des degrés variables, la propriété d'absorber l'oxygène et de réagir ensuite sur les couleurs et sur les corps oxygénables avant de s'acidifier.

L'éther surtout décolore promptement la dissolution d'indigo et précipite du sulfate basique de sesquioxyde de fer d'une dissolution de sulfate de protoxyde. Dans cette dernière réaction, il n'y a cependant pas élévation de température comme avec l'essence aérée.

Dans les réductions des corps oxygénés, bien souvent les choses se passent de même que nous venons de l'indiquer pour l'oxydation, seulement, l'hydrogène, qui intervient le plus souvent comme principe réducteur, résiste beaucoup mieux à toute dissolution lorsqu'il est isolé, mais ses effets se manifestent énergiquement dès qu'il est combiné avec quelque autre corps combustible. Ainsi, le gaz des marais, et surtout l'hydrogène sulfuré agissent sur les couleurs végétales en les décolorant par désoxygénation, et sur les sels métalliques en les réduisant. Lorsque l'hydrogène agit sur certains sels métalliques, on peut admettre que son action s'exerce à la faveur de sa dissolution dans le liquide qui doit lui donner naissance. J'ai constaté, cependant, que le liquide, au milieu duquel l'hydrogène se développe par l'action de l'acide sulfurique étendu d'eau sur le zinc, ne réduit pas le chlorure d'argent ; il faut, pour

cela, qu'il y ait communication soit directe, soit par l'intermédiaire d'un corps conducteur, entre le zinc et le chlorure en question.

Mais, si le sel métallique est en dissolution, la réduction marche rapidement, et souvent le corps réduit est entraîné en combinaison avec l'hydrogène, comme cela a lieu pour l'hydrogène sulfuré, arsénié, etc.

Ne doit-on pas attribuer au soufre une action analogue à celle de l'oxygène ou de l'hydrogène dissous et non encore fixés d'une manière stable, dans les circonstances suivantes? Lorsqu'on met en contact du zinc avec une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau et qu'il se forme, suivant l'opinion généralement admise, du sulfite et de l'hyposulfite de zinc, le liquide prend une couleur jaune qui disparaît peu à peu par la formation de sulfure de zinc insoluble. Or, il arrive que, tout aussi longtemps que la couleur jaune persiste, le pouvoir décolorant du liquide est infiniment plus puissant qu'après le dépôt du sulfure. Le soufre, évidemment ici, est dans un état intermédiaire entre la dissolution et une combinaison stable, état analogue à celui de l'oxygène dans l'essence ou l'éther.

Lorsque les gaz agissent sur l'économie animale dans la respiration, c'est encore leur solubilité qui, dans mon opinion, exerce une grande influence. Ainsi se justifie l'action irritante du protoxyde d'azote qui agit en partie comme de l'oxygène libre.

L'action délétère de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène sulfuré surtout, se justifie par la solubilité de ces gaz; elle résulte, indépendamment de toute autre propriété toxique, de la soustraction, qu'ils produisent à leur profit, de l'oxygène absorbé par le sang. Plus ces gaz sont solubles, plus leur action est énergique, car les poumons, à chaque inhalation, dépouillent l'air du gaz délétère et déterminent ainsi son accumulation.

Lorsque les hyposulfites enlèvent l'oxygène à l'essence et aux carbures aérés en général, ils produisent un effet analogue à l'action de l'acide sulfhydrique sur le sang.

NOTE
SUR
LA PRODUCTION ARTIFICIELLE ET PAR LA VOIE HUMIDE
D'ARGENT CHLORURÉ (ARGENT CORNÉ, SILBER-HORNERZ)
ET SUR DIVERSES ÉPIGÉNIES PAR RÉDUCTION D'OXYDES
OU DE SELS MÉTALLIQUES NATURELS.

1856.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XLII, 374.

Dans une récente communication, j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie de la production artificielle par voie humide de diverses espèces minérales, en déterminant les réactions chimiques qui peuvent leur donner naissance, à travers des corps poreux.

L'intervention de ces corps, en permettant, par un ralentissement plus ou moins grand de ces réactions, d'obtenir des corps cristallisés, rend compte, d'une manière satisfaisante, de la formation de certaines cristallisations naturelles en géodes.

Aux faits déjà signalés, je viens ajouter la formation artificielle et par voie humide du chlorure d'argent corné.

Voici comment je procède pour obtenir ce corps : après avoir rempli complètement un ballon d'une dissolution de nitrate d'argent, je ferme l'orifice du col avec un tampon d'un corps poreux, tel que l'amiante, la pierre ponce, l'éponge de platine, la laine, etc., je renverse le ballon dans un bain d'acide chlorhydrique en évitant toute rentrée d'air, de telle manière, que le corps poreux se trouve baigné d'un côté par la dissolution d'argent, et de l'autre par l'acide chlorhydrique.

Bientôt les deux liquides se mettent en contact immédiat à travers le bouchon poreux, et il se forme, à la surface supérieure de ce bouchon, une petite couche de chlorure d'argent précipité, à travers laquelle la réaction se continue lentement, en donnant naissance à une arborisation de chlorure d'argent corné qui étend ses rameaux mamelonnés dans la dissolution du sel d'argent. Ce chlorure, blanc d'abord, devient, sous l'influence de la lumière, d'un brun violacé. Il présente la demi-transparence, la cassure conchoïde et vitreuse, la consistance molle et la fusibilité de l'argent chloruré naturel, comme il en a la composition.

Cette formation artificielle et par voie humide d'une matière à aspect vitreux, n'est pas sans intérêt pour la géologie; elle donne la clef de la formation d'un grand nombre de minéraux qui ont les mêmes propriétés physiques et paraissent de même avoir été fondus.

Comme la chlorure d'argent natif se trouve souvent associé avec de l'argent métallique, il me paraît très-vraisemblable que la formation du métal résulte, dans ce cas, de la réduction d'une partie du chlorure, et qu'elle a tous les caractères d'une épigénie. On sait, depuis longtemps, avec quelle facilité le chlorure d'argent cède son chlore à l'hydrogène naissant.

En cherchant une explication de cette coexistence dans les mêmes masses minérales, de l'argent métallique et de l'argent chloruré, j'ai été conduit à reporter mon attention sur divers exemples de réduction analogues, déjà consignés dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en 1846, et qui a pour titre : *Relation entre la nitrification et la fertilisation des terres* (1).

(1) Dans ce mémoire, je me suis efforcé d'expliquer le rôle important que joue l'ammoniaque dans la nitrification, et j'ai signalé en particulier, au point de vue de la fertilisation des terres, la facilité avec laquelle, par une réaction inverse de l'oxydation, l'acide nitrique des nitrates passe à l'état d'ammoniaque. Il s'agissait, par ces derniers faits, d'appuyer une opinion que j'avais émise, à savoir : Que les nitrates exercent par eux-mêmes et par l'ammoniaque que donne leur propre décomposition, une influence salutaire sur la végétation.

Dès cette époque, j'avais observé le phénomène curieux d'une épigénie par réduction, sinon totale, du moins partielle, d'un oxyde métallique. En faisant passer du gaz ammoniacque par un tube contenant du bioxyde de manganèse cristallisé, chauffé à 300 degrés environ, j'ai obtenu du protoxyde de manganèse conservant la forme cristalline qu'affectait le bioxyde soumis à l'expérience.

A cet exemple, j'en ai joint beaucoup d'autres qui, d'une manière plus concluante encore, viennent à l'appui de l'explication que j'ai donnée de la formation de l'argent métallique, lorsqu'il accompagne le chlorure natif.

J'ai reconnu que, sous l'influence de l'hydrogène naissant, on peut ramener à l'état métallique tous les sels de plomb et de cuivre, et que le métal qui prend la place de ces sels, bien que plus ou moins poreux, selon la nature et le nombre des corps déplacés, affecte toujours la forme des cristaux qui lui ont donné naissance.

C'est ainsi, qu'en mettant des cristaux d'oxydure de cuivre, de carbonate et de phosphate de cuivre, de carbonate de plomb, d'oxy-chlorure artificiel de plomb, en contact avec du zinc et de l'acide sulfurique étendu d'eau, il y a, en peu de temps, transformation des oxydes ou des sels en masses métalliques à formes cristallines.

Il suffit, pour que ces phénomènes de réduction se produisent, que le minéral à réduire soit en contact immédiat, par un point quelconque, avec le zinc immergé dans l'acide sulfurique faible. La réduction se propage peu à peu et de proche en proche, sur toute la surface et dans toute l'épaisseur de la masse cristalline (1).

(1) Pour l'explication de ces réductions, il n'est pas absolument nécessaire de faire intervenir la décomposition de l'eau; l'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde de zinc qui doit saturer l'acide sulfurique pourrait être directement emprunté à l'oxyde à réduire; toutefois il me paraît plus logique d'admettre cette décomposition comme on le fait habituellement, car le phénomène ne se produit pas avec des acides

Mes vues s'étant dirigées vers la réduction des minerais métalliques, par les combinaisons de l'hydrogène avec les métalloïdes, l'acide sulfhydrique, qui noircit si promptement les sels de plomb, de cuivre et d'argent, a dû tout d'abord fixer mon attention. Bientôt il m'a été permis de produire des épigénies variées par le seul contact à froid de cet acide avec divers oxydes ou sels métalliques naturels. En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une allonge en verre, dans laquelle les minerais cristallisés se trouvent déposés, la réaction est immédiate et souvent très-rapide; il y a même, dans quelques circonstances, élévation de température; l'oxygène des oxydes est déplacé à l'état d'eau, et, s'il s'agit d'un sel métallique, l'acide est mis en liberté et expulsé, si le sel décomposé est un carbonate.

C'est ainsi, qu'avec des cristaux d'oxyde ou de carbonate de cuivre, je produis du sulfure de cuivre; avec le carbonate de plomb natif, avec l'oxychlorure de plomb fondu, je produis du sulfure de plomb, ayant le remarquable éclat métallique qui caractérise les galènes. Dans toutes ces circonstances, les réactions, par une sorte de cémentation, pénètrent dans toute l'épaisseur de la masse minérale, et les sulfures conservent les formes cristallines des oxydes ou des sels métalliques qui ont servi à les former.

En étendant ces réactions aux autres combinaisons de l'hydrogène avec les métalloïdes, je suis arrivé à des résultats très-variés et sur lesquels j'appellerai ultérieurement l'attention de l'Académie.

concentrés, et d'ailleurs cette décomposition de l'eau intervient forcément lorsque le zinc, en contact avec l'acide sulfurique faible, sert à enlever l'oxygène combiné à l'azote dans l'acide nitrique; car dans ce cas il y a intervention de l'hydrogène pour former de l'ammoniaque. Cette transformation de l'acide nitrique des nitrates en ammoniaque est si complète, qu'elle peut être utilisée dans quelques analyses pour le dosage des nitrates.

INDUSTRIE DE LA BARYTE.

1858.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XLVII, 403.

L'Académie, en accueillant avec bienveillance mes précédentes communications concernant la peinture et, en particulier, l'application du sulfate artificiel de baryte à la peinture en détrempe et à la peinture siliceuse, m'a imposé le devoir de poursuivre mes essais pour en faire entrer promptement les résultats dans la pratique.

S'il a paru désirable à l'Académie que le blanc de baryte prit une place importante dans la décoration de nos habitations et de nos monuments, c'est que la substitution de cette base blanche à la céruse et au blanc de zinc, était appuyée non-seulement par des considérations d'économie, d'inaltérabilité et de durée, mais surtout aussi par des considérations d'un ordre plus élevé, celles de la santé publique et de l'hygiène de nos ateliers industriels.

Ce double intérêt m'a constamment guidé dans la série de recherches nouvelles dont j'aurai l'honneur de présenter successivement les résultats à l'Académie. Je les présenterai avec une confiance d'autant plus grande, que, pour une grande partie, l'expérience de plusieurs années déjà, d'un travail fait sur une très-grande échelle dans mes fabriques, m'a permis de surmonter les difficultés toujours inhérentes à toute innovation dans l'industrie, difficultés qu'on ne parvient à écarter que par une persévérance opiniâtre et par des sacrifices, qui trop souvent occasionnent la ruine des innovateurs.

Pour obtenir le sulfate artificiel de baryte à des prix modérés, je me suis efforcé tout d'abord de diminuer le prix de revient des

acides qui constituent la principale dépense de sa fabrication. Dans ce but, j'ai cherché à condenser plus complètement les vapeurs acides, dont une partie se perd dans nos fabriques de soude, au grand préjudice des intérêts des fabricants, de la santé publique et de la végétation.

En mettant le carbonate naturel de baryte (la withérite), dont des dépôts considérables existent dans le Nord de l'Angleterre, en contact avec les vapeurs qui s'échappent des fours à décomposer le sel marin ou celles qui sortent de nos chambres de plomb, après que, par une circulation bien réglée, leur condensation a eu lieu dans les conditions générales, je suis arrivé à retenir une grande partie des acides non condensés, et à éviter ainsi que leur présence dans l'air incommodât les habitants du voisinage ou altérât la végétation.

J'ai donné en 1856, dans un Mémoire présenté à la Société d'Encouragement, la description détaillée de ces différents essais et des résultats obtenus; qu'il me suffise aujourd'hui de rappeler que dans mes usines, la baryte dissoute par les acides retenus, est convertie en sulfate de baryte artificiel par une addition d'acide sulfurique, et que les acides chlorhydrique ou nitrique ainsi condensés, puis isolés, rentrent dans le travail courant, en alimentant les appareils de condensation et en augmentant, par conséquent, le rendement. Je réalise ainsi le double avantage en vue duquel mes recherches expérimentales avaient lieu.

Mais il est une perte d'acide chlorhydrique beaucoup plus grande que celle qui résulte de l'imperfection de nos appareils de condensation, c'est celle qui a lieu forcément dans la fabrication du chlore ou du chlorure de chaux, où l'acide chlorhydrique trouve son principal emploi.

Il n'est pas un chimiste qui n'ait déploré que, dans cette fabrication, plus de la moitié de l'acide chlorhydrique employé fût perdue pour l'industrie, à l'état de chlorure de manganèse. Cette perte, qui dans la pratique s'élève aux deux tiers à cause de l'impureté de l'oxyde de manganèse, atteint des chiffres considérables.

On peut s'en faire une idée, en considérant que la fabrication de la soude artificielle en France emploie annuellement plus de 60 millions de kilogrammes de sel marin. Je pense rester au-dessous de la réalité en évaluant la perte en question à une valeur de 2 millions de francs par an, pour la France seulement.

Cette perte si considérable a fait rechercher depuis longtemps la mise en valeur des résidus de la fabrication du chlore; mais, malgré des efforts nombreux, on n'est arrivé encore qu'à des emplois restreints, de beaucoup insuffisants pour tout absorber. On a appliqué ce chlorure tantôt à la purification du gaz d'éclairage, ou à la production de sels ammoniacaux; tantôt à la désinfection dans quelques systèmes de vidange, et enfin, des essais ont été faits récemment dans la grande usine de M. Tennant, près Glasgow, pour régénérer l'oxyde de manganèse et le rendre susceptible d'une nouvelle production de chlore. Tous ces emplois, hâtons-nous de le dire, ont été jusqu'ici insignifiants, eu égard à la grande masse de résidus produits. Le plus souvent, le prix auquel le chlorure de manganèse est payé au fabricant, suffit à peine pour couvrir les frais de concentration et de calcination.

Aussi, les résidus liquides de la fabrication du chlore sont-ils restés généralement des sujets d'embarras sérieux dans nos fabriques de produits chimiques, et même l'occasion de dangers pour la salubrité, soit qu'on les fasse couler dans les cours d'eau, soit qu'on les fasse pénétrer dans le sol au moyen de puits absorbants.

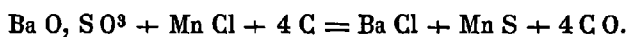
Après la condensation des acides perdus dans l'atmosphère, tous mes efforts ont eu pour but d'utiliser ceux qui sont contenus dans les résidus liquides.

J'ai été assez heureux pour obtenir cette utilisation d'une manière complète, en m'adressant à une réaction assez analogue à celle qui a permis à Leblanc de doter la France de l'industrie de la soude artificielle.

Dans le procédé de Leblanc, un mélange en proportions convenables de sulfate de soude, de craie et de charbon, se transforme, sous l'influence d'une haute température, en oxy sulfure de

calcium insoluble et en carbonate de soude facile à isoler à cause de sa solubilité.

Dans mon procédé, un mélange de sulfate de baryte naturel, de chlorure de manganèse et de charbon, se transforme, sous l'influence d'une température élevée, en sulfure de manganèse insoluble et en chlorure de baryum facile à séparer du mélange par le lessivage. La réaction, par rapport au chlorure de manganèse, peut se formuler ainsi :



Quant au chlorure de fer, qui accompagne constamment le chlorure de manganèse, une réaction analogue peut également se justifier.

Le charbon intervient toujours comme moyen de désoxydation et se convertit en oxyde de carbone.

Après quelques tâtonnements pour arriver à un bon dosage, tâtonnements justifiés par l'impureté des divers produits qui, dans la pratique, concourent à la réaction, je suis arrivé enfin à un résultat qui a dépassé toutes mes espérances en me permettant de transformer du sulfate naturel de baryte en chlorure de barium, sans que les parties non attaquées et les pertes s'élèvent au-delà de 3 à 4 pour 100 du sulfate soumis à la réaction.

Voici le mode d'opération pratique. Les récipients où s'opère la transformation indiquée sont de grands fours à réverbère, de même construction que les fours à soude, ou mieux, que les fours à décomposer le sel marin, dont la sole est divisée en deux compartiments séparés par une digue peu élevée. Lorsque ces fours ont été chauffés pendant quelque temps, on introduit, dans le compartiment le plus éloigné du foyer, un mélange finement pulvérisé de sulfate naturel de baryte et de houille ; par-dessus, on fait couler le résidu brut de la fabrication du chlore, après en avoir saturé l'excès d'acide avec un peu de craie ou mieux de carbonate de baryte naturel. L'action de la chaleur sur ce mélange bien brassé, l'épaissit peu à peu. Amené à l'état de pâte ferme, il est poussé au moyen d'ins-

truments de fer appropriés, par-dessus la digue de séparation, dans le compartiment le plus rapproché du foyer. Là, la masse se boursouffle et laisse bientôt échapper des flammelles d'oxyde de carbone, semblables à celles que l'on remarque à une certaine époque dans les fours à soude, mais qui empruntent à la baryte une légère coloration en vert. Après une heure de calcination au rouge, on défourne une pâte demi-liquide un peu plus consistante que la soude brute, et qui donne, par le refroidissement, une masse noire formée de chlorure de barium, d'un peu d'hyposulfite de baryte et de sulfures de manganèse et de fer. Après quelques jours d'exposition à l'air, cette matière, ce chlorure de barium brut, se désagrège; l'hyposulfite de baryte qui s'y trouve passe à l'état de sulfate. Alors on en opère le lessivage à chaud dans les mêmes appareils qui servent habituellement au lessivage de la soude brute.

Le produit de ce lessivage consiste en une dissolution parfaitement claire de chlorure de baryum à peu près pur. S'il s'y trouve un petit excès de sulfure de barium, qui lui donne une coloration jaune, on ajoute, jusqu'à décoloration complète, une dissolution de chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlore, dont on a séparé tout le chlorure de fer par une digestion préalable avec du carbonate naturel de baryte pulvérisé. Si, au contraire, dans ce produit du lessivage il y a un faible excès de sel de manganèse, on le sépare avec un peu de sulfure de barium. On arrive ainsi, sans la moindre difficulté dans la pratique, à obtenir du chlorure de baryum d'une grande pureté.

Qu'il me soit permis, en terminant ce qui concerne la production du chlorure de baryum, de signaler une observation qui n'est pas sans intérêt, au point de vue scientifique surtout.

C'est qu'en faisant restaurer un four à chlorure de baryum brut, j'ai constaté que dans la partie de ce four où le sulfate de baryte était le plus rapproché du foyer et où en même temps il était en contact avec de la brique, il s'était développé en abondance une matière verte et bleue ne contenant ni soude, ni manganèse, ni cobalt, et qui me paraît être un outremer où la baryte remplace

la soude. J'ai l'honneur d'en présenter un échantillon à l'Académie, qui voudra bien se rappeler qu'antérieurement à l'époque où la Société d'Encouragement a proposé un prix pour la découverte d'un moyen de fabrication de l'outremer artificiel, M. Tassart avait signalé la production, dans un four à soude, d'une matière bleue où M. Vauquelin a reconnu l'outremer, et que, peu après cette première observation, j'ai signalé la production de ce même outremer artificiel, dans des circonstances où l'explication des phénomènes de sa production présentait moins de difficulté, dans la partie des fours à calciner le sulfate de soude où ce sulfate, à une température très-élevée, est en contact avec les briques de l'autel.

La première observation de l'existence d'un outremer de baryte, dans des circonstances analogues, prouverait une fois de plus qu'il peut y avoir le germe d'une découverte dans un examen attentif de quelques débris d'un four en démolition.

Après les détails qui précèdent et qui concernent tous la réaction principale qui a été l'objet de mes études, je vais passer en revue les usages dont le chlorure de baryum, obtenu dans des conditions si économiques, me parait susceptible, soit qu'on emploie directement le produit du lessivage, soit qu'on fasse cristalliser ce chlorure par le refroidissement des dissolutions saturées à chaud, soit enfin qu'on en opère la dessiccation dans des fours à réverbère pour obtenir le chlorure anhydre.

FABRICATION DU SULFATE ARTIFICIEL DE BARYTE.

Telle a été, dans mes usines, la première application de ma méthode d'utilisation des résidus de la fabrication du chlore. Comme c'est la plus importante, je la décrirai avec quelques détails.

La dissolution du chlorure de barium, obtenue par le lessivage du chlorure brut, a une densité de 24 à 25 degrés de l'aréomètre de Beaumé. Lorsqu'on lui a fait subir la purification dont j'ai parlé, pour qu'il n'y reste aucune trace de sulfure de barium ou de chlo-

rure de manganèse, on y ajoute, dans de grandes cuves, de l'acide sulfurique des chambres de plomb affaibli par son mélange avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne marque plus, à l'aéromètre de Beaumé, que 30 degrés. Cette addition a lieu jusqu'à ce qu'il ne se forme plus dans le liquide de précipité blanc. A ce moment on brasse bien le tout et on laisse reposer. Le sulfate de baryte se sépare promptement et permet de siphonner le liquide surnageant, qui consiste en acide chlorhydrique marquant 6 degrés à l'aéromètre de Beaumé.

Le sulfate artificiel ainsi obtenu est soumis à un lavage méthodique pour lui enlever jusqu'aux dernières traces d'acide libre, puis il est transformé en une pâte ferme au moyen d'un filtre à sac. L'expulsion de l'eau est rendue plus rapide et plus complète par la pression ou par la force centrifuge. Lorsque la pâte est assez raffermie, elle est logée dans des tonneaux pour être livrée au commerce. Elle renferme dans cet état 30 à 32 pour 100 d'eau.

Sa dessiccation et sa mise en pains peut avoir lieu par les procédés usités pour la céruse; mais, dans la plupart de ses emplois, ce produit sera avec avantage conservé à l'état de pâte, parce qu'il est à remarquer qu'après une dessiccation avancée, il reprend difficilement l'état de division qu'il possède au moment de sa précipitation.

Si j'insiste sur cette première application de ma méthode d'utilisation des résidus de la fabrication du chlore, c'est qu'elle me paraît la plus féconde en résultats économiques. En effet, par son emploi dans la fabrication des papiers de tenture satinés et des cartons glacés, le sulfate artificiel de baryte a pris déjà, sous le nom de *blanc fixe*, une certaine place dans l'industrie; mais sa consommation tend à prendre des proportions plus considérables par l'application que j'en ai faite à la peinture en détrempe, à la peinture siliceuse, au blanchiment des plafonds, etc. J'en donnerai une idée en disant qu'actuellement sa production dans mes usines s'élève déjà à 2,000 kilogrammes par jour.

Il est une propriété de ce corps très-inattendue, mais sur

laquelle je ne saurais trop insister : c'est qu'il paraît entrer en combinaison lente, mais intime, avec les silicates alcalins solubles, et qu'indépendamment de ce qu'il peut être appliqué au moyen de ces sels pour faire des peintures d'une blancheur incomparable, présentant un certain lustre et entièrement inaltérables par l'hydrogène sulfuré, il peut servir encore à faciliter la fixation des autres couleurs. C'est ainsi que la peinture faite au moyen d'un mélange de blanc de zinc et de blanc de baryte présente une solidité et une adhérence telles, qu'on peut l'appliquer avec sécurité sur d'anciennes peintures à l'huile. L'expérience en a été faite à Lille sur une très-grande échelle. C'est un résultat d'une haute importance économique pour Paris, Londres, Bruxelles, et en général toutes les grandes villes, où les maisons de quelque importance sont couvertes de peintures à l'huile coûteuses et qui doivent être souvent renouvelées.

La production du chlorure de barium, dans la réaction précédente, ayant lieu en même temps que celle des sulfures de fer et de manganèse, on devait naturellement se demander si, en utilisant, à l'état de sel soluble, le baryum du sulfate naturel de baryte, on ne pourrait pas en même temps utiliser le soufre ou l'acide sulfurique de ce sulfate.

Cette utilisation m'a préoccupé depuis fort longtemps. Il y a une dizaine d'années, qu'après avoir organisé dans mes usines la fabrication du carbonate artificiel de baryte, j'ai voulu tirer parti du soufre du sulfate transformé en sulfure de baryum, au moment de la décomposition de ce dernier par de l'acide carbonique et de son déplacement à l'état d'acide sulfhydrique : cette décomposition étant réalisée alors sur une grande échelle pour assurer l'approvisionnement en carbonate artificiel de baryte des fabriques, qui extrayaient le sucre cristallisable des mélasses, par le procédé très-ingénieux de M. Dubrunfaut.

Au premier abord, il semblait facile de brûler dans les chambres de plomb l'acide sulfhydrique, au moyen d'appareils analogues à ceux qui servent à l'éclairage ou au chauffage par le gaz ;

mais pratiquement, et dans les conditions de travail où j'obtenais l'acide sulfhydrique, cette opération présentait de très-grands dangers d'explosion. En effet l'acide carbonique, qui devait déplacer l'acide sulfhydrique, résultait de la combustion du coke dans un cylindre en fonte, revêtu à l'intérieur de briques, et à travers lequel l'air était dirigé sous une certaine pression au moyen de pompes foulantes. Or il arrivait que, à certains moments, le mélange gazeux sortant des cuves à décomposition contenait de l'air et pouvait devenir explosif. Dans d'autres circonstances, de l'acide sulfhydrique échappait à la combustion et altérait les chambres de plomb ou y déposait de la fleur de soufre; ajoutons que le mouvement de grandes masses d'acide sulfhydrique n'était pas sans dangers pour les ouvriers.

En ajournant, par ces divers motifs, l'utilisation du soufre du sulfure de baryum dans les circonstances indiquées, je songeai à tirer parti, comme des pyrites de fer, des sulfures de manganèse et de fer produits en abondance dans la réaction qui me donne le chlorure de barium. De plus, devant l'insuccès de l'utilisation pratique du soufre des résidus du lessivage de la soude artificielle par la combustion de l'acide sulfhydrique déplacé, je tentai la transformation de l'oxysulfure de calcium dont se composent en grande partie ces résidus, en sulfure de manganèse et de fer, en ayant recours à une réaction analogue à celle qui m'avait donné le chlorure de barium; savoir, la calcination du mélange de ces résidus avec les résidus liquides de la fabrication du chlore (1).

La transformation de l'oxysulfure de calcium au contact des

(1) Voici comment je m'exprimais à cet égard, le 29 janvier 1857, dans la description annexée à un brevet d'invention :

« Non content d'avoir fait servir à une fabrication nouvelle les résidus de la production du chlore, j'ai voulu aussi utiliser ceux que donne le lessivage de la soude artificielle. Pour cela je fais un mélange pâteux de ces résidus avec le chlorure brut de manganèse, j'introduis le tout dans des fours à réverbère où la masse est calcinée. Le produit calciné est lessivé à chaud et donne tout de suite des dissolutions concentrées et claires de chlorure de calcium et une matière insoluble et noire qui consiste en sulfure de manganèse et sulfure de fer. Cette matière, lorsque le

chlorures de manganèse et de fer se fait avec la plus grande facilité. Le lessivage méthodique de la masse qui résulte de la calcination du mélange des deux résidus donne directement des dissolutions de chlorure de calcium bien pur et d'une densité de 40 degrés de l'aréomètre de Beaumé.

La production économique de ce chlorure était pour moi un des problèmes à résoudre en vue d'une utilisation dont j'entreprendrai prochainement l'Académie.

Quant à l'emploi des sulfures de manganèse et de fer produits dans les deux circonstances indiquées, il présente d'assez grandes difficultés.

En premier lieu, il est difficile de dessécher les sulfures sans les brûler en partie; ensuite le gaz sulfureux produit se trouve mêlé d'acide carbonique provenant du charbon retenu; en troisième lieu, une partie du soufre du sulfure de manganèse se transforme pendant le grillage en sulfate de manganèse; en quatrième lieu, les sulfures en question sont loin d'être purs: à l'état de résidus de la fabrication de chlorure de barium, ils contiennent, outre le charbon, du sulfate de baryte non décomposé et de la silice provenant de l'oxyde de manganèse; enfin, en vue d'éviter toute perte d'acide chlorhydrique pendant la calcination, on a soin de laisser dans le mélange dominer un petit excès de craie, laquelle se transforme en oxysulfure de calcium, qui vient appauvrir encore la richesse du sulfure de manganèse. Aussi, lorsque la théorie basée sur la composition du sulfure de manganèse donne 37 de soufre pour 400 de sulfure, et que ce sulfure pur permet d'utiliser

» manganèse oxydé qui a servi à faire le chlore était d'un titre élevé, peut servir,
» à raison de sa combustibilité, à produire de l'acide sulfureux comme des pyrites
» naturelles. Il est à remarquer en outre que, par la calcination de ce sulfure de
» manganèse dans un four à moufle sous l'influence d'un courant d'air, il se produit
» un oxyde de manganèse qui contient assez d'oxygène pour produire du chlore par
» son contact avec l'acide chlorhydrique. Cette combustibilité du sulfure de manga-
» nèse peut aussi être utilisée dans le traitement des résidus de manganèse avec le
» sulfate de baryte et le charbon. Ces applications sont subordonnées aux prix des
» matières premières. »

par le grillage 26 seulement de soufre, le reste se transformant en sulfate de manganèse, les sulfures en question, bien qu'obtenus dans les meilleures conditions pratiques, n'ont donné que 15 à 18 pour 100 de soufre à l'état d'acide sulfureux. Ce rendement en soufre était moindre encore lorsque les sulfures provenaient de la décomposition des résidus de la soude brute. Par toutes ces considérations, j'ai été conduit à douter que, dans l'état actuel du prix des pyrites (3 francs environ les 100 kilogrammes), mais sans rien préjuger de l'avenir, l'utilisation des sulfures de manganèse, préparés d'après les méthodes indiquées, puisse se faire économiquement. Dans tous les cas, la facile production de ces sulfures et la possibilité de leur utilisation sera une barrière à l'élévation des prix, soit des pyrites, soit du soufre.

Quant à la transformation par le grillage du sulfure de manganèse en oxyde de manganèse susceptible de donner du chlore, elle me paraît présenter jusqu'ici un intérêt restreint, l'oxyde obtenu par le grillage d'un sulfure de manganèse pur ayant donné un oxyde qui n'avait que 18 degrés commerciaux.

Dans ces conditions, et au prix actuel des oxydes de manganèse du commerce, la préférence sera toujours donnée aux oxydes naturels; les oxydes artificiels, comme les sulfures, trouveront sans doute d'autres emplois.

Ainsi donc, la réaction du chlorure brut de manganèse sur les résidus du lessivage de la soude brute doit être principalement envisagée au point de vue de la production économique du chlorure de calcium, et le jour où ce chlorure aura trouvé dans l'industrie des emplois assez nombreux, les observations que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie acquerront un grand intérêt industriel.

Quant au chlorure de barium, je lui ai assigné, comme emploi principal, la production du sulfate artificiel de baryte. Je vais, en terminant cette note, signaler encore quelques autres applications dont ce chlorure me paraît susceptible, en le faisant servir à des réactions dont plusieurs sont connues des chimistes; mais qui n'ont pas encore franchi le seuil du laboratoire.

FABRICATION DU NITRATE DE BARYTE ET DE L'ACIDE NITRIQUE.

Le peu de solubilité du nitrate de baryte permet d'obtenir facilement ce sel par voie de double décomposition, en faisant agir une dissolution saturée à chaud de nitrate de soude sur le chlorure de baryum. Les $\frac{4}{5}$ du nitrate de baryte correspondants au nitrate de soude employé, peuvent être obtenus immédiatement à l'état de petits cristaux. De nouvelles quantités peuvent être obtenues par la concentration des eaux mères et la cristallisation; enfin, les dernières traces de baryte peuvent être séparées à l'état de sulfate artificiel, au moyen d'une addition de sulfate de soude.

Le nitrate de baryte économiquement obtenu deviendra d'un emploi plus général dans la pyrotechnie. Il sera pour les chimistes une source de réactions importantes et jusqu'alors très-couteuses; car le nitrate de baryte, dans les réactions chimiques, peut le plus souvent s'employer sans calcination préalable en place de baryte caustique. D'ailleurs, dans les usines, cette calcination peut donner une source très-économique de baryte caustique anhydre, d'acide hyponitrique et d'oxygène, dont l'utilisation est tout indiquée pour le travail des chambres de plomb.

Ajoutons que le nitrate de baryte est devenu pour moi une source de production d'acide nitrique faible, sans distillation et par le seul déplacement de la baryte, au moyen d'une quantité bien calculée d'acide sulfurique. C'est toujours encore du blanc de baryte qui est un des produits de la réaction. L'acide nitrique peut ainsi être obtenu à 40 ou 44 degrés. Si l'on voulait obtenir immédiatement un acide d'un degré plus élevé, le sulfate de baryte aurait un aspect cristallin. La concentration de cet acide peut avoir lieu par la seule ébullition, sans grande perte jusqu'à 25 degrés; seulement, pour effectuer cette concentration, il faut avoir recours à des vases en verre, en grès ou en porcelaine.

En poursuivant mes essais dans le même ordre d'idées, j'ai été conduit à mettre en usage le chlorure de baryum et quelquefois

le sulfure, dont la préparation est également économique, pour arriver à diverses autres applications.

C'est ainsi que le chlorure de baryum en dissolution saturée à chaud donne, avec une dissolution concentrée de soude caustique, de la baryte hydratée qui se sépare en grande quantité sous forme de cristaux feuilletés, faciles à séparer par la compression ou la force centrifuge, et qui peut être utilisée dans la plupart des circonstances.

APPROPRIATION DES EAUX SELÉNITEUSES ET DE L'EAU DE MER AU SERVICE DES CHAUDIÈRES A VAPEUR, AU MOYEN DU CHLORURE DE BARYUM.

Lorsque, dans un Mémoire publié en 1844, j'ai signalé aux industriels l'emploi du carbonate de soude pour obvier à l'inconvénient de l'incrustation des chaudières à vapeur alimentées par les eaux crayeuses, j'ai recommandé de préférence, pour les eaux séléniteuses et pour l'eau de mer, l'emploi du chlorure de baryum, et j'ai ajouté : « le chlorure de baryum pourrait être fabriqué assez » économiquement, s'il trouvait un emploi de quelque importance ; » la question d'économie décidera en grande partie de la valeur » de cette application. »

Aujourd'hui que le chlorure de baryum est acquis à l'industrie sans dépense d'acide chlorhydrique et avec des matières sans valeur ou d'une valeur minime (le sulfate de baryte naturel ne coûte que les frais d'extraction), le moment de la vulgarisation de ma méthode d'épuration des eaux me paraît arrivé. C'est ainsi que l'extraction du chlorure de baryum des résidus de la fabrication du chlore me paraît s'associer heureusement à une mesure de sûreté publique et à une question industrielle qui n'est pas sans importance. Rien de plus facile d'ailleurs que de calculer la quantité de chlorure nécessaire pour séparer de l'eau tout l'acide sulfurique qu'elle contient et qui, dans les chaudières, tend à former tantôt des dépôts épais de plâtre, tantôt un composé désigné dans les salines sous le nom de *schlott*, et dans lequel le plâtre entraîne avec lui jusqu'à

56 pour 100 de sel marin, donnant lieu à des croûtes d'une grande dureté. On sait que ces croûtes en se détachant brusquement ou en se fendillant occasionnent trop souvent de terribles explosions. »

DEUXIEME PARTIE.

FABRICATION D'ACIDES DIVERS.

Dans les pages qui précèdent, j'ai commencé l'énumération des usages auxquels j'ai pu appliquer le chlorure de baryum qui forme la base de l'industrie barytique, telle que je l'ai installée dans mes usines. J'ai dit, en particulier, que le mélange d'une dissolution concentrée et chaude de chlorure de baryum et d'une lessive caustique de soude donnait de la baryte hydratée, et que la baryte anhydre pouvait être obtenue économiquement pour les besoins de l'industrie, par la calcination du nitrate de baryte préparé avec le chlorure. Ce nitrate lui-même, décomposé par l'acide sulfurique, m'a servi à fabriquer de l'acide nitrique sans distillation et du sulfate artificiel de baryte, de même que le chlorure de barium m'avait servi, par une réaction analogue, à produire ce sulfate et de l'acide chlorhydrique.

L'acide nitrique que donne le procédé nouveau, marque 40 degrés à l'aréomètre Beaumé et peut directement servir à la préparation de certains nitrates; l'acide chlorhydrique, bien que sa densité ne s'élève pas au-delà de 6 degrés Beaumé, trouve des emplois plus nombreux: indépendamment de son emploi dans la production de certains chlorures, il peut être utilisé dans l'acidification des os, le lavage du noir animal, la composition des bains acides en usage dans le blanchiment, etc.

J'ai cru toutefois devoir me préoccuper de la nécessité où l'on peut se trouver de concentrer ces acides, et des limites dans lesquelles cette concentration doit se renfermer pour éviter les pertes par vaporisation. Dans cette pensée, j'ai fait une série d'expériences

qui m'ont permis de conclure : 1° en ce qui concerne l'acide nitrique, que l'on ne saurait, par une concentration directe, amener cet acide dilué à une densité supérieure à 20 ou 25 degrés, si l'on ne veut pas s'exposer à une perte sensible d'acide ou s'astreindre à la condensation des vapeurs aqueuses ; 2° en ce qui concerne l'acide chlorhydrique, que la concentration directe de cet acide ne peut dépasser 14 degrés Baumé, qu'il convient même de s'arrêter au-dessous. Le maximum de fixité de la dissolution du gaz chlorhydrique est à 14 degrés de densité, son point d'ébullition est alors à 109 degrés (1).

FABRICATION DE L'ACIDE TARTRIQUE.

En mettant en application les principes sur lesquels sont basés mes procédés de préparation des acides nitrique et chlorhydrique

(1) *Acide nitrique.* — I. On a pris 600 centimètres cubes d'acide nitrique à 5 degrés Baumé, et on a procédé à sa distillation en vase clos.

L'ébullition a commencé à 106 degrés environ ; le premier produit condensé n'avait aucune densité appréciable à l'aréomètre. En continuant l'ébullition, le thermomètre s'est successivement élevé à 103 degrés, et lorsqu'il ne restait plus dans la cornue que 129 centimètres cubes d'acide, marquant 16 degrés Baumé à la température de 15 degrés, à peine avait-il passé des traces d'acide.

II. On a recommencé une opération sur 600 centimètres cubes d'acide à 16 degrés, et lorsque le thermomètre a eu atteint 108 degrés, le produit distillé marquait 2 1/2 degrés Baumé.

On a continué la distillation jusqu'à ce qu'il ne restât dans la cornue que 204 centimètres cubes ; à 32 degrés Baumé, le liquide distillé marquait 7 degrés Baumé. Dans les derniers temps, le thermomètre s'était élevé à 112 degrés.

III. En opérant une troisième fois sur 600 centimètres cubes d'acide à 32 degrés, on obtint un premier produit marquant 20 degrés Baumé, le thermomètre étant à 116 degrés, et, plus tard, sa densité s'éleva à 30 degrés, la température ayant atteint 120 degrés centigrades.

Enfin, lorsque le liquide resté dans la cornue, et dont le volume était réduit à 204 centimètres cubes, marqua 41 degrés Baumé, le thermomètre était à 121 degrés.

Acide chlorhydrique. — On a soumis à la distillation 600 centimètres cubes d'acide à 5 degrés Baumé. La température de l'ébullition, étant primitivement de 100 degrés environ, s'est élevée en une demi-heure à 103 degrés. Alors le liquide condensé (160 centimètres cubes) ne dépassait pas le 0 de l'aréomètre. Ayant continué l'ébullition,

sans distillation, je suis parvenu à modifier utilement la fabrication de divers autres acides, tels que les acides tartrique, citrique, acétique, etc. L'acide tartrique se prépare à l'aide du bitartrate de potasse, en saturant d'abord à chaud l'excès d'acide de ce sel par du carbonate de baryte naturel, finement pulvérisé, et en décomposant ensuite le tartrate neutre au moyen du chlorure de baryum. L'ébullition d'une dissolution de bitartrate de potasse avec du carbonate naturel de baryte donne lieu à un liquide d'une neutralité parfaite, et qui peut même présenter une légère alcalinité.

Le tartrate de baryte ainsi obtenu est bien lavé à l'eau froide, puis décomposé à chaud par de l'acide sulfurique dilué, et en proportion convenable pour déplacer la totalité de la baryte du tartrate. La dissolution résultante donne de l'acide tartrique, qui cristallise facilement jusqu'aux dernières portions, et un dépôt de sulfate artificiel de baryte très-dense, qui est lavé par décantation en utili-

on a condensé 205 centimètres cubes d'un liquide marquant $4\frac{1}{2}$ degré Beaumé, le thermomètre accusait alors une température de 106 degrés.

Une distillation plus prolongée a fourni 83 centimètres cubes d'un liquide marquant à l'aréomètre 5 degrés Beaumé; la température s'était arrêtée à 109 degrés, et le liquide restant dans la cornue (135 centimètres cubes) avait 44 degrés Beaumé. Dans cette expérience la perte de 47 centimètres cubes doit être attribuée principalement aux manipulations.

II. De l'acide à 10 degrés ayant été soumis à la distillation, la température s'éleva peu à peu de 105 à 109 degrés, et l'on constata que le liquide distillé marquait 5 à 6 degrés, tandis que le liquide de la cornue était à 44 degrés, comme dans l'expérience précédente.

III. 500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au degré commercial de 21 degrés Beaumé furent soumis à la distillation. L'ébullition commença à 78 degrés, et beaucoup de vapeurs ne purent être condensées par le refroidissement. Après une demi-heure d'ébullition, le thermomètre était monté à 108 degrés et le liquide condensé consistait en 94 centimètres cubes d'acide à $23\frac{1}{2}$ degrés Beaumé. L'ébullition ayant encore duré quarante-cinq minutes, le thermomètre s'arrêta à 109 degrés, et 112 centimètres cubes d'acide à 47 degrés Beaumé avaient passé à la distillation. En continuant l'ébullition, la température resta constante, et le liquide distillé présenta la même densité que le liquide resté dans la cornue; tous deux avaient 44 degrés et représentaient ensemble 274 centimètres cubes. On voit que dans cette expérience une perte de 23 centimètres cubes sur 500 eut lieu; elle tient essentiellement aux vapeurs acides dégagées dans les premiers temps de la distillation et non condensables dans les conditions où l'expérience avait lieu.

sant les eaux de lavage pour affaiblir l'acide sulfurique destiné à des réactions nouvelles. Ainsi donc, dans le procédé nouveau, je remplace, par le carbonate de baryte et le chlorure de baryum, la craie et le chlorure de calcium qui interviennent dans la fabrication actuelle, et par cette substitution, j'assure à la fabrication en question des avantages marqués. En effet, la base qui sert à transformer le tartrate de potasse en tartrate insoluble est utilisée à l'état de sulfate de baryte artificiel, et ce sulfate se sépare de l'acide tartrique isolé avec une rapidité plus grande que cela ne peut avoir lieu pour le sulfate de chaux, ce sel étant très-volumineux, et sa solubilité dans les liquides acides étant considérable.

Au carbonate naturel de baryte et au chlorure de baryum, on peut substituer le sulfure de baryum; mais le tartrate de baryte résultant de cette réaction a un aspect gélatineux et ne peut être lavé que difficilement, tandis que par l'emploi du carbonate de baryte et du chlorure de baryum le tartrate est grenu, et son lavage des plus faciles. Le seul avantage que présenterait le procédé au sulfure serait de donner, comme produit de la réaction, du sulfure de potassium, au lieu du chlorure, qui a une moindre valeur.

FABRICATION DE L'ACIDE CITRIQUE.

Dans cette fabrication encore, la baryte peut utilement remplacer la chaux, et présenter dans son emploi des avantages analogues à ceux que j'ai signalés pour la fabrication de l'acide tartrique. J'ajouterai que, de même que le tartrate de baryte est moins soluble dans l'eau ou les dissolutions acides que le tartrate de chaux, de même le citrate de baryte présente une solubilité moins grande que le citrate de chaux.

Le jus de citron ou ce jus concontré est transformé à chaud en citrate de baryte au moyen du carbonate naturel pulvérisé; la saturation étant complétée par un peu de sulfure de baryum, de la baryte précipitée au moyen de la soude caustique ou du chlorure de baryum mêlé d'ammoniaque, ou enfin par de l'ammoniaque seule.

Ces corps précipitent le citrate retenu en dissolution, à la faveur d'un excès d'acide citrique. Le citrate obtenu peut être purifié par des lavages à l'eau froide. Sa décomposition doit être faite à chaud par un équivalent d'acide sulfurique à 66 degrés étendu de 5 à 6 parties d'eau (1).

Le sulfate artificiel de baryte déplacé peut, de même que dans la préparation de l'acide tartrique, être utilisé comme *blanc fixe*, si le citrate de baryte employé a été obtenu suffisamment incolore.

L'acide citrique ainsi isolé cristallise avec une facilité remarquablement plus grande que lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique sur le citrate de chaux, l'acide citrique retenant, dans ce dernier cas, du sulfate de chaux.

FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

Lorsqu'on sature l'acide pyroligneux brut par du carbonate naturel de baryte ou du sulfure de baryum, on obtient un acétate qu'il convient de griller avec modération pour ne pas lui faire subir une décomposition, mais en élevant cependant assez la température pour que sa dissolution laisse précipiter les parties goudroneuses. Il importe dans tous les cas de rester, pour cette calcination, au-dessous de la chaleur rouge. Cette opération peut, au besoin, être répétée plusieurs fois.

L'acétate de baryte ainsi obtenu est décomposé par un équivalent d'acide sulfurique, la décomposition n'est bien complète que lorsque la dissolution d'acétate n'est pas trop concentrée.

Le résultat consiste en sulfate artificiel de baryte et en acide acétique faible, mais présentant cependant une densité suffisante pour trouver directement différents emplois dans l'industrie. Ainsi

(1) Pour déterminer d'une manière précise pour le citrate de baryte, aussi bien que pour le tartrate, l'acétate et le ferrocyanure, la quantité d'acide sulfurique nécessaire à leur décomposition, il convient d'incinérer avec addition d'un peu de salpêtre pur une quantité donnée de ces produits et de doser la baryte qu'ils renferment.

il peut être immédiatement employé à la fabrication de la céruse, à celle de l'acétate de plomb et des autres acétates.

Lorsque, pour opérer la décomposition de l'acétate de baryte par l'acide sulfurique, on emploie des dissolutions d'acétate trop concentrées, le sulfate de baryte ne se sépare pas sous la forme ordinaire; il retient alors de l'acide acétique et présente un aspect gélatineux demi-transparent, qui se détruit assez difficilement.

Pour avoir de l'acide plus pur, on peut opérer la transformation de l'acétate de baryte en acétate de soude, au moyen d'une addition convenable de sulfate de soude. De cette façon, on a encore l'avantage d'éviter complètement la formation d'un sulfate double de soude et de chaux qui se produit dans la fabrication actuelle où l'acide est converti d'abord en acétate de chaux.

Il est inutile d'ajouter que lorsqu'on veut obtenir de l'acide acétique plus concentré, il suffit de distiller l'acétate de baryte, ou cet acétate transformé en acétate de soude, avec de l'acide sulfurique, comme cela se pratique aujourd'hui.

ACIDES CHROMIQUE, FERROCYANHYDRIQUE, ETC.

Les procédés de préparation des acides organiques que nous venons de faire connaître n'avaient jamais, que je sache, été indiqués jusqu'à ce jour, le prix élevé de la baryte étant un obstacle naturel à son emploi.

Toutefois pour certains acides relativement chers et peu employés, tels que les acides chromique et ferrocyanhydrique, les chimistes avaient eu la pensée de faire intervenir la baryte. Dœbereiner l'avait appliquée à la préparation de l'acide chromique, Porret à celle de l'acide ferrocyanhydrique. Il a fallu que la préparation des sels barytiques fût arrivée à un prix très-modéré pour permettre l'utile intervention de cette base dans la préparation d'acides qui sont restés jusqu'ici des objets d'études.

§ I. Aujourd'hui, pour isoler l'acide chromique, le procédé le plus habituel de nos laboratoires consiste dans l'action d'un

excès d'acide sulfurique sur le chromate de potasse. Pour préparer cet acide pour les besoins de l'industrie, j'opère de la manière suivante : le chlorure de baryum et le chromate neutre de potasse donnent, par voie de double décomposition, du chlorure de potassium et du chromate de baryte. La réaction est des plus nettes, il ne reste pas une trace d'acide chromique dans la dissolution du chlorure alcalin.

En faisant agir à chaud sur le chromate de baryte son équivalent d'acide sulfurique affaibli par dix fois son volume d'eau, la baryte reste insoluble à l'état de sulfate, qui se dépose rapidement, et la dissolution de l'acide chromique est mise en liberté marquant 40 degrés Beaumé environ.

La concentration de l'acide chromique jusqu'à 50 ou 60 degrés de l'aréomètre peut avoir lieu sans inconvénients dans des vases de grès, ou même dans des chaudières en plomb, sans que ce métal subisse une notable altération.

Quant au sulfate de baryte, il retient, quoique lavé, un peu d'acide chromique, et peut servir dans la préparation des couleurs.

J'ai remplacé, avec succès, dans la peinture, le chromate de plomb par le chromate de baryte, qui est d'un jaune aussi vif, mais moins intense. Le jaune de baryte, qu'on pourrait appeler *jaune fixe*, présente des conditions d'économie et des avantages d'inaltérabilité que n'a pas le chromate de plomb. L'intensité de couleur de ce dernier doit d'ailleurs être souvent affaibli par des bases blanches.

§ II. Pour obtenir l'acide ferrocyanhydrique assez économiquement et en faire un produit destiné à prendre sa place dans le commerce, je me suis adressé, comme pour l'acide chromique, au traitement barytique dont j'ai fait une si large application.

Le ferrocyanure de baryum obtenu au moyen de la décomposition d'une dissolution chaude de ferrocyanure de potassium, par le chlorure de baryum, est très-peu soluble; il se précipite, au moment du mélange des deux dissolutions, à l'état de petits cristaux jaunes. Dans cet état, le ferrocyanure de baryum retient encore du

potassium, dont on parvient à le débarrasser en le faisant bouillir dans une dissolution de chlorure de baryum.

En mettant en contact à froid de l'acide sulfurique étendu avec le ferrocyanure ainsi purifié, équivalent pour équivalent, la décomposition s'opère à l'instant même, du sulfate de baryte se précipite, et le liquide, qui prend une couleur verte, retient l'acide ferrocyanhydrique. En opérant avec de l'acide sulfurique à 66 degrés, étendu de 5 à 6 fois son volume d'eau, l'acide isolé présente une densité de 12 à 15 degrés Beaumé.

L'acide ferrocyanhydrique ainsi obtenu ne peut pas être concentré par la chaleur; pour l'obtenir directement dans un état de concentration plus considérable, en vue d'en rendre le transport plus économique, il conviendrait d'employer moins d'eau dans sa préparation, mais alors le sulfate de baryte serait d'un lavage plus difficile. La conservation de l'acide doit avoir lieu dans des vases de grès bien bouchés.

Avec l'acide ferrocyanhydrique ainsi isolé, j'obtiens cet acide à l'état solide et parfaitement pur, au moyen d'une addition d'un excès d'acide chlorhydrique concentré et d'un peu d'éther, et en desséchant le produit à froid en présence de fragments de chaux vive. J'évite de cette manière la présence du chlorure de potassium qui reste mêlé à l'acide en traitant le ferrocyanure de potassium par les mêmes agents.

En résumé, il m'a paru intéressant de rechercher un procédé industriel pour isoler un acide qui joue un si grand rôle dans la teinture et l'impression. J'ai fait d'ailleurs sur son application dans ces arts, comme aussi sur celles de diverses combinaisons barytiques, des essais qui seront l'objet d'une prochaine communication.

J'ai eu pour but aujourd'hui d'appeler l'attention de l'Académie sur le rôle important que la baryte est appelée à jouer dans la fabrication des acides. J'ai signalé particulièrement ceux d'entre eux où cette application présente un grand intérêt industriel. Mon procédé de préparation est, d'ailleurs, applicable à tous les acides que

l'on isole aujourd'hui par la décomposition de leurs combinaisons avec l'oxyde de plomb par l'acide sulfhydrique, ou de leurs combinaisons avec la chaux par l'acide sulfurique, tels que l'acide malique, l'acide phosphorique, etc., etc.

En substituant pour certains de ces acides, à l'intervention coûteuse de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfhydrique, usitée dans nos laboratoires, la baryte et l'acide sulfurique, j'arrive à des procédés de préparation qui ont acquis un caractère manufacturier, depuis qu'il m'a réussi de fabriquer avec une grande économie le chlorure de baryum, qui est à l'industrie de la baryte ce qu'est le chlorure de sodium à l'industrie de la soude.

**SUBSTITUTION DES SELS DE BARYTE
AUX SELS DE POTASSE
DANS LA TEINTURE ET L'IMPRESSION SUR ÉTOFFES.**

1861.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences. LIII, 000.

TROISIEME PARTIE.

Mon procédé de fabrication du chlorure de baryum avec les résidus acides de la préparation du chlore et le sulfate naturel de baryte, m'a conduit à obtenir très-économiquement, par voie de double décomposition, la presque totalité de la série des sels de baryte. Bientôt ces sels sont devenus, pour moi, le point de départ de procédés nouveaux de fabrication très-économique d'un grand nombre d'acides, tant minéraux qu'organiques.

Aujourd'hui j'ai l'honneur de présenter à l'Académie le commencement des recherches concernant l'application de ces mêmes sels à la teinture et à l'impression des étoffes.

Les combinaisons qui ont le plus particulièrement fixé mon attention sont le tartrate de baryte, le chromate de baryte et le ferrocyanure de baryum.

Mon but, en proposant l'emploi de ces sels en remplacement des sels de potasse dans la teinture et l'impression des étoffes, est non-seulement d'utiliser leurs acides sous une forme plus économique, mais aussi d'éviter des pertes considérables de potasse, alcali qui

devient de plus en plus rare et cher et qui pourrait un jour manquer à d'autres industries où son emploi est indispensable.

La substitution économique à la crème de tartre, de l'acide tartrique déplacé directement du tartrate de baryte par une addition d'acide sulfurique, ne saurait complètement se justifier à ce double point de vue que s'il pouvait être mis hors de doute qu'avec 4 équivalent d'acide tartrique libre on peut, dans la préparation des fils et tissus de laine à la teinture, obtenir les mêmes résultats qu'avec 4 équivalent de bitartrate de potasse. C'est une question fondamentale et sur laquelle il m'a paru très-intéressant d'être fixé par des expériences dirigées exclusivement en vue de sa solution; car, résolue affirmativement, elle déciderait promptement les industriels à modifier leur travail pour économiser non-seulement 4 équivalent de potasse, mais aussi 4 équivalent d'acide tartrique, qui forme avec cette potasse un tartrate neutre, dont l'intervention dans la teinture ne serait pas nécessaire.

L'opinion des auteurs qui ont écrit sur la teinture tend unanimement et d'une manière assez explicite à attribuer l'action, comme mordant, du bitartrate de potasse exclusivement à l'excès d'acide tartrique qui donne à ce sel sa réaction acide.

Berthollet dit que la crème de tartre, par son acidité, a la propriété de modérer l'action trop vive de l'alun sur la laine, qui éprouve par là une dégradation de couleur.

Vitalis estime que dans les alunages par l'alun et la crème de tartre, l'alun et l'acide tartrique du tartrate se combinent avec la laine, et que le tartrate neutre reste dans le bain.

M. Girardin, qui a acquis à Rouen une si grande expérience des procédés de teinture, estime aussi que la potasse du tartrate ne saurait exercer d'influence, et qu'elle fait perdre une partie de l'effet utile de l'acide tartrique.

Voici comment s'exprime, sur le rôle de la crème de tartre, notre savant confrère, M. Chevreul, dont l'opinion fait, à juste titre, autorité dans ces questions (*Leçons de Teinture*, XXII^e Leçon) :

« Le bitartrate de potasse employé en teinture ne sert pas précieusement par sa base, mais principalement par son acide, et s'il était possible de se procurer de l'acide tartrique à bas prix ou d'autres combinaisons, telles que le tartrate d'alumine, il y aurait, dans plusieurs cas au moins, de l'avantage à le substituer au bitartrate; mais ce dernier étant, de toutes les préparations d'acide tartrique propre à la teinture, celle qui coûte le moins, on lui a donné la préférence, et d'ailleurs si les résultats qu'il donne ne sont pas supérieurs à ceux que l'on obtient avec l'acide tartrique ou le tartrate d'alumine, ils sont cependant très-satisfaisants pour la plupart des opérations. »

Dans sa XXX^e Leçon, M. Chevreul est plus explicite encore lorsqu'il dit : « La laine, traitée par le bitartrate de potasse, décompose une partie du sel, de manière qu'il se forme du tartrate de potasse, qui reste dans l'eau, et un composé solide d'acide tartrique et de laine. »

Il résulte évidemment de ces diverses appréciations que dans l'emploi de 1 équivalent de bitartrate de potasse dans la teinture de la laine, on dépense en pure perte 1 équivalent d'acide tartrique et 1 équivalent de potasse; et un argument important en leur faveur, c'est que, d'après les expériences de MM. Thenard et Roard, lorsque l'alun seul intervient comme mordant, cet alun est retenu sans décomposition par les fils ou tissus.

M. Dumas, dans son *Traité de Chimie appliquée aux arts*, après avoir rendu compte de ces expériences, s'exprime ainsi : « Avec la crème de tartre seule, la laine joue un rôle tout opposé : elle s'empare d'une partie de l'acide du sel, et elle met en liberté le tartrate neutre de potasse, qui demeure dissous. En même temps, la laine fixe une certaine quantité de bitartrate non décomposé. » Mais le savant auteur dit sur un autre point : « Reste à déterminer comment la laine se comporte quand on la met en contact à la fois avec l'alun et la crème de tartre. Il est possible qu'il y ait à la fois fixation de tartrate double d'alumine et de potasse et d'acide tartrique. » Et il ajoute plus loin :

« Il est très-probable que les matières colorantes enlèvent l'alumine plus facilement à l'acide tartrique qu'à l'acide sulfurique. »

On voit que dès qu'on s'écarte de l'opinion que le bitartrate de potasse agit exclusivement par son acide, les savants les plus éminents s'expriment avec une extrême réserve.

Rien ne prouve, en effet, qu'à un temps donné, dans le mordantage de la laine, il se forme du tartrate d'alumine, bien qu'à la rigueur on puisse en admettre la formation.

M. Chevreul, d'après un passage de ses *Leçons de Teinture* que je viens de citer, paraissant également disposé à admettre la supériorité du tartrate d'alumine pris isolément comme mordant, je ferai connaître dans le cours de ce travail les résultats de nombreuses expériences où ce tartrate a été employé, et où je me trouve d'accord avec une opinion exprimée par M. Persoz sur cette question, dans son excellent *Traité de l'Impression des Tissus*.

La maladie de la vigne ayant, dans ces dernières années, fait élever d'une manière exorbitante le prix de la crème de tartre, des recherches tendant à restreindre l'emploi de cette matière ou à lui substituer des agents moins coûteux présentent un haut intérêt d'actualité.

En vue de fixer le point capital de l'identité d'action de 4 équivalent d'acide tartrique libre et de 4 équivalent de bitartrate de potasse, les quantités d'alun et les conditions de la teinture restant les mêmes, j'ai fait une série d'essais dont les résultats, consignés sur un tableau joint à ce Mémoire, militent en faveur de l'opinion qui admet cette identité d'action, au moins pour les matières colorantes soumises à l'essai : pour le campêche, la garance et le carmin d'indigo.

Les tissus soumis aux essais avaient subi les préparations suivantes :

N° 1, sans mordant.

N° 2, avec mordant de 1/4 d'alun et 1/8 de crème de tartre

du poids de la laine (1) (la crème de tartre pouvant être supposée contenir 1 équivalent d'acide libre).

N^o 3, avec mordant^s de 1/4 d'alun et 1 équivalent d'acide tartrique cristallisé correspondant à l'acide libre dans le tartre.

Les résultats des n^{os} 2 et 3 présentent une intensité de couleur assez égale pour faire admettre, du moins pour les couleurs soumises à l'expérience, que 1 équivalent d'acide tartrique a une énergie d'action égale à celle de 1 équivalent de bitartrate de potasse. Il convient d'ajouter que lorsque le mordant a été composé d'alun et de tartrate de potasse neutre, la couleur n'a pas été sensiblement différente de celle qu'a donné l'alun seul.

Disons cependant que dans quelques autres teintures, l'acide tartrique libre agit avec une énergie plus considérable que lorsqu'il est retenu dans la combinaison qui constitue le sel acide; mais comme dans ce cas le genre de modification que l'acide tartrique fait subir aux couleurs est identique, et que les différences observées ne s'appliquent qu'à l'intensité de ces couleurs, il suffira sans doute de diminuer, dans une mesure plus ou moins grande, la proportion d'acide tartrique pour arriver aux mêmes résultats.

Une conséquence qui découle naturellement de ces résultats, c'est que si l'équivalent de tartrate neutre contenu dans le bitartrate de potasse est sans utilité réelle dans la teinture, il suffira de décomposer ce tartrate neutre associé dans la crème de tartre à un équivalent d'acide tartrique, par une quantité correspondante d'acide chlorhydrique (2) pour obtenir d'une même quantité de

(1) Dans tous ces essais, j'ai toujours adopté comme point de comparaison un mordant composé de 1/4 d'alun et de 1/8 de crème de tartre du poids de la laine. C'est une proportion assez habituelle; mais je dois ajouter que, pour plusieurs matières colorantes, cette proportion de tartre me paraît trop élevée, et cela pourrait expliquer certaines améliorations dans mes résultats par la diminution de la proportion de tartre ou d'acide tartrique. Les mêmes essais répétés avec 1/16 de tartre seulement permettront d'apprécier plus nettement l'influence de l'acide libre.

(2) Il se produit probablement un partage de la base par les acides. On peut difficilement admettre que la potasse du tartre se convertit entièrement en chlorure de potassium. Mais ce sont là de simples conjectures, et il convient de demander à l'expérience des constatations matérielles.

tartre un effet double avec une minime dépense d'acide chlorhydrique.

Mes présomptions à cet égard ont été également confirmées et toutes les teintures faites en substituant à $1/8$ de tartre $1/16$ de ce sel, dont au préalable on avait saturé la totalité de la potasse par de l'acide chlorhydrique, m'ont donné des couleurs aussi vives que lorsque j'ai fait emploi de $1/8$ de tartre sans addition d'un acide étranger. Ce procédé de doubler l'énergie de l'action de la crème de tartre présente l'avantage de réduire de moitié l'emploi de ce sel dans la teinture.

Arrivant à l'emploi du tartrate de baryte, nous voyons qu'il existe deux modes de décomposition de ce sel pour en faire intervenir l'acide dans la teinture, le déplacement de la baryte par l'acide sulfurique et le déplacement par l'acide chlorhydrique.

Si le tartrate de baryte est décomposé par l'acide sulfurique, l'effet produit s'identifie avec celui de l'acide tartrique isolé par les procédés ordinaires, et le même effet a lieu lorsque l'acide sulfurique de l'alun peut transformer toute la baryte en sulfate, à cela près qu'il y a dans le dernier cas substitution du tartrate d'alumine au sulfate d'alumine de l'alun.

Avec l'acide chlorhydrique, ajouté en même temps que le tartrate de baryte dans le bain qui doit servir de mordant, si l'alun ne décompose pas tout le sel de baryte, un effet plus compliqué aura lieu par la présence d'un ou de plusieurs sels solubles de baryte.

La présence du sel de baryte se manifeste dans la teinture par des effets de deux ordres :

1° L'influence est nulle et l'effet produit se réduit à celui de l'acide tartrique, et cela a lieu particulièrement pour la cochenille, le fustet, etc. ;

2° L'influence des sels de baryte dissous a pour résultat de renforcer la couleur, comme cela se manifeste particulièrement avec le campêche et l'orseille.

Un deuxième tableau, annexé à ce travail, met en évidence

le rôle des sels solubles de baryte dans le mordantage ; il fait voir aussi que les sels de chaux déterminent des effets analogues sur certaines couleurs et particulièrement sur celles qui sont modifiées par les sels de baryte.

Enfin, sur un troisième tableau se trouvent réunis des échantillons de tissu, indiquant des résultats que l'on obtient lorsque l'on fait entrer dans le mordant du tartrate de baryte, auquel on a ajouté de l'acide chlorhydrique en quantité variable.

Pour le N° 1 de ce tableau, on a ajouté au tartrate de baryte la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour déplacer la totalité de l'acide tartrique de ce tartrate.

Pour le N° 2 on a diminué cette quantité d'acide de $1/3$.

Pour le N° 3 on l'a diminuée de moitié.

Le résultat de la teinture par le campêche a été de donner, pour ces trois mordants distincts, des couleurs également nourries, différant même peu entre elles par leur nuance plus ou moins violacée.

Dans la teinture par la garance et le carmin d'indigo, sur lesquels le sel de baryte n'a pas eu d'influence sensible, l'intensité des couleurs obtenues a été à peu près proportionnelle à la quantité d'acide chlorhydrique ajouté au tartrate de baryte.

Avant de tirer aucune conclusion finale de ces recherches, je désire compléter le cadre des expériences que je me suis proposé de faire et qui feront encore l'objet d'une prochaine communication que j'aurai l'honneur de faire à l'Académie. »

SUR LES OXYDES DE FER ET DE MANGANÈSE
ET CERTAINS SULFATES CONSIDÉRÉS COMME MOYEN DE
TRANSPORT DE L'OXYGENE DE L'AIR
SUR LES MATIÈRES COMBUSTIBLES.

1859.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XLIX, 287.

PREMIÈRE PARTIE.

Dans l'étude des phénomènes qui s'accomplissent dans les couches superficielles du globe, il ne faut négliger aucune source d'action; car, si faible qu'elle puisse être, lorsqu'elle est aidée par la succession des siècles, elle peut amener dans la constitution du globe les plus importantes modifications.

Les sources d'action qu'il est surtout important d'approfondir sont celles où l'agent principal intervient, non par ses principes constitutifs, mais seulement comme une sorte de navette, pour transporter certains corps et les placer dans des conditions favorables à leur combinaison avec d'autres.

Lorsque, dans nos fabriques, nous faisons intervenir le deutoxyde d'azote pour transporter l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux et faire passer ce dernier à l'état d'oxydation plus avancé, ou lorsque nous employons l'acide acétique comme intermédiaire pour fixer sur le plomb l'oxygène et l'acide carbonique de l'air, nous faisons usage d'un de ces leviers qui, dans la nature, donnent lieu spontanément aux phénomènes les plus variés.

Depuis de longues années, j'ai porté mon attention sur ces

actions successives et lentes, et j'ai mis en relief toute leur importance dans divers Mémoires qui figurent dans le *Recueil des travaux de la Société Impériale des Sciences de Lille*, et dont quelques-uns ont eu l'honneur de l'insertion dans les *Comptes-rendus de l'Académie*.

Ainsi j'ai appelé l'attention des chimistes sur le rôle que joue l'oxygène dans les phénomènes de coloration des végétaux et dans leur décoloration par l'acide sulfureux et par la fermentation putride.

J'ai examiné la propriété de certains corps pouvant servir de réservoir d'oxygène pour le transporter sur les corps oxydables, ajoutant quelques faits aux importantes observations de M. Schœnbein.

Mes recherches sur les efflorescences des murailles m'ont conduit à faire une étude approfondie de la nitrification, où les transformations lentes et successives jouent un si grand rôle.

Cette étude, qui comprend l'action de l'éponge de platine sur divers mélanges gazeux, m'a conduit, dès 1846, à constater qu'il existe une relation intime entre la nitrification et la fertilisation des terres.

J'ai expliqué dès lors comment l'ammoniaque produit immédiat de la décomposition des matières animales, passait, sous l'influence de l'eau aérée et des corps poreux, à l'état d'acide nitrique ou de nitrate d'ammoniaque, et comment, dans les parties inférieures du sol, l'acide nitrique formé, désoxygéné par la fermentation putride, était ramené à l'état d'ammoniaque.

J'ai expliqué encore comment l'ammoniaque intervient, sans décomposition, pour transporter l'acide nitrique sur la chaux et la magnésie, lorsque les carbonates de ces bases font partie constituante des terres arables, de même que le carbonate d'ammoniaque intervient pour déplacer la silice des silicates alcalins, en donnant naissance aux pétrifications siliceuses.

Enfin, dans l'ordre des applications industrielles, j'ai expliqué comment une quantité limitée de carbonate de potasse ou de soude pouvait servir à précipiter indéfiniment du carbonate de chaux à

l'état pulvérulent, de l'eau crayeuse qui sert à alimenter les chaudières à vapeur, en empêchant les incrustations si nuisibles à la conservation de ces chaudières.

Une circonstance particulière a ramené dans ces derniers temps mon attention sur ces phénomènes lents et successifs où interviennent des agents de transport.

ALTÉRATION DU BOIS DE BORDAGE DES NAVIRES.

En parcourant les chantiers de construction de Dunkerque, j'ai eu l'occasion d'examiner les débris d'un navire en démolition, et j'ai constaté avec un vif intérêt une altération profonde des planches de bordage sur tous les points où le bois avait été traversé par des clous ou des chevilles de fer.

A quelques centimètres de distance de ces points, le bois était à demi charbonné par une sorte d'érémacausie; les parties ainsi brûlées se détachaient sous un faible effort, la fibre du bois ayant perdu toute son élasticité.

Rien de pareil ne s'était produit là où le bois avait été fixé au moyen de chevilles en cuivre ou en bois.

J'ai appris depuis de M. de Fréminville, l'habile professeur de construction navale à l'École impériale de la Marine, que ce phénomène était général; qu'il était une cause avérée de la prompt destruction de la coque des navires en bois, et qu'à ce titre il méritait d'être l'objet d'une étude approfondie.

L'explication, qui tout d'abord se présenta à mon esprit, consistait à admettre que le fer, sous l'influence continue de l'eau de mer et de l'air, se rouille rapidement et que l'oxyde formé, en contact avec le bois, subit une action contraire et passe, sous cette influence désoxydante, de l'état de sesquioxyde à l'état de protoxyde.

Le protoxyde reprend à l'air de l'oxygène, le transporte de nouveau sur le bois en lui faisant subir d'une manière continue les altérations dont j'ai parlé.

Ainsi le fer jouerait à l'égard du bois et, par suite, des matières combustibles en général, le rôle du deutoxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique, celui du vinaigre dans la fabrication de la céruse, celui que j'ai attribué au carbonate de soude dans le service des chaudières à vapeur, au carbonate d'ammoniaque dans les pétrifications siliceuses. Le sesquioxyde de fer subirait des modifications analogues à celles que subit, dans les terres arables, l'acide nitrique qui, sous l'influence de la putréfaction des matières organiques, passe à l'état d'ammoniaque pour se régénérer ensuite aux dépens de l'oxygène de l'air ou des corps oxygénants.

Il est d'ailleurs facile de se convaincre que c'est dans les propriétés du fer qu'il faut chercher la cause de l'altération du bois ; car cette altération a lieu sur tous les points où se présente l'oxyde ; elle s'étend parallèlement aux fibres du bois aussi loin que le fer a pu, par quelque dissolvant, être transporté dans son épaisseur.

Si l'altération du bois se bornait au bois de chêne, on aurait à se demander si le tanin n'a pas pu exercer une certaine influence dans la réaction ; mais les mêmes phénomènes se présentent pour le bois de sapin. C'est donc dans l'oxyde de fer seul, quelle que soit la cause de son développement, qu'il faut chercher la clef des altérations observées.

J'ai constaté d'ailleurs que l'oxyde de fer engagé dans le bois n'est pas au même degré d'oxydation dans toute la masse. Il est à l'état de sesquioxyde en plus grande partie, dans les couches superficielles du bois que dans le centre, où la présence du protoxyde a été facilement constatée par le ferrocyanide de potassium.

L'explication précédente suppose que le sesquioxyde de fer peut être réduit partiellement par le seul contact de matières organiques non encore arrivées à leur décomposition putride : voici à ce sujet le résultat de quelques expériences confirmatives.

I. Le sesquioxyde de fer hydraté agité à froid avec des dissolutions diversement colorées, en opère la décoloration d'une manière très-énergique par la formation de laques. Ces laques le

plus souvent contiennent du fer au minimum d'oxydation, la réduction partielle du sesquioxyde ayant lieu par oxydation de la matière colorante (4).

Les couleurs sur lesquelles l'action du sesquioxyde de fer a été le plus énergique, sont celles du bois de campêche, du bois de Brésil, de la cochenille, du bois d'acajou.

La désoxydation a été presque nulle par l'indigo et le tournesol.

Ces résultats pouvant s'expliquer par la grande affinité qu'ont pour l'oxygène certaines matières colorantes, dans l'état où elles se rencontrent dans les plantes, j'eus recours pour d'autres essais à des matières organiques placées, par leur composition et leurs propriétés, dans des conditions plus rapprochées du ligneux.

II. Des dissolutions de sucre de canne, de glucose, de gomme ont été soumises à l'ébullition en présence de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

La réduction a été des plus énergiques par le glucose, moindre par le sucre de canne, et faible par la gomme. Avec le glucose, la réaction est déjà sensible à froid.

III. J'ai essayé enfin l'action de l'essence d'amandes amères sur de l'hydrate de sesquioxyde de fer séché à 400 degrés. La réaction a eu lieu dans un tube de verre fermé à la lampe, lequel a été maintenu à la température de 400 degrés pendant dix heures.

Dans cette expérience, il s'est produit une grande quantité de benzoate de protoxyde de fer. Une partie de l'oxyde non combiné était à l'état de protoxyde.

(4) Voici, à l'égard de la formation des laques colorées, l'opinion de notre illustre confrère M. Chevreul :

« On admet généralement que le protoxyde de fer ne forme avec les matières colorantes organiques, des combinaisons colorées employées en teinture, qu'autant qu'il passe à l'état de protoxyde. Aussi dit-on que la base du sulfate de protoxyde de fer a besoin de prendre de l'oxygène à l'atmosphère pour constituer la matière colorée qui s'applique sur les étoffes dans la teinture en noir, cependant cette proposition n'est pas démontrée; car il ne serait pas impossible que l'oxygène se portât sur la matière organique elle-même au lieu de suroxyder le fer. » *Leçons de Chimie appliquée à la teinture*; 44^e leçon.

Ajoutons que des phénomènes de destruction de la matière organique au contact de l'oxyde de fer se produisent tous les jours sous nos yeux. Il n'est personne qui n'ait été à même de constater qu'après un ou deux lessivages des tissus de lin ou de coton, les taches d'encre sont remplacées par des trous. Les impressions en rouille présentent les mêmes inconvénients, et trop souvent les étoffes teintes en noir prennent une teinte brune; et comme elles perdent de leur solidité, on les soupçonne d'avoir été *brûlées en teinture*, pour me servir de l'expression consacrée.

J'ajouterai encore les faits suivants, observés dans une longue pratique du blanchiment par un de mes élèves, M. Dietz.

I. Lorsque les parois intérieures des cuves de lessivage en tôle, par la séparation des incrustations calcaires qui les recouvrent habituellement, sont mises à nu, et que sur quelque point le fer se trouve en contact immédiat avec les tissus, ces derniers, dans les parties supérieures où l'air a un facile accès, se couvrent de rouille, et, dans toutes les parties tachées, leur altération devient inévitable (1).

II. Lorsque dans les tissus communs fabriqués avec des déchets de coton il se trouve des paillettes de fer provenant des cardes ou autres appareils mécaniques, ce fer se rouille pendant les opérations du blanchiment, et en quatre ou cinq jours l'étoffe est trouée sur les points où la rouille a été déposée.

(1) M. Édouard Schwartz, l'un des plus habiles industriels de l'Alsace, qui s'est livré à l'étude des causes qui donnent lieu aux altérations en question, prétend que dans la teinture les protoxydes de fer et de manganèse, qu'on dépose sur les tissus et qu'on oxyde en vue d'obtenir le sesquioxyde de fer et le bioxyde de manganèse, qui sont de véritables matières colorantes, déterminent souvent l'oxydation du tissu lui-même sur lequel ils sont appliqués; et il établit cette proposition : *qu'une substance en s'oxydant détermine aussi l'oxydation du corps en présence duquel elle se trouve, alors même qu'à l'état d'isolement ce dernier n'est pas oxydable.*

Je pense que les considérations dans lesquelles je suis entré ne laisseront plus de doute sur la cause à laquelle l'altération des tissus doit être attribuée.

A l'oxydation *par entraînement* que suppose M. Schwartz, je substitue une succession de réactions qui n'a de limites que la destruction de la matière combustible. (Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, vol. I, p. 314).

Il me paratt évident que cette action si énergique du sesquioxide de fer n'est pas étrangère aux causes qui déterminent les inflammations spontanées si fréquentes dans les déchets de coton ou de laine. Si l'oxydation des huiles qui imprègnent souvent ces matières est une circonstance favorable à ces inflammations, la place où l'oxyde de fer a été déposé est probablement le point de départ de l'incendie.

Les résultats de mes expériences et tous ces faits journallement observés et bien connus des teinturiers et des blanchisseurs paraissent concluants, pour faire admettre par les chimistes que le sesquioxide de fer peut servir à transporter d'une manière continue l'oxygène de l'air sur les matières organiques et en hâter la destruction. Cet oxyde fait en quelque sorte fonction de réservoir d'oxygène se remplissant aux dépens de l'air au fur et à mesure qu'il se vide au profit de la combustion des corps combustibles.

En ce qui concerne l'altération du bois de bordage des navires, aujourd'hui que les causes de cette altération sont mises en évidence, il suffira sans doute pour l'éviter, d'étamer ou de zinguer les clous et chevilles en fer ou de les remplacer par des clous ou des chevilles en cuivre.

J'aborderai dans la seconde partie de ce travail les considérations agronomiques et géologiques qui s'y rattachent. »

DEUXIEME PARTIE.

PRODUCTION D'ACIDE NITRIQUE.

Dans la première partie de ce travail, j'ai voulu appuyer de preuves expérimentales au point de vue théorique, la proposition dans laquelle j'admets que le sesquioxide de fer, en contact avec les matières organiques, agit comme oxydant, tandis que ces dernières jouent le rôle de réducteurs. De cette démonstration découlait un fait d'une grande importance pour la physiologie végétale en même temps que la confirmation de quelques points relatifs à mes

observations déjà anciennes sur l'intervention de certains oxydes métalliques dans la formation nitrifière.

En 1846, dans un Mémoire sur la *relation entre la nitrification et la fertilisation des terres*, après avoir parlé de la formation de l'ammoniaque, je disais (1) : « J'ai une profonde conviction que la fertilité du sol dépend aussi de la réaction inverse à celle qui transforme les nitrates en sels ammoniacaux ; je veux dire de la transformation de ces mêmes sels ammoniacaux en nitrates, transformation qui a lieu dans les parties superficielles des terrains d'une composition chimique et dans des conditions d'humidité et de température convenables.

» Il y a donc, dans mon opinion, à envisager deux actions distinctes, l'une superficielle qui, sous l'influence de l'oxygène de l'air, tend à fixer l'élément fertilisant par la nitrification, l'autre résulte de la réaction que subissent les nitrates à une certaine profondeur dans le sol par la puissance de désoxygénation de la fermentation putride. »

A l'appui de l'intervention des oxydes métalliques facilement réductibles, dans la formation de l'acide nitrique, j'ai rappelé dans le même travail de nombreux résultats d'expériences publiés dès 1838 et dont le résumé se trouve dans le *Compte-rendu* de la séance de l'Académie des Sciences du 20 novembre 1846.

On y lit :

« En étudiant la transformation du gaz ammoniac en acide nitrique par son contact, à une température élevée, avec le peroxyde de manganèse, j'ai reconnu qu'on peut trouver dans cet oxyde un agent précieux pour transporter *indéfiniment* l'oxygène de l'air sur l'ammoniaque. MnO_2 , par une première oxydation de l'ammoniaque, passe à l'état de MnO que le contact de l'air transforme aussitôt en Mn^2O^3 . lequel est susceptible de servir encore à l'oxydation de l'ammoniaque.

» En chauffant un mélange de bioxyde de manganèse ou de

(1) Expériences chimiques et agronomiques, p. 403, in-8° (V. Masson, Paris).

» bioxyde de plomb, ou enfin de minium et d'acide sulfurique
» faible en présence du sulfate d'ammoniaque, l'ammoniaque du
» sulfate est transformée en acide nitrique qui distille. »

Abordant à cette occasion d'autres moyens d'oxydation, j'ajoute :

» Lorsqu'on chauffe dans une cornue un mélange de bichromate
» de potasse, d'acide sulfurique et de sulfate d'ammoniaque, il
» distille une grande quantité d'acide nitrique. »

Ces derniers résultats ont lieu en remplaçant le sulfate d'ammoniaque par toute autre matière azotée, albumine, gélatine, etc., pourvu qu'il y ait assez de bioxyde de manganèse ou d'acide chromique pour brûler non-seulement l'hydrogène et le carbone, mais encore pour oxyder l'azote.

D'un autre côté, j'ai constaté dans mes recherches de 1838 que lorsqu'on conserve à une douce chaleur du protoxyde hydraté de fer ou d'étain, en contact avec une dissolution faible de nitrate de potasse, il se forme une quantité notable d'ammoniaque aux dépens de l'azote de l'acide nitrique.

Si l'on considère le rôle que joue dans ce dernier cas le protoxyde de fer, rôle en tout analogue à celui qu'il joue dans la décoloration de l'indigo des cuves bleues de nos teinturiers, et celui qu'il convient d'attribuer à ce même oxyde au maximum d'oxydation, lorsqu'il détruit la couleur de l'indigo par oxydation, on sera frappé de l'analogie des faits observés d'ancienne date, avec ceux signalés dans ma dernière communication à l'Académie.

Lorsqu'on soumet à une température de 150 degrés une dissolution bleue d'indigo à l'action du sesquioxyde de fer hydraté, la destruction de la couleur par cet oxyde est presque immédiate et aussi complète qu'elle l'est par le chlore. Je suis arrivé au même résultat avec un grand nombre de matières colorantes, ce qui doit faire considérer le sesquioxyde de fer comme un de nos agents de décoloration les plus énergiques.

Lorsque, indépendamment des faits consignés dans la première partie de ce travail et des résultats que je viens de rappeler, on en-

visage qu'il suffit de chauffer un mélange d'ammoniaque et d'air pour déterminer la formation de l'acide nitrique, et qu'il suffit de laisser des matières animales se pourrir au contact de l'air pour y voir se développer du nitrate d'ammoniaque, ainsi que je l'ai indiqué dans mon premier Mémoire sur la nitrification, publié en décembre 1838; enfin, lorsqu'on dit de M. Collard de Martigny, de l'acide nitrique se forme par le seul contact de l'air avec un mélange de chaux hydratée et d'un sel ammoniacal, peut-il rester le moindre doute sur le concours du sesquioxyde de fer pour transformer en acide nitrique l'azote des matières animales qui font partie des engrais? L'action, quoique moins énergique, n'est-elle pas aussi certaine que la transformation du carbone en acide carbonique?

M. Liebig a constaté que le peroxyde de fer chauffé à une haute température peut transformer l'ammoniaque en acide nitrique (*Gmelin's Handbuch der Chemie*, t. VI, p. 847, 5^e édit.). J'ai été à même de reconnaître que cette transformation ne se faisait pas avec la même facilité que lorsqu'on fait intervenir le bioxyde de manganèse.

Jusqu'ici on a généralement considéré l'oxyde de fer comme n'exerçant d'autre influence sur la fertilisation des terres que celle de les rendre plus aptes à absorber les rayons solaires ou à condenser l'ammoniaque de l'air ou des engrais; on a admis aussi qu'au moment de l'oxydation du fer, il pouvait se produire de l'ammoniaque aux dépens de l'eau et de l'air.

Si des expériences pratiques viennent confirmer les conclusions théoriques que je crois pouvoir tirer de mes expériences, si l'efficacité des oxydes de fer et de manganèse vient à être mise hors de toute contestation, l'industrie des produits chimiques pourrait offrir, sans grands frais, à l'agriculture ces oxydes à l'état d'hydrates, et par conséquent dans des conditions où, après une exposition suffisante à l'air, leur action serait des plus énergiques (1). En effet, les résidus de la fabrication du chlore qui sont

(1) Il en serait de même des oxydes de fer et de manganèse qui seraient utilisés comme agents décolorants ou désinfectants.

le plus souvent, malgré les applications diverses dont ils ont été l'objet, des sujets d'embarras dans nos fabriques, peuvent être décomposés par la chaux, et les oxydes après leur exposition à l'air pourraient être livrés aux cultivateurs à l'état d'une pâte sèche facile à répandre sur les terres ou à mêler aux engrais. Mais, hâtons-nous de le dire, une longue expérience peut seule prononcer d'une manière définitive sur l'application nouvelle. En agriculture surtout, les innovations ne doivent être proposées qu'avec la plus grande circonspection.

PRODUCTION D'ACIDE CARBONIQUE.

J'ai mis hors de doute l'action des oxydes de fer et de manganèse sur le carbone des matières organiques. Si avant mes expériences cette action n'a pas encore fixé l'attention des chimistes, lorsque ces matières sont dans leur état naturel, il n'en est pas de même lorsqu'elles sont à l'état de putréfaction.

La première observation qui ait été publiée sur ce dernier point est de M. Kindler, et se trouve consignée dans les *Annales de Physique et de Chimie de Poggendorf*, vol. XXXVII, p. 203.

M. Kindler a remarqué que des racines d'arbres pourries, et qui se trouvaient engagées dans un sable ferrugineux, avaient graduellement enlevé le fer de ce sable, de sorte que celui-ci, au bout de quelque temps, était devenu incolore à une distance de 2 à 3 centimètres de la racine. Dans son travail, cet auteur pense qu'il s'est formé un acide organique qui a réduit le fer et l'a dissous à l'état de protoxyde. Puis ce sel soluble se trouvant dans son parcours sous l'influence de l'air, se transforme en sel basique insoluble qui se précipite et qui s'accumule sur le sol des marais et des prairies où l'eau séjourne (4).

(4) Le phénomène s'expliquerait tout aussi facilement en admettant la transformation du sesquioxyde de fer en carbonate de protoxyde dissous par un excès d'acide carbonique. (F. K.)

En 1846, M. Daubrée, doyen de la Faculté des Sciences de Strasbourg, ayant observé les mêmes phénomènes dans la plaine du Rhin, et se fondant sur cette désoxydation et réoxydation du fer, s'en est servi pour expliquer la formation du minerai de fer des marais et des lacs (1).

Ce savant géologue, pour fixer le rôle que joue l'oxyde de fer dans ces circonstances, s'exprime ainsi : « Les eaux qui découlent » de la surface du sol, le long des racines en voie de décomposition, » se chargent dans leur trajet d'un acide capable de dissoudre l'oxyde de fer. »

M. Berzelius, dans l'analyse qu'il a faite de l'eau minérale de Porla, avait découvert les acides crénique et apocrénique. Ce fait acquis à la science, M. Daubrée estime « qu'il est probable que dans » ces divers cas le fer se trouve combiné en partie à ces mêmes » acides et tenu en dissolution par l'acide carbonique. »

M. Berzelius avait constaté d'ailleurs que le crénate de protoxyde de fer passait, au contact de l'air, à l'état de sous-crénate de sesquioxyde de fer avec dégagement d'acide carbonique.

Enfin, en 1856, M. Hervé Mangon, dans un intéressant travail sur le drainage (2), attribue l'obstruction fréquente des drains par des dépôts ferrugineux, à une cause analogue à celle assignée par M. Daubrée à la formation du minerai de fer des marais.

En résumé, mes recherches sur l'altération du bois des navires en contact avec le fer, les résultats de mes nombreuses expériences, tendant à appuyer mon opinion sur la cause de cette altération, sans même qu'il soit nécessaire de faire intervenir la fermentation putride, enfin les observations de MM. Kindler, Daubrée et Mangon sur la désoxydation du sesquioxyde de fer par la putréfaction des matières organiques, mettent hors de doute l'action de cet oxyde pour hâter la combustion du carbone des engrais en fournissant ainsi aux plantes l'acide carbonique qui leur est nécessaire.

Il est inutile d'ajouter que cet oxyde est sans action sur les

(1) *Annales des Mines*, 4^e série, t. X.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 25 août 1856.

terrains où il ne se trouve pas en présence des matières organiques, tandis que son emploi promet d'excellents résultats dans les terres récemment défrichées et chargées de beaucoup de débris de végétaux.

On ne saurait contester que l'oxyde de manganèse ne joue un rôle analogue. Dans maintes circonstances nous trouvons cet oxyde isolé et dans des conditions d'hydratation où il peut servir de moyen de transport de l'oxygène sur les matières organiques (1).

J'ai réuni dans ce travail tout ce que j'ai pu trouver de documents étrangers à mes propres observations, et j'ai l'espoir qu'en présence des faits que j'ai constatés et des opinions des auteurs qui avant moi, se sont occupés des questions soulevées, l'influence des oxydes de fer et de manganèse occupera une place plus importante dans les études de nos physiologistes et de nos géologues, et qu'elle fixera plus particulièrement l'attention de nos agronomes.

Au point de vue philosophique on reconnaîtra, j'espère, que ces agents concourent puissamment à la destruction de la matière organisée et à sa transformation en aliments appropriés au développement d'une organisation nouvelle, ce cercle éternel où se meut la matière.

Je me réserve de compléter les considérations précédentes par l'exposé du rôle que jouent dans l'agriculture certains sulfates, et en particulier ceux de chaux et de fer. Les belles recherches géologiques de M. Ebelmen ont d'avance mis cette question hors de doute, en ce qui concerne le sulfate de fer; je n'aurai pas de peine à démontrer que le plâtre agit d'une manière analogue. On sait la facilité avec laquelle ces sels se décomposent au contact des corps en putréfaction pour reprendre ensuite à l'air, l'oxygène perdu. Ils peuvent donc au même titre que les oxydes de fer et de manganèse hâter la combustion des matières organiques dans les terres arables, et en augmenter la fertilité. »

TROISIEME PARTIE.

Les deux premières parties de ce travail ont été principalement consacrées à étudier l'action des oxydes métalliques sur les corps combustibles, et l'influence de cette action sur la fertilisation du sol, en bornant ces appréciations à l'action de ces oxydes sur les principes constitutifs des matières organiques. Sans sortir de ce cadre, je vais examiner l'influence du sulfate de chaux et du sulfate de fer dans l'agriculture.

DU SULFATE DE CHAUX CONSIDÉRÉ COMME AGENT D'OXYDATION.

Notre illustre confrère M. Chevreul, dans ses études sur l'hygiène des villes populeuses, a fait connaître avec quelle facilité le sulfate de chaux des eaux séléniteuses était converti en sulfure de calcium sous l'influence désoxydante de la putréfaction des matières organiques (1). D'un autre côté, lorsqu'on envisagee avec quelle facilité le sulfure de calcium passe de nouveau à l'état de sulfate de chaux, au contact de l'air, on n'aura pas de peine à admettre que le plâtre peut concourir, de même que les oxydes de fer et de manganèse, à hâter la combustion des matières organiques dans les terres arables.

Je suis d'autant plus convaincu qu'il en est ainsi, que dans l'enquête publique provoquée par le Gouvernement sur l'efficacité du plâtre dans l'agriculture, on a été unanime pour constater que cette efficacité n'a lieu qu'à la condition de la présence de matières organiques dans les terres; que, récemment encore, un agricul-

(1) Des sulfates beaucoup plus stables que le plâtre ne résistent pas à l'action désoxydante des matières organiques. J'ai été souvent à même de constater que le sulfate artificiel de baryte en pâte, par le seul contact du bois des tonneaux qui servent à le renfermer, se réduit partiellement et contracte une odeur d'acide sulfhydrique.

teur de la Haute-Marne, M. Disieux, par des expériences directes a constaté l'action très-efficace du plâtre mêlé au fumier dans la culture des céréales, lorsque jusqu'ici l'utilité du plâtrage des terres dans cette culture était contestée.

Il ne s'ensuit pas toutefois que le plâtre n'intervienne pas, ainsi que l'a indiqué M. Liebig, comme moyen de fixation de l'ammoniaque, et qu'il n'y ait plus de difficulté d'expliquer pourquoi le plâtre agit plus efficacement sur certaines récoltes, telles que celles du trèfle, de la luzerne ou du sainfoin, que sur celles des plantes sarclées, des céréales, etc.; mais de ce qu'une explication rencontre quelques objections, il ne faut pas la rejeter à priori, lorsque d'ailleurs elle est d'une application générale. Du reste, MM. Th. de Saussure et Pictet n'ont-ils pas déjà émis l'opinion que le plâtre agit sur le terreau dont il hâte la décomposition, en faisant concourir ses éléments à la nutrition des végétaux (de Gasparin, t. I. p. 87) et certes l'opinion de ces physiologistes mérite un examen sérieux.

Ainsi, dans mon opinion, conforme à celle de M. de Saussure, dans le plâtrage des terres, il n'y a pas seulement à envisager l'action de la base, mais aussi celle de l'acide sulfurique qui, abstraction faite de la fixation de l'ammoniaque, joue un rôle analogue à celui que j'attribue à l'oxyde fer, dans la végétation, rôle que les physiologistes ont attribué à ce même oxyde dans les modifications que subit le sang dans la respiration des animaux.

M. Boussingault attribue au plâtre des effets analogues à ceux du chaulage.

« Dans la supposition, assez vraisemblable, dit ce savant agronome, que le plâtre agit comme le carbonate de chaux, il faut concevoir qu'une fois en présence des engrais, le sulfate de chaux se décompose, et que le résultat de cette décomposition est le carbonate de chaux dans un grand état de division, et, par cette raison même, facilement absorbable. »

Toutefois, le dégagement de la totalité de l'hydrogène sulfuré dans cette hypothèse ne paraît pas possible, et tant qu'il reste des

traces de ce corps, les conditions continues d'une absorption de l'oxygène de l'air, et, par conséquent, aussi les causes de la combustion des matières organiques des engrais, me paraissent subsister.

DU SULFATE DE FER CONSIDÉRÉ COMME AGENT D'OXYDATION.

Les matières désoxygénantes, en général, sont contraires à la végétation. L'action des meilleurs engrais (l'engrais flamand, par exemple), ne peut fertiliser immédiatement des terres extraites du sol à une certaine profondeur. Il faut que, par un contact prolongé de l'air, le protoxyde de fer qu'elles contiennent se soit peroxydé. J'ai constaté, en outre, que des émanations du goudron peuvent arrêter toute végétation dans les couches de champignons. Tous ces faits tendent à faire admettre, que le sulfate de protoxyde de fer ne peut produire sur les cultures que des effets nuisibles.

M. Gris, à qui nous devons quelques expériences sur l'influence des sels de fer sur la végétation, a signalé des résultats avantageux, mais à coup sûr, on doit admettre que ces résultats n'ont pu être produits qu'après que l'oxyde de ces sels a été porté au maximum d'oxydation. Cette expérimentateur, établissant une analogie entre cette action et celle que les sels de fer exercent sur l'organisation animale, a pensé que ces sels contribuaient à donner aux plantes des couleurs vives et les guérissaient d'une sorte de chlorose, inhérente à la culture dans les terres blanches et froides.

Quoi qu'il en soit, on connaît l'emploi qui a lieu de temps immémorial dans l'agriculture, des terres noires pyriteuses, celles du département de l'Aisne, par exemple; mais il est utile d'ajouter que l'action de ces terres n'est efficace que lorsqu'elles ont été pendant quelque temps exposées à l'air, sans doute le temps nécessaire pour transformer le sulfure de fer en sulfate, et ce dernier en sulfate basique de sesquioxyde de fer ou même en sesquioxyde par la décomposition de ce dernier sel par l'alumine ou le carbonate. Cela revient à dire que les sels de fer exercent sur la végétation, après un long contact avec l'air, la même influence que le sesqui-

oxyde de ce métal ; qu'ils hâtent la combustion des engrais et facilitent la production de l'acide carbonique, voire même celle de l'acide nitrique.

M. Thaër, dont le nom fait autorité dans la science agronomique, admet l'efficacité de l'action du sulfate de fer dans les tourbes vitriolées et considère comme probable la décomposition de l'acide sulfurique, dont l'oxygène, se combinant avec le carbone, peut donner de l'acide carbonique ou quelque autre matière favorable à la végétation (1).

Enfin, un auteur justement célèbre. M. Ebelmen, dans son travail sur la décomposition des silicates, envisageant la question au point de vue géologique, estime que la décomposition des matières organiques n'est pas sans influence sur la décomposition de ces roches ; il pense que cette décomposition exerce une action dissolvante principalement sur les éléments ferrugineux du sol. Il est probable, dit-il, que des acides organiques autres que l'acide carbonique concourent à cette réaction.

Puis, examinant les relations qui existent entre l'altération des silicates et la composition de l'air atmosphérique, et les causes qui tendent à modifier cette composition, il s'exprime ainsi : « Si l'oxydation des roches ferrifères désagrégées donne du peroxyde de fer et soustrait à l'atmosphère beaucoup d'oxygène, la formation des pyrites tend à rétablir l'équilibre ; on voit ce minéral se produire à l'époque actuelle dans tous les cas où des matières organiques en décomposition se trouvent en contact avec des oxydes ou du sulfate de fer, à l'abri de l'influence oxydante de l'air. »

M. Ebelmen ajoute, en ce qui concerne la production de l'acide carbonique étranger à la respiration et à la combustion ;

« La décomposition de ces mêmes pyrites conduit à un résultat inverse du précédent, et comme le produit de cette altération

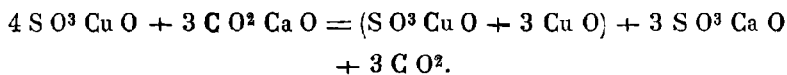
(1) De Gasparin, *Cours d'Agriculture*, t. VI, p. 83, 94.

» finira par rencontrer du carbonate de chaux, il en résulte, en
» définitive du peroxyde de fer, du sulfate de chaux, et la mise en
» liberté d'une certaine quantité d'acide carbonique. »

J'ai fait une étude particulière de ce mode de production de l'acide carbonique, et j'y ai été engagé par une observation faite, il y a quelques années, en étudiant divers procédés de *teinture des pierres calcaires*.

J'ai vu qu'en faisant chauffer de la craie dans une dissolution de sulfate de cuivre bien neutre et exempte de fer, la pierre se teint en un beau vert, et que de l'acide carbonique se dégage dès que la température s'élève à 60 degrés.

En examinant le résultat de la réaction, j'ai vu qu'il s'était produit un mélange de sulfate de chaux et d'un sulfate basique de cuivre. Ce dernier produit, d'une fort belle couleur verte, correspond, par sa composition, à un produit naturel assez rare d'ailleurs, auquel on a donné le nom de *brochantite*, et dont la formule est $S O^3 Cu O + 3 Cu O$, et la réaction qui lui donne naissance peut être formulée comme suit :



Le sulfate quadribasique qui se forme retient 3 équivalents d'eau.

Préparé, comme je viens de l'indiquer, on peut l'isoler du sulfate de chaux, en le faisant bouillir avec une grande quantité d'eau. Ce même produit peut être obtenu en faisant chauffer une dissolution de sulfate de cuivre en excès avec du carbonate de magnésie. C'est même un moyen plus convenable pour étudier le phénomène, parce que le sulfate de magnésie formé est plus facile à séparer par le lavage que le sulfate de chaux.

Des composés analogues sont obtenus, d'après Proust, Berzelius et Brunner, quand les oxydes de cuivre et de zinc, précipités par la potasse ou l'ammoniaque, sont mis en contact avec le sulfate

de cuivre, et, d'après Kuhn, lorsqu'on abandonne au contact de l'air de la dissolution de sulfate de cuivre dans l'ammoniaque.

Enfin, la formation d'un sulfate basique de cuivre a encore été signalée par M. Demarçay dans une étude approfondie qu'il a faite de l'action des carbonates de chaux, de baryte et de magnésie sur les sels métalliques, au point de vue exclusif de l'analyse chimique.

Lorsqu'on traite à chaud les sels de protoxyde de fer et de manganèse par la craie, il ne se dégage pas d'acide carbonique, parce qu'il se forme d'abord des carbonates de fer ou de manganèse; mais cet acide est déplacé au fur et à mesure que l'oxygène de l'air fait passer les protoxydes de ces sels à l'état de peroxydes. C'est ainsi, mais seulement ainsi, que se confirme l'opinion de M. Ebelmen en ce qui concerne la formation du peroxyde de fer par le contact du sulfate de fer avec la craie; or, il est utile d'ajouter que les réactions signalées dans mes essais peuvent se produire lentement à froid (1), et que les chlorures donnent des résultats analogues à ceux observés; il se forme, dans ce dernier cas, des oxychlorures hydratés. Les taches jaunes ou vertes qui se produisent sur nos monuments de marbre blanc, partout où ces marbres sont en contact avec du fer ou du bronze, n'ont pas d'autre origine.

J'ajouterai, au point de vue de la production de l'acide carbonique étranger à la combustion du carbone, que le dégagement de cet acide n'a pas lieu seulement par le contact du sulfate de sesquioxyde de fer avec la craie, mais aussi par son contact avec le carbonate de magnésie ou les dolomies, et que lorsque l'oxydation des pyrites a lieu en présence de l'argile et qu'il s'est formé du sulfate d'alumine, comme cela a lieu dans nos terres pyriteuses du département de l'Aisne, ce sulfate agit énergiquement sur la craie des terres arables, et donne du plâtre et de l'alumine avec dégagement d'acide carbonique.

(1) Des ossements et des coquilles qui ont séjourné longtemps en présence d'une dissolution de sulfate de cuivre prennent une fort belle couleur verte.

Ainsi se justifie doublement l'efficacité de l'emploi des terres pyriteuses dans l'agriculture, par la production d'acide carbonique dont il vient d'être question et par la production de cet acide due à l'action subséquente du sesquioxyde de fer sur les matières organiques.

OXYDATION DES MÉTAUX PAR LES OXYDES.

Jusqu'ici je n'ai envisagé l'action des oxydes comme agents d'oxydation qu'au point de vue de la combustion des principes constitutifs des matières organiques. Cette action peut être généralisée davantage. En ce qui concerne l'oxyde de fer, j'espère mettre en évidence qu'il agit directement ou indirectement comme agent d'oxydation sur les métaux à la surface desquels il se forme.

On peut admettre que, dès qu'une tache de rouille s'est produite sur le fer, le métal est successivement rongé, parce que, de même que je l'ai expliqué pour les matières organiques, la partie du fer qui est immédiatement en contact s'oxyde aux dépens de l'oxygène du sesquioxyde de fer, lequel, après cette réduction partielle, reprend à l'air l'oxygène qu'il a perdu. L'oxyde de fer agit donc, d'une manière continue, comme moyen de transport de l'oxygène de l'air sur le métal.

On connaît l'empressement que l'on met généralement à recouvrir d'une peinture huileuse ou de goudron, le fer et la fonte qui entrent dans nos constructions et qui doivent être exposés à l'air. Dans ces transformations, je n'exclus pas l'influence de l'action galvanique, et par suite la décomposition de l'eau; il importe d'ajouter, d'ailleurs, que la réaction ne peut avoir lieu qu'à la faveur de l'humidité qui, en présence du sesquioxyde de fer, reste constante, car, lorsque le fer a décomposé l'eau, l'hydrogène naissant est réoxydé et converti en grande partie en eau par le contact de cet oxyde.

C'est par cette oxydation lente et continue du fer que j'explique la profonde altération que subissent les chaudières à vapeur

dans la partie exposée à l'air, lorsque, par des suintements continus à travers les joints des tôles ou par les robinets, les parois sont exposées à l'air dans un état d'humidité constante. Cette oxydation des surfaces extérieures se manifeste surtout lorsque les chaudières sont en chômage, et l'on peut dire, avec certitude, qu'il périt autant de chaudières par la rouille que par l'action du feu (4).

Des phénomènes analogues se produisent pour le cuivre, et ces altérations marchent plus rapidement encore, lorsqu'au lieu de l'eau seulement et de l'acide carbonique de l'air, il intervient quelque matière saline ou des acides plus énergiques, comme l'acide acétique qui, dans la fabrication du verdet, intervient essentiellement comme auxiliaire dans ce transport continu de l'oxygène de l'air sur le métal. L'opinion de l'oxydation continue de certains métaux par les oxydes se justifie, d'ailleurs, par les résultats de l'analyse des couches d'oxyde qui se forment à la surface des métaux. Lorsque ces couches ont acquis quelque épaisseur, on reconnaît très-bien, de même que par l'analyse des battitures, que la partie qui a été immédiatement en contact avec le métal est dans un état d'oxydation moins avancé que les parties extérieures.

On sait, d'ailleurs, que du perchlorure de cuivre en contact avec du cuivre métallique passe à l'état de protochlorure; un phénomène analogue a lieu lorsque le fer agit sur le sesquichlorure de fer; de même du fer divisé, en contact avec du sesquioxyde de fer hydraté et de l'eau, donne de l'oxyde de fer magnétique. L'oxydation du fer divisé, par l'eau seule, est réalisée dans la préparation de l'éthiops martial, mais cela n'exclut pas l'intervention des oxydes, ainsi que je l'ai indiqué en maintenant en contact avec le fer, l'eau nécessaire à la réaction.

(4) Il est d'un haut intérêt de protéger les parois des chaudières exposées à l'air par des enduits imperméables à l'eau et résistant à la chaleur. Les silicates solubles associés au sulfate artificiel de baryte pourront sans doute être, dans cette circonstance, d'un grand secours.

CONSIDÉRATIONS GÉOLOGIQUES.

Je pense que l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre interviennent dans la rapide oxydation des sulfures naturels comme dans l'oxydation des métaux, sans cependant qu'il soit nécessaire d'admettre que ces sulfures ne puissent pas passer directement à l'état de sulfates par le seul contact de l'air; n'est-ce pas dans la rapide oxydation des pyrites, lorsqu'à leur surface il s'est développé une couche de peroxyde de fer, qu'il faut chercher l'explication de ces épigénies si curieuses des sulfures de fer en oxyde de fer hydraté, qui conserve tantôt la forme cubique de la pyrite jaune ou celle du prisme rhomboïdal ou même de cristaux crêtés appartenant au fer sulfuré blanc.

Voici les faits qui m'ont conduit à ces considérations géologiques, c'est encore dans le port de Dunkerque que j'ai fait mes premières observations à cet égard.

Il y a quelques années, des pêcheurs avaient retiré de la rade de ce port un affût de canon qui, par sa forme et l'état d'altération où il se trouvait, devait faire admettre un séjour de plus d'un siècle dans l'eau. Le bois, détruit en partie, était profondément altéré et perforé. Ce qui, dans cette pièce, a frappé mon attention, c'est que les armures de fer avaient presque entièrement disparu, et que le bois dans lequel elles avaient été fixées se trouvait en grande partie remplacé par du sesquioxyde de fer hydraté occupant un espace beaucoup plus considérable que l'espace occupé primitivement par le fer.

Dans ces masses ferrugineuses, partout où le carbone du bois avait disparu, l'oxyde de fer avait pris la structure fibreuse du bois; en deux mots, c'était du bois pétrifié et transformé en limonite. Depuis ces premières observations, j'ai reconnu que le contact de l'oxyde de fer opérait dans la nature des épigénies analogues. Ainsi, dans un voyage récent dans les Landes, où j'ai eu occasion de rencontrer M. Jacquot, ingénieur en chef des mines, ce géologue

distingué m'a fait voir des glands et autres fruits transformés en limonite par leur séjour prolongé dans des sables ferrugineux. C'est là une éclatante démonstration de la théorie que je cherche à faire prévaloir.

J'ajouterai que cette opinion est entièrement conforme à celle exprimée par M. Marchand, pharmacien à Fécamp, dans un travail très-complet sur les eaux potables.

Quant à l'agent qui sert de moyen de transport du fer, il me paraît être de nature diverse : l'acide carbonique qui résulte de la combustion du carbone qui disparaît dans ces transformations, joue sans doute un grand rôle, mais son action n'exclut pas celle d'acides organiques, celle de l'acide crénique, par exemple; mais, à cet égard, partageant l'opinion de M. Hervé Mangon, je pense, avec ce savant ingénieur, que rien de bien précis n'est encore acquis à la science relativement au véritable dissolvant du fer dans ces circonstances.

Quoi qu'il en soit, l'eau seule et l'acide carbonique de l'air interviennent dans l'oxydation du fer par la rouille, à moins qu'on ne veuille attribuer un certain rôle à l'ammoniaque qui peut se former.

Les matières salines de l'eau de mer facilitent les réactions, car il est à remarquer que les chevilles de fer altèrent plus promptement le bois de nos navires, que les boulons qui fixent les coussinets en fonte, n'altèrent le bois de nos traverses de chemins de fer.

Ce qui existe pour le fer seul me paraît exister pour les sulfures. Je n'en veux d'autre preuve que l'intervention du sel ammoniac dans la consolidation du mastic de fer, consolidation qui repose sur la formation d'un sulfure qui se trouve remplacé par un oxyde sur tous les points où l'air a accès, le sulfure n'intervenant que temporairement; en effet, dans l'examen chimique que j'ai fait de mastics de fer très-anciens, je n'ai plus trouvé que très-peu de soufre ou d'acide sulfurique dans les parties exposées à l'air, tandis que dans les parties protégées le sulfure était persistant. Il en est de

même des scellements de pierres faits avec des crampons de fer et du soufre. Si les pierres sont poreuses, les portions rapprochées de la surface se gonflent et rendent ainsi tout écoulement de liquide impossible; peu à peu le soufre s'y trouve remplacé par des oxydes hydratés qui, en occupant un volume plus considérable que le fer et le soufre, font souvent éclater la pierre.

CONSIDÉRATIONS INDUSTRIELLES.

Dans le cours de ce travail, indépendamment des observations résultant de la prompte altération du bois par le contact du fer, des applications de certains oxydes métalliques et de certains sulfates à la fertilisation des terres par suite de la production de l'acide carbonique, il est quelques autres faits sur lesquels je crois, en terminant, devoir appeler l'attention des industriels,

En traitant de l'action du sulfate de cuivre sur la craie et le carbonate de magnésie, j'ai signalé la production d'une belle couleur verte, qui, je pense, trouvera un utile emploi dans la peinture et dans la fabrication de papiers de tenture. Lorsque la préparation de cette couleur pourra avoir lieu au moyen de sulfate de cuivre et du carbonate de magnésie natif ou des dolomies assez friables ou assez divisés pour agir sur ce sulfate, elle sera des plus économiques, car elle donnera lieu tout à la fois à une production de sulfate de magnésie et à un dégagement abondant d'acide carbonique, qui est utilisable dans la fabrication des eaux gazeuses et des bicarbonates alcalins; on arrivera ainsi à utiliser tous les principes constituants des corps mis en présence.

La couleur verte obtenue, quoique moins foncée et plus terne que le vert de Schweinfurt, a le mérite d'une plus grande stabilité; elle acquiert plus d'éclat vue à la lumière artificielle et surtout ne présente pas, comme les préparations arsenicales, les graves inconvénients qui souvent ont fait agiter, dans les conseils de salubrité, l'opportunité d'interdire l'emploi de ces préparations dans la peinture.

J'ajouterai que si l'on n'a pour but que de produire de l'acide carbonique et du sulfate de magnésie, on peut remplacer le sulfate de cuivre par le sulfate d'alumine, les magmas d'alun, par exemple, dont chaque équivalent d'acide sulfurique donnera un équivalent d'acide carbonique et un équivalent de sulfate de magnésie (1).

Enfin, au point de vue artistique, il n'est pas inutile de constater que par des imbibitions à froid des pierres calcaires poreuses avec des dissolutions de sulfate d'alumine, ces pierres se pénètrent à une certaine profondeur d'alumine et de sulfate de chaux, ce qui en augmente la densité et la pureté. Si après ce traitement on a recours à la silicatisation, le durcissement et l'imperméabilité de la pierre deviennent des plus considérables, sans grande dépense en silicate et sans qu'il se forme aucun sel déliquescent susceptible d'entretenir l'humidité dans les constructions silicatées. »

QUATRIEME PARTIE.

PRODUCTION ARTIFICIELLE D'UN NOUVEAU CIMENT A FROID, A L'AIDE DES RÉSIDUS DES FABRIQUES DE SOUDE ARTIFICIELLE.

Je crois avoir démontré que lorsqu'une tache de rouille se produit sur le fer, cette tache détermine une corrosion qui tend à pénétrer de plus en plus à l'intérieur du métal; que l'extension de la tache n'est pas le résultat de la combinaison directe de nouvelles parties du métal avec l'oxygène de l'air ou celui résultant d'une décomposition de l'eau, mais qu'elle est le produit d'un effet plus compliqué, dans lequel l'oxyde de première formation est l'agent principal. Les parties du métal en contact avec le peroxyde lui empruntent le tiers de son oxygène en formant à ses dépens du protoxyde de fer,

(1) Si l'on se place au point de vue unique de la production d'une couleur verte, on pourra faire réagir à chaud 2 équivalents de chaux sur une dissolution de 3 équivalents de chlorure de cuivre, ce dernier devant rester en excès. On utilisera le chlorure de calcium produit par cette réaction à la transformation du sulfate de cuivre en chlorure de cuivre.

lequel passe à son tour, par une absorption subséquente d'oxygène emprunté à l'air, à l'état de peroxyde.

Il résulte de cette succession d'effets que le peroxyde de fer est dans un état d'équilibre instable et transitoire, tour à tour réduit partiellement et tour à tour réoxydé. Toutefois, pour que cette succession de réductions et d'oxydations se produise, il faut que l'oxyde soit à l'état de peroxyde; car s'il n'était qu'à l'état d'oxyde magnétique, l'oxydation ne s'étendrait pas à de nouvelles parties du métal. Au lieu d'être une cause d'altération, une couverture d'oxyde magnétique serait au contraire un moyen préservatif des plus efficaces contre l'oxydation. Telle est l'opinion émise récemment par M. Thiraut de Saint-Etienne, qui a réussi à utiliser le premier cette propriété. Son procédé consiste à rouiller artificiellement la surface du fer et à faire passer ensuite le peroxyde à l'état de fer magnétique, vraisemblablement anhydre, en plongeant les pièces oxydées dans de l'eau à 80 ou 100°.

Dans ces circonstances, dit M. Thiraut, « un nouveau phénomène » se produit; il ne se forme plus de peroxyde, celui-là même qui » existait se modifie, et de l'oxyde magnétique $Fe^3 O^4$ prend nais- » sance. Ce dernier étant peu altérable, et ne formant plus avec le » fer un élément de pile, le métal se trouve préservé de l'oxydation » lorsqu'il en est couvert. »

Quelques essais consignés dans la deuxième partie de ce travail viennent à l'appui de cette opinion, et démontrent que l'oxyde magnétique est de tous les oxydes de fer le plus stable, celui qui résiste le mieux à l'action désoxydante de certains corps et à l'action oxydante de certains autres, en présence de l'eau. C'est d'ailleurs une opinion déjà généralement accréditée parmi les géologues.

J'ai fait récemment des propriétés oxydantes du sesquioxyde de fer, une application qui fait suite à mes recherches sur l'amélioration de l'hygiène des fabriques de produits chimiques.

Après avoir étudié les conditions de la condensation des vapeurs

acides, que trop souvent ces fabriques laissent échapper dans l'air, au grand préjudice de la végétation, et avoir indiqué l'emploi du carbonate de baryte naturel, la withérite, comme moyen complémentaire de condensation, j'avais porté mes vues sur les moyens de débarrasser les fabriques de produits chimiques des résidus acides provenant de la production du chlore. Ces diverses recherches ont donné naissance à toute une industrie nouvelle, celle de la fabrication en grand de certains sels de baryte, par des procédés tellement économiques, que plusieurs de ces sels, qui jusqu'alors n'étaient employés qu'à l'état de réactifs, ont trouvé dans l'industrie des emplois très-importants.

Enfin l'oxysulfure de calcium, ou résidu du lessivage des soudes brutes, a particulièrement fixé mon attention.

Beaucoup de tentatives ont déjà été faites pour utiliser, d'une manière profitable, le soufre de cet oxysulfure. Toutes, sans exception, ont échoué jusqu'ici, par suite de la complication des procédés pratiques ou des frais considérables auxquels l'application de ces procédés donnait lieu; aussi les résidus de soude sont-ils restés pour nos fabriques une source d'embarras, à cause de leur prompt accumulation en masses considérables et des émanations fétides que, dans ces conditions, leur dépôt répand dans l'air à de grandes distances.

Il arrive souvent que ces amas de résidus s'enflamment spontanément sur divers points, et dès lors une grande quantité d'acide sulfureux se joint au dégagement constant d'acide sulfhydrique. Ces combustions locales, qui donnent lieu à une grande élévation de température, se manifestent à l'œil par le soufre parfaitement cristallisé en octaèdres, comme celui des solfatares, qui se dépose à l'orifice des fissures, où la décomposition de l'acide sulfhydrique par l'acide sulfureux se produit. Dans l'intérieur des amas de résidus qui ont séjourné quelques années à l'air, on aperçoit des cavités ou géodes tapissées de magnifiques cristaux de couleur d'or, dont la composition peut-être représentée par une combinaison de 4 équivalent de sulfite de chaux, 2 équivalents de sulfure de calcium et

6 équivalents d'eau. A l'air, ces cristaux perdent leur couleur jaune; ils blanchissent au fur et à mesure que l'oxydation fait des progrès (4).

Mes premières expériences en vue de l'utilisation des résidus de soude avaient porté sur la décomposition de ces oxysulfures par les résidus de la fabrication du chlore, après leur saturation au moyen de la craie. En opérant cette réaction dans des fours à réverbère, on obtient une masse frittée dont le lessivage donne du chlorure de calcium très-pur. Mais ce chlorure n'a trouvé jusqu'ici que bien peu d'emploi dans l'industrie, et le sulfure de manganèse

(4) M. Des Cloizeaux a bien voulu déterminer la forme des cristaux en question. Je dois à son obligeance la note suivante :

« La combinaison de sulfite de chaux et de sulfure de calcium $\text{Ca O SO}_2, 2 \text{ Ca S} + 6 \text{ HO}$ se présente en tables hexagonales biselées, allongées parallèlement à un de leurs côtés. On peut les regarder comme dérivant d'un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 120° , car la base fait presque exactement le même angle avec chacune des tronca- tures placées sur ses six arêtes. La forme habituelle est alors une combinaison des faces $pb \frac{1}{2} e \frac{1}{2}$: on observe un clivage facile suivant la base p . Les dimensions de la forme primitive, déduites des angles qui ont pu être mesurés avec le plus d'exacti- tude, sont :

$$mm \ 419^\circ 2', \quad b : h :: 4000 : 4035,992.$$

» Les angles calculés, comparés aux angles mesurés, sont :

Angles calculés.	Angles mesurés.
* $pe \frac{1}{2}$ adj. $112^\circ 35'$	$112^\circ 35'$ moyenne.
} $pe \frac{1}{2}$ opp. $67^\circ 25'$	$67^\circ 15'$ à $40'$
} $pb \frac{1}{2}$ adj. $112^\circ 50'$	$112^\circ 22'$ à $45'$
} $pb \frac{1}{2}$ opp. $67^\circ 40'$	$67^\circ 50'$
* $b \frac{1}{2} b \frac{1}{2}$ $124^\circ 45'$ avant.....	$124^\circ 45'$
$b \frac{1}{2} e \frac{1}{2}$ adj. $125^\circ 30'$	$125^\circ 46'$ moyenne.

» La substance possède une double réfraction énergique; les deux axes optiques sont situés dans un plan vertical parallèle à la grande diagonale de la base et symé- triquement disposés autour d'une bissectrice *negative* normale à la base. Dans l'huile, la dispersion est sensible, et chaque hyperbole montre une bordure rouge à l'*extérieur*, bleue à l'*intérieur*. L'écartement des axes m'a donné des nombres presque identiques pour les rayons rouges et pour les rayons verts : $2 H = 73^\circ 20'$ à 74° . »

autre produit de la réaction, n'a encore pu me servir qu'à la construction de trottoirs sur les accotements des routes (4).

Une bonne utilisation des résidus du lessivage des soudes brutes était à chercher encore, lorsque je conçus l'idée de me servir pour leur mise en valeur d'un autre résidu non moins encombrant : l'oxyde de fer, qui résulte de la combustion des pyrites, qui dans la fabrication de l'acide sulfurique ont été presque généralement substituées dans ces derniers temps au soufre, par suite de la hausse des prix de ce minéral.

Il était naturel de penser que si l'action de l'oxyde de fer comme comburant est assez énergique pour brûler des corps organiques, cet oxyde devait pouvoir utilement intervenir pour brûler le soufre de l'oxysulfure de calcium et transformer cet oxysulfure en sulfate de chaux.

Ces présomptions ont été justifiées de la manière la plus heureuse. Je fais un mélange à parties égales de résidus de soude, au sortir des cuves de lessivage et de résidus de la combustion des pyrites, et je forme du tout une pâte homogène en broyant le mélange sous des meules verticales.

En moulant cette pâte sous forme de briques ou d'ornements d'architecture, j'obtiens à froid, par une prompte consolidation de la masse, des corps d'une dureté comparable à celle des briques cuites; des corps dont la dureté s'augmente de plus en plus s'ils sont maintenus dans un air légèrement humide et qui finissent par acquérir une grande sonorité; leur couleur est d'un rouge brun analogue à celle de la poterie de terre.

Lorsque le ciment nouveau s'est suffisamment durci par un séjour de plusieurs mois à l'air, il résiste à l'action de la gelée, surtout lorsque dans les premiers temps de sa consolidation on a diminué sa porosité par la compression. Pour obtenir plus de sécu-

(4) J'ai employé quelquefois au même usage les résidus de soude, mais il faut que les routes ne soient pas bordées d'arbres, car leur végétation serait en péril. Dans la fabrique de Schoeningen, près Brunswick, on a formé avec ces résidus comprimés une clôture sous forme de muraille épaisse, mais sans obtenir une grande consolidation.

rité contre l'action des grands froids, il est convenable d'arroser la surface de cette espèce de poterie à froid, avec une dissolution de silicate de potasse, mais cela seulement après un certain temps de consolidation à l'air.

L'emploi des résidus de soude récemment obtenus donne de meilleurs résultats que celui des résidus exposés depuis longtemps à l'air, et, dans tous les cas, les résultats peuvent être améliorés encore, en ajoutant au mélange des deux résidus, un dixième de chaux éteinte.

J'ai l'espoir que les fabricants de soude artificielle mettront généralement à profit le résultat de mes observations sur ce point; je les leur livre avec une entière confiance, persuadé qu'ils y trouveront non-seulement le moyen de se débarrasser économiquement de deux résidus incommodes et encombrants, mais encore une mise en valeur de ces mêmes résidus, soit qu'il s'agisse de les appliquer à l'état de béton à la consolidation des chaussées empierrées, à la fondation des maçonneries ou aux constructions elles mêmes, en remplacement des murailles en pisé, soit enfin qu'il s'agisse de confectionner des briques, des ornements d'architecture, des parquets en mosaïque ou des objets modelés sur place. Il est une infinité de travaux de construction où le ciment nouveau pourra remplacer le plâtre ou le mortier de chaux. S'il se trouve transformé en briques, ces briques seront reliées entre elles par le ciment lui-même servant de mortier.

J'ajouterai que, dans l'agriculture, les résidus de soude traités par ma méthode d'oxydation, trouveront un emploi profitable et immédiat partout où le plâtre isolément peut exercer une influence salutaire. Il en sera de même de la chaux qui a servi à l'épuration du gaz.

Quant à la question théorique concernant cette transformation, elle ne présente plus de difficulté du moment où l'on a pu constater avec quelle facilité l'oxyde de fer transporte l'oxygène de l'air sur les matières combustibles, par un mouvement de navette sur lequel j'ai suffisamment insisté.

La composition de l'oxysulfure de calcium (résidus de soude) est généralement formulée par $3 \text{ Ca S} + \text{Ca O}$. Celle du sesquioxyde de fer étant $\text{F}^2 \text{O}^3$, si l'on devait admettre que l'oxygène du sesquioxyde de fer doit servir exclusivement à oxyder l'oxysulfure de calcium, il faudrait employer 12 équivalents de sesquioxyde devant passer à l'état de protoxyde; mais on a vu que ce n'était pas ainsi que la réaction devait être comprise. Dès que 4 équivalent de sesquioxyde est transformé en 2 équivalents de protoxyde, il se forme de nouveau, aux dépens de l'oxygène de l'air, du sesquioxyde, lequel oxyde une nouvelle quantité d'oxysulfure.

Le sesquioxyde de fer agit donc dans ces circonstances d'une manière continue, exactement comme dans le cas où il intervient dans la combustion des matières organiques.

Toutefois le phénomène de l'oxydation des résidus de soude peut encore être envisagé d'une autre manière. Dès que le sesquioxyde de fer a le contact de l'oxysulfure de calcium, ce sesquioxyde, au lieu de passer à l'état de protoxyde, perd tout son oxygène et passe à l'état de sulfure correspondant. Ce sulfure se transforme peu à peu, au contact de l'air, en sulfate de fer qui cède à la chaux son acide sulfurique, de là du sulfate de chaux et de l'oxyde de fer. Le résultat final, comme on le voit, sera toujours le même. C'est toujours l'atmosphère qui fera toute la dépense en oxygène, nécessaire pour brûler le soufre de l'oxysulfure de calcium. Nul doute qu'il ne s'opère dans le nouveau ciment des réactions plus compliquées qu'une simple oxydation. Il est des points par lesquels il se rapproche du mastic de fer. Des modifications dans l'aspect se remarquent en brisant des briques préparées depuis quelques mois. La couche extérieure acquiert avec le temps plus de densité et un arrangement moléculaire différent. Cet effet gagne peu à peu le centre.

Il me reste, pour compléter ce travail sur les oxydes de fer et de manganèse, considérés comme moyen d'oxydation, à rapprocher dans un résumé le résultat de mes travaux anciens et récents, et à

faire ressortir l'enchaînement qui existe entre les phénomènes de la combustion, de la nitrification, de la fertilisation des terres, de la décoloration et de la désinfection.

Ce résumé sera l'objet d'une communication que j'aurai l'honneur de faire à l'Académie dans une prochaine séance. »



**PRODUCTION ARTIFICIELLE
DES OXYDES DE MANGANÈSE ET DE FER
CRISTALLISÉS,**

ET CAS NOUVEAUX D'ÉPIGÉNIE ET DE PSEUDOMORPHISME.

1861.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, LII, 1283.

Dans sa séance du 40 décembre 1855, à la suite d'études sur la formation des dépôts silicieux naturels, j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie des sciences de la formation, par voie humide, de matières minérales cristallisées en déterminant la combinaison de leurs principes constituants, ou les réactions qui peuvent leur donner naissance, avec une grande lenteur, par l'interposition de substances poreuses entre les corps réagissants.

C'est ainsi que j'étais parvenu à produire de magnifique cristaux de chlorure de plomb, de phosphate de chaux, de sulfate de baryte et même des paillettes d'or d'un aspect cristallin

Pour faire suite à ces premières observations, j'ai fait connaître à l'Académie, dans sa séance du 26 février 1856, que j'étais parvenu à produire artificiellement diverses épigénies, par la réduction d'oxydes ou de sels métalliques naturels; que, sous l'influence de l'hydrogène naissant, j'avais ramené à l'état métallique les sels de plomb et de cuivre, le métal réduit affectant toujours la forme des cristaux qui lui ont donné naissance.

D'autres réductions, par les combinaisons gazeuses de

l'hydrogène avec les métalloïdes m'avaient donné des résultats analogues.

Telles sont les transformations à froid, et mieux encore à chaud, des sels de plomb, de cuivre, d'argent, en sulfures conservant les formes extérieures, le plus souvent avec un éclat métallique. Je me suis appliqué à compléter ces recherches, et j'ai constaté qu'une foule de réactions pouvaient être produites en dirigeant un courant de diverses combinaisons gazeuses et notamment celles de l'hydrogène avec les métalloïdes, à travers des tubes de verres contenant des oxydes ou des sels métalliques cristallisés naturels, avec ou sans l'aide de la chaleur.

Ainsi j'ai fait intervenir dans ces réactions, indépendamment de l'acide sulfhydrique, les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique et fluorhydrique, les hydrogènes sélénié, phosphoré ou arsénié; et ces tentatives m'ont permis de présenter aujourd'hui à l'Académie des résultats qui me paraissent de nature à fixer l'attention des géologues.

Je signalerai particulièrement du chlorure, de l'iodure, de l'arséniure et du phosphore de plomb, affectant la configuration extérieure des cristaux du carbonate de plomb natif qui a servi à les produire. Ils présentent un éclat métallique plus ou moins prononcé.

Du sulfure noir de cuivre, affectant les formes cristallines de l'oxydure de cuivre, ou du carbonate natif de ce métal.

Des réactions analogues m'ont permis aussi de transformer des produits artificiels cristallisés, en composés différents avec conservation de la forme des cristaux primitifs.

C'est ainsi que j'ai transformé en sulfure de plomb des cristaux de formiate et d'acétate de plomb; en sulfure noir de mercure, des cristaux de cyanure de mercure.

Dans toutes ces épigénies, il y a production d'eau et expulsion des acides primitivement combinés. Les transformations, d'abord superficielles, sont successivement complétées et pénètrent par une sorte de cémentation jusqu'au centre des cristaux; quelques-unes se produisent à froid, le contact du carbonate de plomb avec l'acide

sulfhydrique gazeux, donne même lieu à une assez grande élévation de température (4).

Dans la nature aussi nous trouvons du carbonate de plomb plus ou moins profondément transformé en sulfure et d'autres transformations analogues à celles si nombreuses, que j'ai produites artificiellement.

Il appartient aux minéralogistes de rechercher, en présence des exemples de dimorphisme que nous présentent les produits naturels, si, dans toutes ces épigénies, la forme cristalline propre à la molécule constituante des composés nouveaux ne subit pas quelquefois des changements, en participant de la forme extérieure qu'affectent les produits de configuration cristalline, que j'ai obtenus.

Lorsque le carbonate de chaux, par des influences de température, peut se présenter sous des formes différentes, que le sulfate de nickel, sous l'influence des rayons solaires, passe d'un prisme rhomboïdal à l'état d'octaèdre à base carrée, lorsque le soufre, même dans des conditions de repos, peut présenter des modifications analogues, enfin lorsqu'au moment de leur formation des cristallisations artificielles sont modifiées par la présence, dans les liquides, de quelques traces de corps étrangers, j'ai de la peine à admettre que dans les transformations dont je viens d'entretenir l'Académie, et qui résultent de profondes perturbations, la molécule cristalline nouvelle ne rappelle en rien son origine.

J'ai constaté, dès 1846, le fait de la transformation du bioxyde de manganèse cristallisé en protoxyde sans changement de la forme extérieure, par l'action du gaz ammoniac à une température de 300°. Je me suis assuré, depuis, que ce même oxyde, réduit partiellement, peut, sous l'influence d'un courant d'air, se transformer à la même température en hausmannite, affectant la forme cristalline de la pyrolucite. Je signalerai aujourd'hui quelques autres faits non moins

(4) Dans le cours de ces recherches, j'ai constaté que, tandis que l'iodure rouge de mercure se transforme en sulfure noir par son contact avec une dissolution d'acide sulfhydrique, le sulfure de mercure soumis à un courant d'acide iodhydrique, à une température de 200 à 300°, se transforme par une réaction inverse en iodure de mercure qui cristallise par sublimation.

curieux et qui me paraissent devoir trouver leur place dans l'histoire des oxydes de manganèse et de fer.

Au début de mes recherches sur la production et les propriétés des silicates alcalins solubles (1844), j'avais fait une série d'essais en vue d'extraire économiquement la potasse du feldspath.

La méthode d'extraction qui m'avait donné les meilleurs résultats consistait à fondre le feldspath pulvérisé avec du chlorure de calcium. Par cette méthode, j'étais parvenu à retirer près de 20 parties de chlorure de potassium de certain feldspaths.

Ayant repris ce travail, et devant préparer économiquement le chlorure de calcium qui m'était nécessaire, j'eus recours à la calcination dans de grands fours d'un mélange de craie et de résidu de la fabrication du chlore, formé de chlorure de manganèse et d'un peu de chlorure de fer.

Le résultat de cette calcination consiste principalement en chlorure de calcium et protoxyde de manganèse, qui colore la masse fondue en vert.

En faisant des réparations à un four où cette réaction s'était opérée pendant six mois, j'ai remarqué que dans la partie de la masse du chlorure de calcium la plus rapprochée du foyer, sur les points où ce chlorure pénétré de protoxyde de manganèse a pu séjourner quelque temps et où il avait subi l'action de la température d'un feu oxydant, il y avait des cavités tapissées de magnifiques cristaux noirs, et que les parties superficielles de la masse avaient acquis une couleur bleue des plus éclatantes.

Les cristaux noirs sont formés d'un oxyde particulier de manganèse contenant $3\frac{1}{2}$ pour 100 d'oxyde de fer (1) et d'une composition correspondante à la hausmannite $Mn^3 O^4$; ils présentent cette particularité que leur forme cristalline se rapproche de celle de l'acérodèse $Mn^2 O^3$, HO.

M. Des Cloizeaux, qui a bien voulu étudier les cristaux nouveaux, a trouvé qu'il présentaient les formes assignées par M. Haidinger à l'acérodèse avec des modifications, les unes connues,

(1) Une analyse d'un échantillon bien cristallisé de pyrolucite de Krettnich a permis à M. Berthier d'y constater la présence de 4 pour 100 d'oxyde de fer.

d'autres nouvelles, présentant des incidences très-rapprochées de celles de l'acerdèse. Les cristaux en question se caractérisent encore par une dureté qui paraît dépasser celle de la hausmannite, et une poussière qui par sa nuance violacée diffère de celle des oxydes naturels connus, ce qui se trouve justifié par l'oxyde de fer qu'ils contiennent (1).

En résumé M. Des Cloizeaux considère les cristaux que j'ai obtenus comme de la hausmannite pseudomorphe de l'acerdèse ; cette opinion est d'autant plus admissible, que M. Hausmann dit lui-même que la hausmannite naturelle (glanzbraunstein) est quelquefois pseudomorphe de l'acerdèse (graubraunstein) (2). J'ai constaté d'ailleurs que l'acerdèse bien cristallisée étant chauffée au rouge pendant quelque temps, conserve sa dureté et sa forme, et se trouve amenée à présenter la composition de la hausmannite et la couleur de sa poussière.

Quant à la réaction qui a donné naissance à la formation des cristaux de hausmannite, on peut admettre que cette formation a été le résultat de l'oxydation graduelle du protoxyde de manganèse au milieu de la masse de chlorure de calcium fondu, et que la volatilisation ou la décomposition d'une certaine quantité de ce chlorure a facilité cette cristallisation en géodes remarquables, dont j'ai eu l'honneur de présenter des échantillons à l'Académie.

A l'appui de cette opinion, je dirai que j'ai obtenu de la hausmannite en calcinant directement du chlorure de calcium avec du protoxyde de manganèse, dans un têt à griller. De même j'ai obtenu du fer oligiste cristallisé, en fondant du peroxyde de fer amorphe dans du chlorure de calcium, et de l'oxyde magnétique également cristallisé, en chauffant le même chlorure avec du sulfate de protoxyde de fer dans un creuset couvert.

On peut aussi expliquer le phénomène en établissant que la hausmannite a dû sa formation au contact du chlorure de manganèse avec la vapeur d'eau à une haute température ; mais il ne faut pas

(1) D'après la moyenne de plusieurs analyses, ces cristaux représentent 35,50 pour 100 bioxyde de manganèse.

(2) *Handbuch der Mineralogie*, 2^e édition. Vol. II, p. 405.

perdre de vue que dans le mélange que je fais de chlorure de manganèse et de craie, il y a toujours un excès de craie, et que par conséquent, l'action de la chaleur sur le mélange a dû produire d'abord du protoxyde de manganèse et du chlorure de calcium.

Faut-il admettre enfin que, comme l'a récemment énoncé M. H. Sainte-Claire Deville, pour expliquer la cristallisation du fer oligiste dans des circonstances analogues, c'est l'acide muriatique produit par la décomposition du chlorure de calcium, au contact de la vapeur d'eau, qui a servi d'intermédiaire pour amener l'oxyde de manganèse à l'état cristallisé?

Quoi qu'il en soit de ces diverses opinions, en présence des faits observés, je crois que la cristallisation de la hausmannite, ainsi que celle du fer oligiste, peut être facilitée par des circonstances diverses, et ce qui me fortifie dans mon opinion, c'est que dans les masses scorifiées de mes fours à chlorure de calcium j'ai rencontré tout à la fois le fer oligiste, non-seulement à l'état de beaux rhomboèdres basés noirs, mais aussi à l'état de petits cristaux rouges très éclatants. De même j'y ai trouvé la hausmannite affectant sur divers points la forme fibreuse et rayonnée, lorsque généralement elle s'y présente sous une forme empruntée à l'acerdèse.

Dans le même four où une quantité considérable d'hausmannite s'était produite, il s'est trouvé un point de la maçonnerie où selon toute apparence, quelque débris d'un outil en fer a été engagé et où il s'est formé une magnifique géode de fer oligiste cristallisé en rhomboèdres basés, magnétique et même polaire, comme beaucoup de fers oligistes naturels, et en particulier ceux du Brésil et de quelques volcans.

Ces cristaux ne contenaient que des traces de manganèse et se trouvaient fixés à la maçonnerie par une couche de silicate de fer également cristallisé.

Je crois que, pour justifier toutes ces cristallisations artificielles, il n'est pas nécessaire, le plus souvent, de s'adresser à des réactions compliquées, ces cristallisations pouvant avoir lieu à la faveur seulement d'une matière liquéfiable à une haute température, et qui, à

l'état liquide, permet aux molécules des masses minérales cristallisables de se mouvoir librement. Ce liquide, dans quelques circonstances, agit comme dissolvant et permet à la matière cristallisable de pénétrer à travers les corps poreux, pour former à leur surface des cristaux, comme il s'en développe à la surface d'une argile pénétrée de dissolution de sel marin.

Je répéterai enfin ce que je disais dans ma communication à l'Académie, du 17 mai 1858, qu'un courant d'air, de la vapeur d'eau surchauffée et certains corps ayant la propriété de se volatiliser, peuvent entraîner des matières minérales qui se déposent en affectant des formes cristallines, comme nous en voyons un exemple dans le bisulfure d'étain qui, quoiqu'il ne soit pas volatil par lui-même, est entraîné lors de sa préparation, par la sublimation du sel ammoniac.

Il est aujourd'hui bien démontré d'ailleurs par de nombreux travaux que dans beaucoup de cas la cristallisation artificielle des matières minérales n'a pour cause déterminante que l'existence de ces matières au milieu d'un liquide chauffé à une très-haute température. N'a-t-on pas déjà fait cristalliser du platine en fondant du chlorure double de platine et de potassium dans un excès de chlorure de potassium ? Faut-il s'étonner enfin de la disposition des matières minérales à cristalliser dans des liquides n'exerçant sur eux aucune action chimique, lorsque nous voyons tous les jours que des corps solides se modifient spontanément dans leur contexture intérieure ; que le fer, l'étain et le laiton cristallisent et deviennent cassants par l'influence seule de vibrations fréquentes, sans aucune élévation de température ?

Ce sont là, au surplus, des arguments sur lesquels j'ai suffisamment insisté dans des *Considérations sur la cristallisation* que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, dans sa séance du 17 mai 1858, et dont la Note qui précède n'est qu'un complément. Dans ce travail, j'ai signalé dès lors la possibilité de faire cristalliser dans du chlorure de baryum ou du chlorure de calcium fondus, des silicates, des pyrites, du fer oligiste, etc., comme un fait intéressant

la géologie, et qui venait s'ajouter à tous ceux que nous devons déjà aux travaux antérieurs de MM. Ebelmen, de Senarmont et de Sainte-Claire Deville et Caron.

Manganate de chaux. — Il me reste à dire quelques mots concernant la matière bleue dont j'ai signalé la formation : elle consiste en manganate de chaux, un sel remarquable par sa magnifique coloration, et que l'on a vainement cherché à produire jusqu'à ce jour ; toutes les tentatives faites dans ce but par MM. Chevillat et Edwards, Forschhammer et Fromherz, ont été infructueuses. Les conditions de la formation de ce manganate reposent, selon toute probabilité ; sur la décomposition du chlorure de calcium par la vapeur d'eau et sur une certaine solubilité de la chaux dans le chlorure qui reste non décomposé. M. Liébig a attribué l'alcalinité des dissolutions de chlorure de calcium à la décomposition d'une partie du chlorure par l'eau, M. E. Krauss (4) a constaté que cette décomposition est surtout considérable lorsque le chlorure subit plusieurs humectations et calcinations successives. Enfin, notre savant confrère, M. Pelouze a, dans la dernière séance, appelé l'attention de l'Académie sur la décomposition très-rapide du chlorure de calcium par un courant de vapeur d'eau, agissant à une haute température.

Si les tentatives faites pour obtenir le manganate de chaux ont été jusqu'ici infructueuses, c'est sans doute que la chaux ne se trouvait pas dans des conditions aussi favorables pour réagir sur l'oxyde de manganèse, comme lorsqu'elle est en dissolution dans le chlorure de calcium.

Une grande solubilité n'est pas nécessaire pour expliquer la réaction, car on doit admettre que dès qu'une partie de chaux a été transformée en manganate, une quantité égale entre en dissolution dans le chlorure.

Tel qu'il s'est produit dans nos fours, le manganate de chaux a une couleur bleue d'outre-mer et un aspect cristallin ; il est insoluble dans l'eau, mais en présence de ce liquide il a peu de stabilité ;

(4) *Annales de Poggendorf*, vol. XLIII, p. 439.

car, de même que tous les manganates, il se transforme en permanganate et en acide permanganique sous l'influence des acides faibles, même de l'acide carbonique.

Lorsque l'industrie aura pu régler ses dosages, combiner ses appareils, et qu'elle pourra produire à volonté et d'une manière économique le manganate de chaux, elle se sera enrichie d'un agent de décoloration et de désinfection des plus précieux (1). ▸

NOTE SUR LES FORMES CRISTALLINES D'UN OXYDE DE MANGANÈSE ARTIFICIEL,

Par M. DES CLOIZEAUX.

L'oxyde artificiel de manganèse dont M. Kuhlmann a décrit la production dans le Mémoire précédent, offre un exemple remarquable d'épigénie. D'après les analyses de M. Kuhlmann, la composition de cet oxyde se rapporte en effet à la Hausmannite $Mn^3 O^4$, mélangée d'une petite quantité d'oxyde ferrique, tandis que ses formes cristallines peuvent se dériver très-simplement du prisme rhomboïdal droit qui constitue la forme primitive de l'acerdèse $Mn^2 O^3, HO$. Sa dureté est supérieure à celle de la Hausmannite naturelle; sa poussière a une teinte rouge-violacée qu'elle doit probablement à la présence de l'oxyde de fer et qui n'est connue dans aucun des oxydes naturels de manganèse. Ses cristaux se composent ordinairement de plusieurs prismes verticaux, d'une base perpendiculaire à ces prismes, d'un biseau ayant son arête parallèle à la grande diagonale de la base et quelquefois d'un octaèdre rhomboïdal placé sur les angles aigus de la forme primitive. Je n'ai observé de clivage dans aucune direction. Les faces verticales sont presque toujours finement striées

(1) M. Des Cloizeaux, auquel j'ai communiqué, il y a environ deux mois, les résultats de mes observations sur la cristallisation des oxydes de manganèse et de fer, a bien voulu y prendre assez d'intérêt pour en faire l'objet d'une étude cristallographique qui se trouve consignée aux pages suivantes.

parallèlement à leur intersection mutuelle; aussi, malgré l'éclat très-vif qu'elles possèdent, leurs incidences ne peuvent-elles pas être mesurées avec plus de précision que celles de l'acordèse naturelle. En partant des valeurs assignées par M. Haidinger aux axes de ce minéral, les symboles des modifications des cristaux artificiels sont :

$$h^1, h^2, h^4, g^{11}, g^{\frac{7}{3}}, g^{\frac{5}{3}}, g^1, p, a^2, a^1, \beta = (b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{3}} g^1).$$

Les faces $h^1, g^{11}, g^{\frac{7}{3}}, g^1, p, a^1$ sont communes aux cristaux artificiels et à l'acordèse naturelle; $h^2, h^4, g^{\frac{5}{3}}, a^2, \beta$, n'existent que sur les cristaux artificiels. La combinaison de formes la plus habituelle est $h^1 h^4 p a^2 a^1$; h^4 est toujours prédominante.

Le tableau suivant donne la comparaison des angles observés avec les angles calculés en partant des données

$$mm = 99^\circ 40', \quad b : h :: 1000 : 416,287, \quad D = 764,171, \quad d = 645,013,$$

D et d représentant la grande et la petite diagonale de la base, ou les deux axes horizontaux de M. Haidinger.

Angles calculés.	Angles mesurés.	Angles calculés.	Angles mesurés.
$h^1 h^2$ 164° 17'	164°	$p a^2$ 162° 7'	162° 10'
$g^1 h^2$ 105° 43'	»	$p a^1$ 147° 10'	147° 30' à 35'
$h^1 h^4$ 153° 8'	152° 30'	$p h^1$ 90°	90°
$g^1 h^4$ 116° 52'	116° 30' à 55'	$a^2 h^1$ 107° 53'	107° 30'
$h^4 h^4$ 126° 17' avant	125° 10'	$a^1 h^1$ 122° 50'	122° 10'
$h^4 h^2$ 168° 51'	167°	$a^2 a^2$ 144° 14' sur p	145°
$h^1 g^{11}$ 134° 38'	134° 10'	$a^1 a^1$ 114° 20' sur p	115° 31'
$g^1 g^{11}$ 135° 22'	135° 10' à 45'	$a^1 a^2$ adj. 165° 3'	165°
$h^4 g^{11}$ 161° 30'	161° 25'	$a^1 a^2$ 129° 17' sur p	130°
$h^1 g^{\frac{7}{3}}$ 115° 21'	115° 30'	$a^1 h^1$ 57° 10' sur p	57° 40'
$g^1 g^{\frac{7}{3}}$ 154° 39'	154°		
$h^1 g^{\frac{5}{3}}$ 142° 13'	143°		
$g^1 g^{\frac{5}{3}}$ 163° 30'	164°		

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$p \beta$	125° 33'	»
{	$h^1 \beta$ adj.	100° 49'
	$\beta \beta$	158° 22' côté
{	$h^2 \beta$	79° 11' sur β
		79° 25'
{	$g^1 \beta$	142° 21'
	βa^2	127° 39'
		»

La face $\beta = (b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{3}} g^1)$ est comprise dans les zones pg^2 et $g^1 a^2$.

On sait que dans la nature certains cristaux pseudomorphiques présentent des faces qui n'ont jamais été observées dans la substance à laquelle ils ont emprunté leur forme dominante : c'est précisément ce que nous voyons pour les cristaux d'Hausmannite artificielle et pour ceux de l'acérodèse naturelle, en supposant que les premiers sont pseudomorphes des seconds ; mais ici ce fait n'a rien de surprenant, puisque si la réaction de la craie sur le chlorure de manganèse a d'abord produit de l'acérodèse qui s'est plus tard transformée en Hausmannite, cette production a eu lieu dans des conditions tout autres que celle de l'acérodèse naturelle. On sait du reste, par les expériences de M. Kuhlmann, qu'en calcinant l'acérodèse $Mn^2 O^3, HO$, on la fait passer à l'état d'Hausmannite à poussière brun-chocolat sans changer sa forme ni sa dureté. M. Hausmann, dans son *Traité de Minéralogie*, cite aussi la Hausmannite comme pseudomorphant quelquefois des cristaux d'acérodèse. Il paraît donc naturel d'admettre que les cristaux artificiels qui viennent d'être décrits sont le produit d'une sorte d'épiginie, plutôt que de les regarder comme constituant un état dimorphe des cristaux octaédriques naturels. »

SUR LA FORME DES CRISTAUX ARTIFICIELS DE FER OLIGISTE PRODUITS DANS LES FOURS
DE M. KUHLMANN.

Par M. DES CLOIZEAUX.

« Les échantillons de fer oligiste recueillis par M. Kuhlmann se présentent en beaux cristaux éclatants, dont l'aspect rappelle celui d'un octaèdre aplati, mais dont la forme appartient à un rhomboèdre basé portant quelquefois en troncatures très-étroites le prisme hexagonal d^1 sur ses arêtes en zigzag, et l'isocéloèdre e^3 sur ses angles latéraux. Les incidences mesurées, comparées à celles du fer oligiste naturel sont :

Cristaux artificiels.	Oligiste naturel.
$\left\{ \begin{array}{l} a^1 p \text{ adj. } 122^\circ \\ a^1 p \text{ opp. } 57^\circ 30' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 122^\circ 30' \\ 57^\circ 30' \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} pd^1 \quad 136^\circ 30' \\ pp \text{ sur } d^1 \quad 93^\circ 45' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 136^\circ 55' \\ 93^\circ 50' \end{array} \right.$
$a^1 e_3 \quad 119^\circ$	$118^\circ 53'$
$\cdot pe_3 \text{ adj. } 154^\circ 15'$	$154^\circ 2'$

» La combinaison $a^1 pd^1 e^3$ offerte par les cristaux artificiels de M. Kuhlmann, avec sa forme d'octaèdre aplati, est figurée dans l'atlas de Lévy comme se rapportant à des cristaux d'oligiste de Framont dans les Vosges. »

NOTE
SUR
LES DÉPOTS DES CHAMBRES DE PLOMB
DANS LES FABRIQUES D'ACIDE SULFURIQUE.

1838.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, t. LVI, p. 171.

Lorsqu'en 1817 Berzélius découvrit le sélénium dans un sédiment de chambres de plomb de la fabrique de Gripsholm, alimentée par la combustion de soufre extrait des mines de cuivre de Fahlun, cet illustre chimiste était bien près de la découverte du thallium, et cependant il a fallu un demi-siècle et la révélation d'une nouvelle et merveilleuse méthode analytique, pour mettre les chimistes sur la trace du nouveau métal.

Il est à remarquer, en effet, que dans le sédiment examiné, Berzélius a constaté l'existence, indépendamment du sélénium mêlé avec beaucoup de soufre qui avait échappé à la combustion, du fer, du cuivre, de l'étain, du zinc, du plomb, du mercure et de l'arsenic, lorsqu'il n'a pu y trouver du tellure en vue de la constatation duquel il avait entrepris ses recherches.

Des indications non douteuses de la présence du thallium ont pu être obtenues par l'examen au spectroscope des pyrites d'un grand nombre de provenances, et cependant, d'après une lettre qui m'a été adressée le 27 décembre dernier par M. Boettger, de Francfort, cet ingénieux chimiste, malgré des recherches minu-

tieuses, n'a pu constater l'existence du métal nouveau dans les dépôts des chambres de plomb de la fabrique de Zwickau, dans laquelle on brûle de la blende, pas plus que dans ceux de la fabrique d'Aussig, en Autriche, où l'on brûle des pyrites de fer. Des résultats également négatifs ont été obtenus par l'examen des dépôts de chambres de plomb des fabriques de Griesheim, près de Francfort, de Nuremberg, et enfin de celle de Hellstaedt, où l'on brûle de la pyrite cuivreuse.

M. Boettger, à qui j'avais envoyé un échantillon de dépôts de mes chambres de plomb qui avaient servi à l'extraction du thallium dans mes usines, m'a témoigné son étonnement de ces nombreux résultats négatifs en m'informant qu'il n'avait trouvé de thallium, et des traces seulement, que dans les dépôts des chambres de plomb d'une fabrique d'acide près d'Aix-la-Chapelle, où l'on brûle à la fois de la blende et des pyrites de fer, et d'une fabrique située près Gosslar, dans le Harz, où l'on prépare l'acide sulfurique au moyen des pyrites de cuivre.

Il m'importe, pour guider les chimistes dans les recherches de la nature de celles entreprises par M. Boettger, de bien préciser les conditions dans lesquelles le thallium s'est trouvé exceptionnellement accumulé dans mes appareils de fabrication.

L'acide sulfurique obtenu par la combustion des pyrites présente un grave inconvénient pour certains emplois, c'est de contenir souvent des quantités très-notables d'arsenic. Au moment de la substitution des pyrites au soufre, j'ai dû m'efforcer d'écarter cette cause d'impureté de l'acide obtenu dans mes établissements, et le moyen auquel je me suis arrêté consiste à faire précéder la série des chambres de plomb où l'acide sulfureux se convertit en acide sulfurique, d'une chambre supplémentaire assez spacieuse où les gaz de la combustion des pyrites, en diminuant de température, laissent déposer, outre les corps solides entraînés mécaniquement, les matières volatiles facilement condensables, et en particulier l'acide arsénieux.

Dans cette chambre, il n'y a ni injection de vapeur, ni circu-

lation d'acide sulfurique, de telle sorte qu'après quelques mois d'une combustion d'environ 3,000 kilogrammes de pyrites par jour, il s'y rencontre des masses relativement considérables d'acide arsénieux et de sélénium; qu'on y a trouvé du mercure, et, comme chacun sait, le thallium susceptible d'être obtenu à l'état métallique, en quantité qui s'est élevée jusqu'à $\frac{1}{2}$ pour 100 dans certaines parties de ces dépôts.

Il est probable que si ma méthode de préservation de l'acide sulfurique contre l'impureté, était adoptée dans les fabriques de Zwickau, d'Aussig et autres, pour une partie du moins de ces fabriques, la présence du thallium pourrait être constatée dans le produit de la combustion de leurs pyrites, et qu'à Aix-la-Chapelle et à Goslar l'on obtiendrait des dépôts avec lesquels M. Boettger pourrait reproduire les résultats qu'il a obtenus en analysant l'échantillon que je lui avais adressé.

Ses résultats, le plus souvent négatifs, s'expliquent par cette circonstance que si le thallium entraîné lors de la combustion des pyrites vient se confondre avec le sulfate de plomb qui couvre le fond des chambres, et si ce dépôt est constamment lavé par l'acide qui se renouvelle, ce métal, au lieu de s'accumuler dans la première chambre, est entraîné en dissolution dans l'acide sulfurique, au fur et à mesure de sa condensation, de telle sorte que les dépôts de sulfate de plomb peuvent ne plus en contenir que des traces tellement faibles, qu'elles deviennent inappréciables, même au spectroscope.

Disons, cependant, qu'il est des pyrites qui peuvent ne pas contenir de thallium. Celles qui ont donné lieu aux dépôts qui ont servi aux recherches de M. Lamy provenaient des mines d'Oneux, près Spa. C'est un sulfure de fer traversé par des veines de blende et de galène. Cette qualité de pyrites donne des dépôts assez riches en thallium, tandis que les pyrites de Saint-Bel, près Lyon, qui ne contiennent ni sulfure de zinc ni sulfure de plomb, et dont je me sers actuellement, ne donnent que des traces du métal nouveau. »

FORCE CRISTALLOGÉNIQUE.

FORMATION DU SPATH CALCAIRE, DU SEL GEMME, DES GLACIERS, ETC.

1864.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, LVIII, 577, 641, 1067.

Au moment de la formation de certains corps, par suite de quelques réactions chimiques, les molécules de ces corps sont plus particulièrement disposées à affecter des formes cristallines et cette disposition est singulièrement facilitée, lorsque cette formation est déterminée par un courant de gaz.

Aux faits déjà signalés dans mes précédentes communications à l'Académie, je vais en joindre d'autres non moins concluants : les oxydes d'antimoine, à une température élevée, sous l'influence d'un courant d'acide sulfhydrique, donnent de belles aiguilles de sulfure d'antimoine, et le fer oligiste, dans les mêmes circonstances, donne du sulfure de fer avec l'éclat métallique du sulfure naturel ; on sait que dans la nature, par une action inverse, le même sulfure de fer passe lentement à l'état de sesquioxyde de fer. L'oxyde de zinc, contrairement à mes premières appréciations, peut être, à une température suffisamment élevée, transformé en un sulfure blanc cristallisé en lames larges et éclatantes.

J'ai encore trouvé la démonstration de ces dispositions naturelles des molécules des corps, à l'occasion de quelques études sur divers composés du thallium.

Le chlorure de thallium, de même que le carbonate, sous l'influence d'un courant d'acide sulfhydrique, donne d'abord des cristaux pseudomorphiques de sulfure de thallium, lesquels à une température plus élevée, se volatilisent et donnent des cristaux affectant les formes cristallines de ce sulfure.

Après l'action des acides chlorhydrique et sulfhydrique sur les oxydes ou carbonates cristallisés, j'ai étudié l'action du gaz fluorhydrique sec sur ces corps. Ce gaz, agissant à une température d'un rouge brun sur les oxydes ou carbonates de cuivre, de zinc, de plomb, d'étain, de chrome, de nickel et de thallium, a donné des fluorures de ces métaux; ceux de cuivre et de fer sont noirs; ceux d'étain, de zinc, de plomb, sont blancs ou d'un blanc jaunâtre; celui de nickel est de couleur olive, et celui de chrome est d'un vert très-sombre. Le fluorure de plomb, dans lequel l'analyse a constaté la présence d'un équivalent de fluor pour un équivalent de plomb, se fond et la masse fondue présente une cassure saccharoïde. Tous ces fluorures sont fixes: celui de fer est entraîné par le gaz fluorhydrique en excès, comme je l'ai constaté déjà, mais en si petite quantité, qu'il n'a pu être obtenu cristallisé. Cette volatilisation est assez faible pour ne pas affecter d'une manière bien sensible les chiffres des résultats des analyses faites par la voie gazeuse. Le fluorure de thallium seul a été complètement volatilisé et s'est transformé en une masse cristalline, d'un blanc satiné très-éclatant, noircissant à la lumière comme le chlorure d'argent; l'analyse a donné pour sa composition la formule $Tl. Fl (1)$.

(1) L'acide fluorhydrique liquide attaque difficilement le thallium; en cela, ce métal se rapproche du plomb. Son action sur le carbonate de thallium est des plus énergiques, et l'on obtient par ce moyen un fluorure hydraté cristallisé. Ses cristaux sont blancs, ayant sur certaines faces un éclat diamantin; ils ne noircissent pas à la lumière, et d'après l'examen optique que M. Des Cloizeaux en a fait, ils paraissent dériver d'un prisme rhomboïdal oblique. La dissolution du fluorure de thallium conserve, même après plusieurs cristallisations de ce fluorure, une réaction acide. Le sel cristallisé présente peu de stabilité; il se décompose lentement à l'air et donne lieu à un dégagement d'acide fluorhydrique qui attaque le verre. La solubilité du fluorure de thallium établit une nouvelle analogie entre ce métal et les métaux alcalins; mais

En résumé, le plus souvent, lorsque la formation et la cristallisation des corps minéraux ont lieu au contact des gaz réagissants, ce ne sont d'abord que des cristaux pseudomorphiques qui se produisent, comme lorsque j'ai transformé par un courant d'hydrogène, le bioxyde de manganèse en protoxyde, le cuivre oxydulé en cuivre métallique, ou lorsque M. Woehler a formé des cristaux octaédriques de fer métallique avec de l'oxyde de fer magnétique. Mais bientôt, à des températures plus élevées, beaucoup de ces cristaux se modifient dans leur forme, et cette modification procède d'une force attractive naturelle qui donne aux corps nouveaux les formes qu'ils affectent habituellement dans la nature. Dès 1856 et 1857, dans une étude des épigénies, de la cristallisation des pâtes siliceuses amorphes et en particulier de l'eau de carrière, j'étais arrivé à signaler de nombreux exemples où les molécules de beaucoup de corps, bien que solidifiées déjà, tendent à se mouvoir pour constituer des masses compactes et le plus souvent cristallines, et je rappelais combien cette tendance était facilitée, tantôt par la présence de l'eau, tantôt par la chaleur ou même par de simples vibrations, lorsqu'il s'agit de métaux fondus ou corroyés. Je me suis trouvé alors déjà parfaitement d'accord, dans mes appréciations sur beaucoup de points, avec un minéralogiste dont l'opinion fait autorité dans la science, avec M. le professeur Hausmann, qui publiait vers la même époque, dans les volumes VI et VII des *Mémoires de la Société royale des Sciences de Göttingen*, un travail très-intéressant sur ces sortes de transformations.

La tendance des molécules de même nature à se rapprocher,

cette analogie devient bien plus grande encore et peut présenter un haut intérêt scientifique par l'observation que j'ai faite de l'existence d'un fluorure double de thallium et de silicium dont la composition est représentée par $Tl Si F_{12} + 2 HO$, et qui, traité par l'acide sulfurique concentré, donne du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique. Ce double fluorure est obtenu par l'action de l'acide hydrofluosilicique sur le carbonate de thallium. Le fluorure de thallium et de silicium est, ainsi que le fluorure simple, très-soluble dans l'eau; cette dissolution a une réaction acide, et elle laisse lentement déposer un peu de silice. D'ailleurs, ce composé n'attaque le verre qu'à la longue et distille sans décomposition. Sa forme cristalline appartient au système cubique.

lorsque leur mobilité est facilitée par la dissolution ou la liquéfaction, explique la production de ces magnifiques cristaux de sulfate de chaux hydraté qu'on rencontre au milieu des argiles plastiques, comme elle explique celle des cristaux isolés et souvent disséminés dans des pâtes siliceuses ou calcaires. Ainsi elle permet de se rendre compte de la formation des cristaux de divers silicates dans du verre maintenu pendant longtemps à l'état fondu, dans les laitiers et dans la lave, comme aussi de celle des cristaux de sulfure de plomb qu'on trouve dans la kryolithe, du titane oxydé dans les quartz, etc. Mais, lorsqu'on voit des cristaux microscopiques, imbibés d'eau, se transformer en quelque sorte sous nos yeux en gros cristaux d'une grande dureté, il devient bien nécessaire d'attribuer aux molécules solides elles-mêmes une certaine tendance à se rapprocher par les points convenables, pour constituer des cristaux volumineux. Ce phénomène, que j'avais observé dans les dépôts de sulfate de baryte de Vireux, près Philippeville (Belgique), je l'ai constaté surtout, pour le carbonate de chaux, dans la grotte d'Adelsberg, en Illyrie, et il se réalise dans la formation de toutes les stalactites calcaires. Dans ces derniers cas, des cristaux microscopiques imbibés d'eau forment d'abord des couches cristallines concentriques; mais bientôt les lignes concentriques qui accusent la succession de ces dépôts disparaissent, et il se produit des masses cristallines transparentes dont le clivage n'est plus affecté par les lignes concentriques, où des rhomboédres viennent même former saillie à la surface; ainsi l'on arrive à se rendre compte des plus grands amas de spath calcaire. Et la même forme n'intervient-elle pas dans toutes les circonstances où les molécules solides se trouvent soit isolément, soit en mélange, placées longtemps dans des conditions constantes d'imbibition par de l'eau? N'intervient-elle pas encore lorsque les pierres qui résultent de cette agrégation de masses solides plus ou moins uniformes de composition, se trouvent extraites hors du sol et soumises à une dessiccation très-lente?

Si les molécules solides, immédiatement après leur formation, ne sont pas maintenues dans une condition d'humectation, la force

cristallogénique est entravée, et l'on a des corps sans consistance et sans forme cristalline bien caractérisée.

Si, par exemple, le carbonate de fer en cristaux microscopiques est maintenu en pâte humide pendant un temps plus ou moins long, le rapprochement successif de ces petits cristaux par des points convenables, peut donner des cristaux volumineux et très-réguliers. Si, au contraire, ce même produit subit, dès l'origine de sa formation, une dessiccation rapide, il ne peut se former qu'une masse d'apparence amorphe sans aucune consistance. C'est ainsi que j'expliquerai la formation d'un carbonate terreux qui a été trouvé dans les mines de plomb de Pontpriant (Bretagne), et dont je dois un échantillon à l'obligeance de M. Grüner (4).

Dans des pâtes imbibées d'eau, formées de calcaire ou de silice, diversement colorées par des oxydes métalliques ou par des matières bitumineuses, il pourra se produire certaines séparations, et le tout pourra être traversé par des veines cristallines de spath ou de silice hydratée incolores.

Ainsi peut s'expliquer la formation des marbres, des agates, des jaspes diversement nuancés. Dans la constitution physique de ces corps, la mobilité spontanée de la matière solide peut certainement avoir eu une grande influence, et le veinage ou les accidents divers de ces pierres, ne devront pas toujours être attribués à des ruptures accidentelles de la matière solide déjà compacte et à des infiltrations subséquentes de matières cristallisables, comme cela arrive pour le marbre ruiniforme de Florence. Le veinage des pierres ne résulte donc pas exclusivement de circonstances acciden-

(4) De la céruse, produite lentement dans des conditions permanentes d'humidité, peut donner des écailles compactes, dures, polissables et d'une grande épaisseur, des masses de plusieurs centimètres d'épaisseur, où des apparences cristallines se manifestent visiblement à la surface et même au centre. Ce rapprochement spontané des molécules ne donne pas toujours lieu à une cristallisation : du sesquioxyde de fer hydraté par une contraction lente dans un air humide donne une masse d'un jaune brun, translucide; le peroxyde d'étain, précipité et conservé dans les mêmes conditions d'humidité, se transforme en une matière vitreuse transparente, sans apparence cristalline.

telles ou de simples superpositions de couches, mais aussi d'un travail intérieur où la force cristallogénique joue un certain rôle et où il doit se produire des phénomènes de départ analogues à ceux qui donnent lieu au veinage des savons. Souvent aussi des cristaux isolés restent suspendus au milieu des masses pâteuses amorphes. comme on en voit un exemple frappant dans la serpentine.

J'ai vu des masses de sel gemme pénétrées par des cristaux de peroxyde de fer, et dans ce cas, un départ analogue a dû avoir lieu, la masse du sel gemme étant devenu incolore. C'est aux mines de Stassfurt, en Prusse, que M. Bischoff, leur habile directeur, m'a rendu attentif à cette formation cristalline qui, d'ailleurs, doit se rencontrer dans d'autres dépôts de sel gemme. En descendant dans les galeries de ces mines, j'ai détaché des parois du puits de véritables stalactites salines, et j'ai constaté, comme je l'avais fait déjà dans la mine de sel de Villefranque, près Bayonne, que celles de récente formation étaient encore molles et présentaient la disposition de couches concentriques, mais que les plus anciennes et, en particulier, celles d'un plus gros volume, s'étaient modifiées même dans leur forme extérieure et avaient l'aspect d'un groupe irrégulier de gros cubes soudés les uns aux autres et occupant souvent tout le diamètre des stalactites. sans qu'il soit resté la moindre apparence de couches concentriques. Pourquoi ce mouvement moléculaire qui s'est opéré dans ces circonstances ne s'appliquerait-il pas, comme pour la formation du spath calcaire, à toute la masse du dépôt salin, masse compacte, transparente, souvent un peu veinée et où le clivage permet de détacher des cubes parfaits d'un très-gros volume ?

Enfin cette tendance des cristaux microscopiques à se souder pour donner des masses cristallines transparentes, ne jettera-t-elle pas quelque lueur nouvelle sur la formation si controversée et encore si mystérieuse des glaciers ? Les amas de glace, souvent si prodigieux, ont aussi pour point de départ des cristaux microscopiques ; un certain état d'humidité peut permettre à ces cristaux de se souder lorsqu'on descend des régions froides où règnent des neiges perpé-

tuelles, mais, en même temps, leur tendance naturelle à se rapprocher peut jouer un grand rôle. Certes, si mes idées à l'égard de la formation des dépôts de spath calcaire et de sel gemme sont justes, elles peuvent s'appliquer, dans certaines circonstances du moins, aux glaciers.

J'ai suivi avec une attention soutenue les progrès de la cristallisation de l'eau contre une vitre, pendant un voyage en chemin de fer par une température de 8 degrés au-dessous de zéro.

Au départ, peu après l'entrée des voyageurs, les vitres du wagon se sont uniformément couvertes à l'intérieur d'une couche de gouttelettes d'eau condensée; le froid extérieur continuant d'agir, les gouttelettes, au lieu de se transformer sur toute la surface humide en une cristallisation uniforme, ont présenté ce singulier phénomène que des colonnes verticales de cristaux se sont produites et ont dessiné sur la vitre des lignes blanches parfaitement parallèles, et bientôt après des lignes transversales perpendiculaires se sont formées, de telle sorte qu'en peu de temps la vitre s'est trouvée couverte d'un dessin assez régulier, d'un tissu à fils écartés. Il est possible que le frémissement des vitres par le mouvement imprimé au wagon ait eu une certaine influence sur ce mode de cristallisation; mais ce qui plus particulièrement a fixé mon attention, c'est que partout où des lignes cristallines se sont produites, à plusieurs millimètres de distance, de chaque côté de ces lignes la vitre était devenue transparente. L'eau condensée avait disparu. Est-ce par l'effet d'une attraction moléculaire de cristaux microscopiques formés? Est-ce par l'effet d'une capillarité facilitée par les vibrations, susceptibles, comme on le sait, de former des dessins très-variés sur des surfaces planes, ou, enfin, y a-t-il eu un effet combiné de ces deux causes? Je dois ajouter que j'ai observé un phénomène analogue dans l'altération que subit souvent l'étamage des glaces. Lorsque les glaces étamées se couvrent d'étoiles ou *se piquent*, c'est le plus souvent sous l'influence de l'humidité et de la chaleur; ainsi, dans les pays chauds, l'altération des glaces est beaucoup plus prompte que dans les pays tempérés. Il y a là une condition

qui doit faciliter la cristallisation de l'amalgame qui sert à l'étagage, et, en effet, on aperçoit, sans même avoir recours à une loupe, une certaine concentration de cet amalgame dans une partie centrale, et tout autour de ce noyau qui est peut-être plus riche en étain, dans un rayon qui dépasse quelquefois un centimètre, il y a amincissement d'autant plus grand de la couche métallique, qu'on approche davantage du centre.

Quelle que soit l'opinion des chimistes et des géologues sur ces faits particuliers, en présence des nombreux exemples que j'ai cités, il reste incontestable que cette attraction moléculaire, qui procède d'une loi générale des corps cristallisables, joue un rôle important dans un grand nombre de phénomènes naturels et qu'il importe d'en tenir compte, dans l'étude géologique des productions minérales.

DEUXIÈME PARTIE.

CRISTALLISATION DES MÉTAUX — CONCRÉTIONS MINÉRALES. — GÉODES. — ARBORISATIONS.

J'ai désigné sous le nom de *force cristallogénique* la tendance des molécules de même nature à constituer des cristaux, celle, par exemple, qui réunit les molécules de gypse disséminées dans une masse d'argile, pour constituer un cristal parfait de forme, souvent très-volumineux et d'une entière transparence.

Cette attraction moléculaire s'applique aux corps dans les divers états qu'ils peuvent affecter. C'est elle qui, dans nos laboratoires, attire vers un noyau cristallin la vapeur d'iode ou d'acide benzoïque pour produire de magnifiques lames ou aiguilles cristallines. C'est à elle qu'on peut attribuer la formation des gros cristaux de soufre qu'on rencontre dans la nature déposés sur des calcaires et qui proviennent d'émanations volcaniques, soit de soufre en vapeur, ou de soufre produit par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique, comme il s'en produit lorsque

les résidus de la fabrication de la soude artificielle, sont exposés quelque temps au contact de l'air. C'est elle encore qui justifie le grossissement démesuré des cristaux par le procédé de Leblanc, où les corps cristallisables sont à l'état de dissolution dans l'eau.

Cette impulsion ainsi donnée aux molécules similaires, de se réunir au sein d'un milieu peu résistant, procède d'une propriété générale de la matière, et la cristallisation, plus ou moins parfaite, en est la conséquence. Il est difficile, en effet, d'admettre que les molécules de gypse cheminent ainsi dans une masse d'argile ou de marne en vue unique de la formation de tables rhomboïdales biselées sur les bords; car, selon les circonstances, et en particulier le plus ou moins de résistance apportée à la liberté de ces pérégrinations, le gypse peut aussi se présenter aciculaire, fibreux ou saccharoïde. On sait d'ailleurs que le gypse de formation purement sédimentaire, affecte les formes les plus variées; il se trouve en couches ou amas, en amandes, en rognons, nids, veines, mouches, etc. Enfin, le gypse se constitue souvent à l'état anhydre et donne la karsténite qui forme des rognons et des veines dans le sel gemme.

Un grand nombre de corps moins facilement cristallisables que le gypse donnent, par cette attraction des molécules similaires entre elles, des couches ou des nodules; ainsi, dans le calcaire de Bidache, dans les Basses-Pyrénées, la silice forme de distance en distance des couches distinctes; dans les craies, il se produit souvent des concrétions sous forme de rognons de silex pyromaque disséminés, mais souvent aussi disposés par couches.

Or, il est incontestable que la silice, bien que cristallisable à l'état anhydre, a été ainsi réunie sur des points déterminés à l'état d'hydrate; mais dans cet état de concrétion, la force cristallogénique amène bientôt dans le centre des rognons, des cristaux de quartz, qui démontrent manifestement le passage de la silice hydratée à l'état de silice anhydre et cristallisable. En même temps que ces cristaux se produisent, il se forme un espace vide par le retrait successif de la pâte siliceuse dont la porosité explique l'éva-

poration de l'eau d'hydratation. Les mêmes réflexions s'appliquent aux géodes d'agate. On serait porté à croire, en envisageant un fragment isolé d'agate rubanée, que cette agate doit être toujours le résultat d'un dépôt superficiel dont les lignes parallèles accusent les petites sinuosités des corps à la surface desquels ces dépôts ont été effectués. Mais, en examinant avec attention une géode entière d'agate, on ne voit pas, le plus souvent comment des couches concentriques ont pu se produire autrement qu'en admettant que la silice hydratée a formé des noyaux qui se sont successivement agrandis par la superposition de couches diversement colorées par leur mélange avec des oxydes métalliques ou des matières bitumineuses, et que la formation cristalline dans les parties les plus centrales n'a été que subséquente. Or, ici encore la porosité de la pâte siliceuse hydratée, donne l'explication de l'espace vide qui s'est produit au centre des géodes, et l'on peut même se rendre compte, par cette tendance de la silice hydratée à passer à l'état de silice anhydre, de l'existence de gouttelettes d'eau engagées au milieu de pâtes siliceuses.

On remarquera enfin que dans les agates, les lignes parallèles et concentriques des dépôts disparaissent d'autant plus qu'on approche davantage du centre où se montre à nu le quartz cristallisé. Cette dernière disposition des agates est surtout rendue visible lorsqu'on fait pénétrer du brai dans la partie hydratée, par les procédés que j'ai indiqués.

La transformation spontanée des matières amorphes en matières cristallisées a déjà été de ma part l'objet de recherches dont j'ai eu l'honneur de présenter les résultats à l'Académie dans sa séance du 15 novembre 1857. J'ai cité dans ce travail des exemples nombreux de cette transformation, soit qu'il s'agisse de pâtes minérales, soit qu'il s'agisse des métaux où la structure fibreuse se trouve souvent remplacée par l'état cristallin sous l'influence de simples vibrations.

J'ai fait voir alors déjà, que des fils de laiton étirés et très-flexibles peuvent devenir cassants par des vibrations souvent

répétées, de même que les fils de fer qui, à raison de cette propriété, sont aujourd'hui généralement écartés de la construction des ponts de fer. Les sommiers de fonte ont subi le même sort dans la construction des habitations, dans laquelle on leur a généralement substitué de la tôle ou du fer en barres.

C'est là certainement un progrès, mais il ne faut pas admettre que l'on a ainsi complètement écarté tout danger ; dans ma pensée, on n'a fait que l'éloigner d'un certain nombre d'années.

L'expérience a démontré, en effet, que la cristallisation du fer corroyé donne souvent lieu à des accidents. La rupture fréquente d'essieux de voitures en est la preuve. Les essieux de locomotives, ne recevant pas autant de secousses de l'inégalité du sol que les essieux de voitures roulant sur le pavé, cristallisent moins rapidement et périssent le plus souvent par l'usure des fusées. Ainsi, M. Petiet, le savant ingénieur du chemin de fer du Nord, m'a fait voir des essieux qui avaient parcouru plusieurs centaines de mille kilomètres et dont le fer avait conservé son état fibreux.

La qualité du fer doit d'ailleurs exercer une très-grande influence sur la rapidité plus ou moins grande de cette transformation ; ainsi, je puis présenter à l'Académie un fragment de jante d'une roue de locomotive, où cette transformation a été telle, que les écailles cristallines présentent une largeur de plus d'un centimètre.

J'ai constaté que des altérations analogues se produisaient dans le fer en lames. Ainsi, de la tôle d'excellente qualité, qui avait servi à construire une chaudière à vapeur, après avoir été soumise pendant vingt années au frémissement qui résulte de l'ébullition de l'eau, a perdu toute flexibilité et se brise par l'action d'un violent coup de marteau ; les rivets eux-mêmes sont devenus cassants. Des observations analogues ont pu avoir lieu dans tous les chantiers de construction et de réparation.

Il peut donc être utile de constater périodiquement les progrès de cette altération de la tôle ; pour cela, on peut avoir recours à un procédé fort simple et qui consiste à attaquer avec de l'acide

nitrique concentré une surface de quelques centimètres carrés du métal dépouillé d'oxyde et poli au moyen d'une lime à taille fine. Après que l'acide a agi pendant quelques minutes, le lavage à l'eau met à nu l'état cristallisé de la tôle et donne une indication qui peut mettre en garde contre les dangers d'explosion et conduire tout au moins à faire un nouvel essai de la chaudière, au moyen d'une pompe foulante.

Un examen sérieux de cette question démontrera, je pense, l'utilité de renouveler ces essais périodiquement, par exemple, tous les quinze ou vingt ans de fonctionnement des chaudières; car il me parait hors de doute que la fragilité acquise par la tôle a été la cause de bien des accidents.

La disposition à cristalliser est générale dans les métaux; j'ai constaté que le platine lui-même, lorsqu'il est employé à la construction des chaudières destinées à la concentration de l'acide sulfurique où il se trouve soumis à un frémissement continu et à une température assez élevée, prend une structure cristalline, devient cassant et poreux, et qu'il est utile de soumettre ces chaudières à un dressage et à un nouveau martelage après quelques années de travail.

J'ai constaté même que, sans qu'il y ait vibration ou élévation de température, certains métaux peuvent subir spontanément des modifications dans leur contexture. Ainsi, du thallium coulé en lingot, forgé par martelage, converti ensuite en médaille sous un balancier de l'hôtel des Monnaies, après un an de séjour dans un flacon contenant de l'eau distillée, a pris une surface rugueuse et cristalline et a perdu une partie de sa flexibilité. Proust a découvert, il y a bientôt un demi-siècle, le moiré métallique, cette propriété du fer-blanc de présenter l'aspect de grandes lames cristallines avec des reflets satinés, lorsqu'on en attaque la surface avec de l'acide chlorhydrique. Il a fait voir, en outre, que pour rendre cette cristallisation plus apparente et plus variée, il suffit de chauffer le fer-blanc au point de ramollir l'étain et de le refroidir ensuite brusquement, soit en le plongeant dans de l'eau froide, soit en projetant à

sa surface des gouttes de ce liquide , pour ensuite l'attaquer par de l'acide.

La disposition cristalline qu'affecte l'étain dans cette circonstance diffère essentiellement de la cristallisation habituelle de ce métal , telle qu'on l'aperçoit à la surface des lingots et qui ressemble à la cristallisation en barbes de plume ordinaire au sel ammoniac. Cela tient-il à ce qu'il y a du fer qui s'est allié à l'étain ? je ne le pense pas ; des effets analogues s'obtiennent , d'ailleurs , avec le zinc fixé à la surface du fer galvanisé ou avec un fer-blanc préparé avec un alliage d'étain et d'antimoine.

Tout me porte à croire que l'étain dans le fer-blanc , retenu par soudure et en couches minces à la surface du fer , a été contrarié par ce fait dans la mobilité de ses molécules et que sa cristallisation s'est ressentie de cette entrave. Mon attention s'est particulièrement portée sur les étoiles qui se produisent sur le fer-blanc , lorsque avant de l'attaquer par de l'acide chlorhydrique on projette à sa surface , après l'avoir chauffé , quelques gouttes d'eau froide. Dans ces circonstances , le point touché par l'eau devient un centre d'action d'où partent , dans toutes les directions , des rayons cristallins d'un aspect satiné. Le développement de ces rayons s'arrête , au point de leur rencontre avec les rayons d'un autre centre d'action , dans des conditions telles , que la ligne séparative est généralement placée à distance égale des centres de rayonnement et qu'ainsi , suivant la position de ces centres , il se forme des dessins étoilés divisés par des lignes droites d'autant plus rapprochées , que les centres de rayonnement sont plus nombreux sur une surface donnée. Le résultat présente une sorte de marqueterie formée d'étoiles rayonnées , bizarrement disposées et séparées par des lignes droites.

Si , dans la cristallisation qui donne le moiré métallique , la présence du fer ne m'a pas paru la cause déterminante de la disposition cristalline produite , c'est que cette même disposition peut être produite artificiellement avec quelques matières cristallisables étendues en couches minces sur des corps polis. Et pour d'autres ,

elle est produite lorsque la mobilité de leurs molécules est contrariée par un liquide gommeux ou par l'interposition de corps étrangers formant obstacle matériel. Voici quelques faits à l'appui de ce que je viens d'énoncer :

A. — Si, sur une feuille de métal ou de verre placée horizontalement et après en avoir bien dégraissé la surface par un peu de dissolution de potasse caustique, on applique au pinceau une couche mince de dissolution de mannite, et si cette dissolution n'est pas très-concentrée, il se produit peu à peu, par l'évaporation de l'eau, une couche cristalline qui occupe toute la surface sur laquelle la dissolution avait été étendue. Cette cristallisation est formée d'un ensemble d'étoiles séparées les unes des autres par des lignes droites placées de telle façon, que ces lignes séparatives sont exactement disposées comme dans le moiré métallique, c'est-à-dire à égale distance des centres de rayonnement.

Si la dissolution de mannite est trop concentrée et si, par conséquent, la formation des cristaux est plus rapide, la cristallisation rayonnée n'a plus lieu, il ne se forme alors que de fines aiguilles détachées et la surface du métal ou du verre ne se trouve plus uniformément couverte. Dans ce dernier cas, les molécules cristallines sont attirées les unes vers les autres et forment des cristaux autour desquels la feuille de métal ou de verre se trouve à nu.

B. — Une couche de sirop de sucre, étendue sur une feuille de verre bien dégraissée et conservée dans une position horizontale au contact de l'air, y a produit un vernis persistant. Aucune modification ne s'étant produite après quelques jours de repos, j'ai exposé la feuille de verre couverte de sirop de sucre à l'air humide d'une cave et, en moins d'un jour, la couche continue et transparente a fait place à des bouquets de cristaux de sucre assez espacés, en laissant la surface du verre comprise entre les groupes cristallins, entièrement à nu et dépouillée de sucre. L'humidité a facilité le mouvement des molécules dans cette circonstance, et il est difficile de trouver une démonstration plus concluante de cette force cris-

tallogénique, dont j'ai analysé les effets dans mon précédent travail à l'occasion de la congélation de l'eau sur les vitres.

C. — J'ai également étendu sur des feuilles de métal et de verre, en usant des précautions déjà indiquées, des dissolutions de sulfate de fer, de sulfate de cuivre, de sulfate de zinc et de sulfate de magnésie et un grand nombre d'autres sels, et j'ai toujours remarqué que l'évaporation de l'eau donnait lieu à la formation de cristaux plus ou moins volumineux, isolés ou par groupes, et que la surface du métal ou du verre, par le fait de cette concentration des molécules cristallines, se trouvait en grande partie dépouillée de matière saline.

D. — Si, dans ces circonstances de l'application des dissolutions salines sur des surfaces planes et polies, par un artifice quelconque on diminue la libre mobilité des molécules cristallisables, si l'on interpose un obstacle matériel, si, par exemple, on épaisse les dissolutions par un oxyde métallique hydraté, par de l'alumine, de la magnésie, de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cuivre, etc., ou si l'on se borne à ajouter aux dissolutions salines une matière gommeuse, albumineuse ou gélatineuse, la cristallisation qui se produit s'étend toujours sur toute la surface qui avait été occupée par la dissolution saline (1).

Dans ces circonstances, j'ai obtenu les effets les plus inattendus au point de vue de la variété et de la bizarrerie des tableaux cristallisés.

Tantôt des étoiles analogues à celles que donne le moiré mé-

(1) Toutes les matières visqueuses, gomme, dextrine, albumine, gélatine, le sucre et la glycérine exceptés, m'ont donné de bons résultats. Ayant appris que cette dernière matière avait été employée avec succès par un confiseur de Wurtzbourg en Bavière pour empêcher la gelée de ses vitrages et ayant vu par moi-même au buffet d'une gare du chemin de fer du Nord quelques vitres recouvertes d'une cristallisation saline, j'ai dû rechercher si des savants s'étaient déjà occupés en Allemagne des modifications apportées à la cristallisation que j'ai mentionnées dans ce travail. Les réponses ont été négatives sur ce point, tant de la part de M. le D^r Schräeder, de Dresde, que de M. le professeur Boetger, de Francfort, dans le laboratoire duquel mon fils a eu occasion de répéter l'une de mes expériences au mois d'août dernier.

tallique et la mannite, présentant encore les mêmes phénomènes quant à la disposition des lignes séparatives des rayons ; tantôt ce sont des arborisations semées d'étoiles, des guirlandes admirablement correctes de dessin qui s'étendent gracieusement sur un fond semé de bouquets, etc., etc. Et à cette curieuse végétation minérale, on voit pousser des rameaux sur toute l'étendue de la surface qui lui est offerte, fût-elle de plusieurs mètres carrés. Une circonstance digne de remarque, c'est que pour les dessins étoilés, si les rayons d'un centre d'action se sont développés plus rapidement que ceux du centre le plus rapproché, au moment de la rencontre, sur les places usurpées, les molécules cristallines dépassant la limite se retournent et s'ajoutent aux rayons du centre d'action qui est resté en retard, et cela tout aussi longtemps que les matières cristallines sont encore humides.

Il m'est impossible de décrire ici toutes les variétés de dessins que je suis parvenu à produire et dont je présente seulement quelques échantillons à l'Académie : qu'il me suffise de dire que, par les mêmes procédés, on arrive toujours aux mêmes motifs de tableaux cristallisés, à des étoiles, à des rameaux, à des bouquets isolés ou semés sur un fond d'arborisation, mais que jamais les dessins ne sont identiquement les mêmes et que l'on peut, avec la même matière saline, obtenir à volonté des effets entièrement distincts : 1° par la concentration plus ou moins grande des dissolutions ; 2° par leur mélange en proportions variables ; 3° par la nature chimique des corps mis en suspension dans le liquide cristallisable ; 4° par leur quantité ; 5° par la nature et la quantité de la matière gommeuse ou gélatineuse.

J'ajouterai que par des réactions chimiques j'ai transformé plusieurs matières salines ainsi cristallisées en composés différents ; ainsi, avec le sulfate de cuivre, j'ai formé du sulfure de cuivre ; dans d'autres circonstances, j'ai produit des iodures, des chlorures ou d'autres composés insolubles qui ont conservé la disposition cristalline des sels qui leur ont donné naissance. Par le simple lavage des feuilles de métal ou de verre revêtues des cristaux ainsi

transformés, en évitant toute agitation du liquide, j'obtiens des dessins analogues à ceux primitifs, et exclusivement formés par les composés insolubles produits par une sorte d'épigénie. Le lavage des tableaux cristallins obtenus avec des mélanges de dissolutions cristallisables, avec des oxydes ou autres corps amorphes, conserve aussi à ces tableaux leur configuration en maintenant les corps mélangés à la place que leur avait assignée, dans ces tableaux, le mouvement de la cristallisation dans lequel ils avaient été entraînés.

Si, maintenant, nous jetons un coup d'œil sur les productions naturelles, combien ne trouverons-nous pas de rapprochements possibles entre ces productions et les résultats de mes expériences, et, selon toute apparence aussi, entre les moyens d'action mis en jeu. Quant aux résultats, mes étoiles cristallines ne sont-elles pas reproduites fidèlement dans la wavellite? Cette cristallisation rayonnée n'appartient-elle pas aussi à l'arragonite, aux pyrites, à la limonite, à la pyrolucite, etc.? Et ce luxe de formes bizarres ne se trouve-t-il pas dans le gypse qui nous donne, outre la cristallisation rayonnée, des bouquets isolés, des guirlandes et des feuilles qui ressemblent aux feuilles de vigne, et ne se trouve-t-elle pas, d'une manière plus remarquable encore, dans la wollastonite?

Les arborisations des marbres, celles qu'on trouve dans les agates et qui, parfois, peuvent être expliquées par des infiltrations et par la capillarité, ne sont-elles pas aussi souvent le résultat de quelque entraînement dans la cristallisation d'une substance soluble qui a disparu? Et, quant aux moyens d'action, lorsque nous voyons que les sables siliceux tertiaires de la forêt de Fontainebleau sont agglutinés par une quantité relativement petite de carbonate de chaux, et se présentent à l'état de cristaux pseudomorphiques affectant la forme rhomboédrique, n'est-on pas conduit à reconnaître combien peut être puissant cet entraînement matériel de corps étrangers dans le travail de la cristallisation? Quand on rapprochera mes résultats sur l'influence des mélanges mécaniques aux dissolutions salines, des faits déjà observés, lorsqu'on étudiera au

point de vue de mes réactions artificielles les épigénies nombreuses qui ont exercé la sagacité de nos savants les plus illustres, on sera convaincu que, dans toutes mes recherches, j'ai eu la constante préoccupation d'imiter la nature dans ses admirables et mystérieux procédés.

TROISIÈME PARTIE.

TABLEAUX CRISTALLINS, LEUR REPRODUCTION PAR LA PHOTOGRAPHIE, LA GALVANOPLASTIE ET L'IMPRESSION.

J'ai signalé dans ma dernière communication à l'Académie les circonstances diverses qui font varier dans leurs formes les cristallisations contrariées par des matières amorphes ou des substances gommeuses incorporées dans certaines dissolutions salines. J'ajouterai que ces cristallisations anormales présentent un caractère d'instabilité remarquable. Un changement survenu dans la température ou dans l'humidité de l'air et d'autres causes difficiles à apprécier, amènent du jour au lendemain des modifications dans mes tableaux cristallins; au milieu d'une arborisation, on voit souvent surgir spontanément une étoile, une guirlande, des feuilles isolées, une figure d'araignée, de crabe, enfin des configurations inattendues et n'ayant aucun rapport avec le dessin primitif. Ainsi les molécules cristallines sont constamment mises en mouvement par les influences les plus légères, et je ne suis pas même arrivé à les fixer sous une forme déterminée, en les couvrant de vernis ou de collodion. Je mets sous les yeux de l'Académie un tableau cristallin de sulfate de zinc mêlé d'oxyde hydraté de cuivre, qui bien que recouvert d'un vernis, a subi encore des modifications considérables dans les premiers jours, alors que le vernis n'était pas encore bien affermi, et on y aperçoit encore de temps à autre quelques nouveaux changements auxquels la déshydratation partielle de l'oxyde de cuivre paraît contribuer.

Le sulfate de zinc est le sel qui m'a donné les dessins les plus variés, surtout lorsque sa dissolution a été épaissie par de la gomme. Ces dessins peuvent être diversement colorés par l'addition aux dissolutions salines, de matières colorantes solubles, et j'ai obtenu, par l'application sur des cristaux incolores de matières colorantes solubles, d'une couche de dissolution alcoolique de fuchsine, des tableaux qui, vus par transparence, sont d'une belle couleur rouge, et qui, vus par réflexion, présentent l'admirable couleur d'un vert chatoyant qui appartient à cette matière colorante lorsqu'elle est à l'état sec. Ces cristallisations diversement colorées donnent par projection des effets lumineux très-remarquables.

La grande instabilité de mes tableaux cristallins m'a fait porter tous mes efforts à leur assurer une durée qui pût permettre de les faire servir au décor. Indépendamment des vernis et du collodion, j'ai eu recours, pour opérer ces fixations, à de faibles dissolutions de tannin pour les dessins obtenus avec de la gélatine ; mais je fus bientôt conduit à m'adresser à des moyens de fixation plus complets et permettant des applications plus sérieuses que celle du décor des vitrages, je m'adressai à la photographie et à la galvanoplastie.

Photographie. — La photographie me donna par transparence ou par réflexion la reproduction fidèle de toutes les dispositions obtenues soit par les dissolutions des matières cristallisables seules, étendues en couches minces sur des feuilles de verre ou de métal, soit par ces mêmes dissolutions associées à des matières gommeuses ou épaissies par des oxydes hydratés ou d'autres corps amorphes. Ces dessins photographiques fixés sur des cartons ou produits sur des feuilles de verre dans des conditions convenables de juxtaposition, donnent au stéréoscope des effets admirables de netteté, d'éclat satiné et souvent de relief. L'obligeant concours de M. Bingham, un de nos photographes les plus renommés et qui est en même temps un physicien très-expérimenté, m'a permis de pouvoir présenter à l'Académie des spécimens nombreux de la reproduction photographique de mes bizarres cristallisations, et je

me fais un devoir d'en exprimer ici ma reconnaissance à cet éminent artiste.

Mes tableaux cristallins peuvent aussi être reproduits dans leur grandeur naturelle sur papier sensibilisé. On peut enfin leur faire subir diverses modifications de couleur en humectant le papier destiné à recevoir l'impression, avec une dissolution d'agents chimiques appropriés. Ainsi des cristaux de sel de cuivre peuvent donner une impression sur papier en rouge brun et des sels de fer une impression en bleu, si l'on a humecté le papier de décalque au moyen d'une dissolution de ferrocyanure de potassium. Plusieurs épreuves assez nettes peuvent être ainsi tirées du même tableau cristallin. Mais je suis arrivé, pour cette reproduction, au point de vue artistique et industriel, à des résultats plus complets encore en transportant mes tableaux sur des feuilles de cuivre par la galvanoplastie et par la pression seule.

Reproduction galvanoplastique. — Pour reproduire par l'impression dite *naturelle* les contours les plus sinueux des feuilles et de plantes entières, M. le conseiller Auer, directeur de l'Imprimerie impériale, à Vienne, a eu recours à la compression de ces objets en les faisant passer entre les cylindres d'une presse en taille-douce après les avoir placés sur une lame de fer poli et les avoir recouverts avec une lame de plomb. Par la pression exercée dans cette opération, la lame de plomb prend l'empreinte des objets à reproduire, et cette lame, par la galvanoplastie, donne une planche de cuivre où la gravure est en relief. Une deuxième planche de cuivre, tirée de ce relief aussi par voie galvanique, donne un creux qui s'imprime en taille-douce, et donne sur papier des épreuves qui ont excité l'admiration des visiteurs et du jury de l'exposition universelle de 1855.

Mes tableaux cristallins produits sur des lames de fer ou d'acier poli donnent, dans les mêmes circonstances, des empreintes de la plus grande netteté, et qui, par les transports sur cuivre qui viennent d'être indiqués, donnent une gravure parfaitement appropriée à l'impression sur papier et sur étoffes. Les détails cristallins les

plus minutieux se reproduisent fidèlement, et la forme des cristaux reste intacte, alors même qu'il s'agit de sels hydratés d'apparence peu résistants.

Mais, dans ces sortes de reproductions, la lame de plomb s'allonge considérablement, et le dessin par l'effet de cet allongement se trouve un peu déformé; d'un autre côté, l'ensemble du procédé présente une grande complication.

J'ai cherché à rendre ce procédé plus simple et plus économique tout en obtenant des reproductions plus fidèles.

Pour avoir une reproduction absolument exacte, il devient nécessaire d'opérer la compression, non avec les cylindres d'un laminoir, mais par une pression verticale agissant simultanément sur toute la surface du dessin. Ce résultat peut être obtenu par une presse à vis, ou mieux par une presse hydraulique, mais il n'est applicable que pour des dessins de peu d'étendue, pour de grands dessins, il nécessiterait l'emploi d'une pression très-considérable.

Voici le procédé auquel, après quelques tâtonnements, j'ai donné la préférence au point de vue surtout d'une reproduction économique, mais qui cependant présente une grande précision. Je produis mes tableaux cristallins sur des feuilles de fer ou d'acier poli, ou encore sur du maillechort, alliage qui présente une grande résistance à l'écrasement, et, au lieu de prendre l'empreinte avec du plomb, je produis directement cette empreinte sur des feuilles de cuivre recuit en comprimant l'une contre l'autre, au moyen d'un puissant laminoir, les deux feuilles métalliques avec le dessin cristallin interposé. Par cette méthode d'opérer, tout le relief du dessin se produit en creux sur la feuille de cuivre qui, au sortir du laminoir, peut directement servir à l'impression sur papier et sur étoffe; l'allongement du cuivre étant incomparablement moins grand que celui du plomb, j'obtiens des dessins plus corrects et je supprime la nécessité de deux précipitations galvaniques; enfin, j'ai une planche en cuivre plus dure que celle que produit la galvanoplastie.

La conservation des formes cristallines, malgré les hautes pressions qu'il est nécessaire de produire, est remarquable; aussi ma

méthode pourra-t-elle également s'appliquer avec succès à la reproduction, pendant les grands froids de l'hiver, des fleurages dus à l'humidité condensée lentement sur des feuilles de métal. Ces fleurages; lorsqu'ils se forment sur les vitrages, présentent des configurations analogues à mes tableaux cristallins, à ceux surtout qui s'obtiennent avec le sulfate de fer et le sulfate de cuivre.

Si le procédé que je viens de décrire est le plus économique et le mieux applicable aux travaux industriels, le procédé galvanoplastique me paraît cependant devoir être préféré pour arriver à des résultats de très-grande précision. Dans ce cas, au lieu de produire des empreintes sur du plomb, je produis directement des moules en comprimant de la gutta-percha sur des feuilles de verre ou de glace polie revêtues des dessins cristallins. Les moules de gutta-percha me servent ensuite à produire, par l'électrotypie, des planches en cuivre portant le dessin cristallin en relief, d'où je tire des planches en creux propres à l'impression en taille-douce.

Les cristallisations les plus fines peuvent ainsi être reproduites et servir à l'impression sur papier ou sur étoffe; mais pour avoir des reliefs plus considérables, il convient de produire des dessins cristallins d'une certaine épaisseur, dessins que l'on obtient d'ailleurs facilement en augmentant les couches de la dissolution des matières cristallisables, ou en épaississant ces matières avec quelque corps amorphe.

Lorsque les dessins des planches de cuivre obtenus par la galvanoplastie présentent assez de relief, elles trouvent leur utilisation dans l'ornementation de l'orfèvrerie. M. Paul Cristofle a bien voulu mettre à ma disposition, pour ces reproductions, son expérience et sa magnifique installation du travail galvanoplastique. J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un premier objet d'orfèvrerie où ma méthode d'ornementation a été mise en application, j'y joins de nombreuses planches destinées à l'impression en taille-douce, et où mes cristallisations anormales sont reproduites avec une rare perfection, comme le témoignent les épreuves sur papier qui y sont jointes et

qui sortent des presses de M. Chardon aîné, un de nos plus habiles imprimeurs.

Pour l'impression sur papier ou sur étoffe, il restait un résultat important à atteindre : c'était de produire des dessins continus au lieu de dessins isolés qui ne pouvaient se souder par aucun point. Je suis arrivé au résultat désiré en produisant mes tableaux cristallins à la surface de cylindres en métal. Après avoir uniformément enveloppé la surface d'un cylindre de fonte ou d'acier d'une couche de dissolution cristallisable, le dessin qui se produit occupe uniformément toute sa surface, pourvu que, pendant la cristallisation, on ait soin d'imprimer à ce cylindre un léger mouvement de rotation sur son axe. Le dessin ainsi obtenu est continu, mais son transport sur papier ou sur étoffe présente encore des difficultés que j'ai déjà surmontées en grande partie.

Deux modes d'opérer ce transport peuvent être adoptés : l'un consiste à produire en creux le dessin cristallin fixé sur un cylindre d'acier poli par la seule pression de ce dernier sur un autre cylindre en cuivre ou sur une planche de cuivre recuit ; l'autre procédé consiste à produire la cristallisation à la surface d'un cylindre de cuivre et d'y produire une empreinte en creux au moyen de la pression exercée par un autre cylindre en acier poli et de même diamètre.

Je n'entrerai pas ici dans les détails techniques sur les moyens d'assurer la constante réussite dans l'application de l'une ou de l'autre de ces méthodes, j'ajouterai seulement, en terminant cette Note, que l'impression de mes dessins cristallins me paraît devoir trouver une utile application dans la fabrication des billets de banque ou d'autres titres analogues. Chacun de mes tableaux cristallins est unique, il n'en saurait être reproduit d'autre exactement semblable par une seconde cristallisation, quelque soin que l'on prenne pour la produire dans les mêmes circonstances. D'un autre côté, la bizarrerie des dispositions en quelque sorte fantastiques de mes tableaux cristallins et la finesse de leur dessin défient le burin de l'artiste le plus habile ; et des tableaux cristallins identiquement pareils ne sauraient donc être obtenus autrement que par la

photographie. Or, l'on sait qu'en imprimant ces billets avec une encre dont la couleur n'est pas reproduite par la photographie, on est déjà arrivé à éviter la contrefaçon par cette méthode. Si donc on imprimait mes dessins cristallins avec de l'encre d'un bleu pâle sur des papiers d'un jaune clair, la photographie ne pourrait être d'aucun secours pour leur contrefaçon, et le burin deviendrait la seule ressource du faussaire. Il suffit de voir la complication de ces dessins cristallins pour être convaincu que leur application sur le fond du papier destiné à recevoir le texte d'un billet de banque rendrait la contrefaçon entièrement impossible.

Il me reste, pour compléter la troisième partie de ce travail, à entretenir l'Académie des procédés que j'ai imaginés pour reproduire les dessins de mes cristallisations anormales sur verre et sur porcelaine, par la gravure et la vitrification.

Gravure des travaux cristallins avec emploi de réserves. — L'application de la méthode ordinaire de gravure par l'acide fluorhydrique a d'abord fixé mon attention. La réserve dont je me suis servi consiste en une dissolution alcoolique de gomme laque ou de toute autre matière résineuse. Je recouvre de ce vernis mes cristallisations, et, lorsque la couche résineuse est bien affermie, je plonge la lame de verre couverte de fleurages dans l'eau, qui dissout les cristaux présentant une certaine épaisseur, et déplace l'enduit résineux des points que ces cristaux occupaient, tandis que l'enduit reste fixement adhérent dans les parties où il n'y avait pas de cristaux, et où ces derniers ne présentaient pas une épaisseur suffisante pour être atteints par l'eau.

Après ce lavage, les feuilles de verre sont soumises à l'action de l'acide fluorhydrique gazeux; la configuration des cristaux se trouve ainsi nettement reproduite.

En substituant l'acide nitrique à l'acide fluorhydrique, et des feuilles métalliques aux feuilles de verre, on peut, par la même méthode, reproduire les dessins cristallins sur cuivre ou sur acier.

Gravure par décomposition d'un fluorure. — A cette première méthode j'ai bientôt substitué un procédé plus expéditif,

basé sur la décomposition par l'acide sulfhydrique des fluorures métalliques susceptibles de produire des sulfures insolubles.

A cet effet, je produis mes cristallisations avec une dissolution de sulfate de magnésie tenant en suspension du fluorure de cuivre ou de zinc, et je soumetts ensuite la feuille de verre couverte de fleurages, à un courant d'acide sulfhydrique. Il arrive dans ces circonstances, surtout quand on élève la température, que le fluorure de cuivre ou de zinc se trouve transformé en sulfure et que le verre est attaqué sur tous les points où était déposé le fluorure.

Par ce procédé, la gravure manque quelquefois de netteté, par suite de la répartition inégale et de l'empatement du fluorure dans le dessin cristallisé; aussi réussit-il mieux lorsque les fluorures sont appliqués directement au pinceau, après avoir été délayés dans une légère eau de gomme.

Je suis arrivé à des résultats plus prompts, et surtout plus économiques, en substituant l'acide sulfurique concentré à l'acide sulfhydrique, pour déterminer le déplacement de l'acide fluorhydrique du fluorure de cuivre engagé dans des cristallisations anormales, ou mieux, de ce fluorure appliqué directement sur verre au pinceau ou à l'aide de feuilles de cuivre découpées, ou enfin par impression sur papier et décalque. Il suffit de plonger le verre, recouvert de dessins formés avec ce fluorure, dans de l'acide sulfurique concentré et à froid, pour que, au bout d'une heure, la place occupée par ce fluorure se trouve gravée assez profondément.

Gravure par l'action directe du gaz fluorhydrique sur les tableaux cristallins. — Le dernier procédé si simple, lorsqu'il est appliqué à la gravure en général, ne m'avait cependant pas permis, plus que le précédent, de reproduire les cristallisations anormales avec toute la netteté désirable, lorsque enfin je suis arrivé pour cette reproduction à des résultats inespérés, en soumettant directement et sans préparation tous les dessins cristallins sur verre à la vapeur d'acide fluorhydrique. Cette méthode, restreinte

à la reproduction des dessins cristallins, donne des résultats infiniment plus beaux que ceux produits par les procédés que je viens de décrire, qui ont par contre le grand avantage de s'appliquer à la gravure sur verre en général (1).

Vitrification. — Pour compléter mon cadre d'essais, il me restait à fixer par la vitrification les dessins cristallins. A cet effet, j'ai ajouté aux dissolutions salines mêlées d'un peu de gomme des oxydes métalliques vitrifiables, en employant de préférence des dissolutions de sels susceptibles de se vitrifier eux-mêmes au contact du verre. J'ai produit des dessins cristallins sur verre avec une dissolution de sulfate de zinc épaissie par du chromate de plomb; j'ai soumis le tout à la chaleur d'une moufle qui sert à la peinture sur verre par vitrification, et j'ai obtenu le dessin cristallin marqué en relief avec une nuance verdâtre donnée par l'oxyde de chrome. Les détails les plus minutieux du dessin primitif se sont trouvés reproduits avec une admirable perfection.

Ce résultat acquis, j'ai varié mes expériences; j'ai formé mes dessins au moyen des dissolutions de nitrate de potasse et de nitrate de plomb épaissies par la gomme et contenant en suspension des émaux pulvérisés colorés par des oxydes d'étain, de cuivre, de cobalt, de manganèse, etc., et j'ai obtenu, de même que dans l'essai précédent, les résultats les plus satisfaisants. Ma méthode de reproduction admet l'emploi de tous les émaux, pourvu qu'ils soient très-finement pulvérisés. Pour les dessins cristallins où l'on fait intervenir la gomme, il est utile d'ajouter un peu de nitrate de potasse ou de nitrate de plomb, afin de détruire toute matière charbonneuse. Indépendamment des oxydes colorants insolubles ou engagés dans des émaux, on peut faire entrer dans les cristallisations le cobalt, le cuivre, le fer, l'argent, l'antimoine, et ce à l'état de sel soluble que l'on mêle au

(1) M. Bingham, dont j'ai déjà eu occasion de signaler le concours éclairé dans ces recherches, a eu l'heureuse idée d'argenter par la voie humide quelques feuilles de verre qui avaient reçu par ce mode de gravure des dessins cristallins variés. Cela m'a permis de présenter à l'Académie ces dessins offrant l'aspect de l'argent niellé.

sel cristallisable en quantité plus ou moins grande selon l'intensité de couleur que l'on désire obtenir.

Non-seulement le verre, mais aussi la porcelaine, la faïence, le fer lui-même couvert d'un vernis vitreux, peuvent recevoir par vitrification les dessins cristallins; il suffit de graduer la fusibilité des vitrifications à superposer. C'est là une précaution à laquelle tous les décorateurs sur verre ou sur porcelaine sont parfaitement habitués.

La décoration nouvelle trouvera d'ailleurs dans le borax, dans le salpêtre, dans les verres très-fusibles, des ressources suffisantes pour résoudre les problèmes qui peuvent se présenter dans la pratique.

Quoique je n'aie pu encore que jeter les bases de l'industrie à fonder, je puis cependant déjà placer sous les yeux de l'Académie quelques résultats qui lui permettront d'apprécier le degré de perfection dont ce genre de décor est susceptible.

Déjà les effets de l'entraînement des émaux dans la cristallisation se trouvent démontrés par ce fait, observé d'ancienne date par les peintres sur verre: c'est que lorsque les émaux pulvérisés sont appliqués à l'eau, et lorsque, par l'effet du froid, cette eau vient à se congeler, les matières vitrifiables sont entraînées dans la cristallisation, de même que cela a lieu dans mes expériences sur l'action des sels cristallisables, de sorte que si la dessiccation des feuilles ainsi couvertes de poudre d'émail est convenablement ménagée, le dessin de la glace peut être vitrifié par la cuisson.

QUATRIÈME PARTIE.

INFLUENCE DES BASSES TEMPÉRATURES.

La quatrième partie de ce travail, concerne spécialement l'étude de la congélation de l'eau et les modifications qui se produisent dans la cristallisation de certaines substances salines, lorsque cette cristallisation a lieu sous l'influence des basses températures.

J'ai déjà eu l'honneur de présenter à l'Académie quelques considérations sur la succession des phénomènes qu'on observe lors de la congélation de l'eau à la surface des vitres, et j'ai démontré que cette congélation est le résultat d'effets successifs produits au fur et à mesure que l'eau de l'atmosphère s'y dépose par condensation.

Au début, ce dépôt est un peu influencé par l'état de la surface des vitres, comme cela a lieu pour la condensation des vapeurs mercurielles sur les plaques daguerriennes anciennement en usage, ou la condensation de la vapeur d'eau sur les glaces dans les images de Moser.

Le dessin cristallin se complète ensuite graduellement et amène la formation de ces fleurages si variés et souvent si inattendus, qui se proportionnent à l'étendue du cadre qui leur est offert.

Des effets analogues peuvent être produits en appliquant de l'eau en couches minces sur des feuilles de verre ou de métal préalablement bien dégraissées avec un peu de dissolution de potasse caustique, en les exposant au grand froid dans une position horizontale.

Ces dessins cristallins, comme ceux des substances salines, peuvent entraîner dans leur formation des corps solides finement pulvérisés, lesquels restent à la place où le mouvement de la cristallisation les a déposés, si l'on a soin de laisser les fleurages se dessécher lentement à l'air froid ou à une température graduée. Il

en résulte que si ces corps sont des émaux diversement colorés, on peut fixer les fleurages de la gelée des vitres, en toute couleur, par l'action de la chaleur des fours à moufle en usage dans la peinture sur verre.

Les dessins de la congélation de l'eau sur les vitres ou sur des plaques métalliques, peuvent ensuite être facilement reproduits par les méthodes déjà indiquées, soit par la photographie, soit par la gravure. Des planches de plomb ou de cuivre peuvent être obtenues par la seule pression de puissants laminoirs, en ayant soin d'opérer à la température de quelques degrés au-dessous de zéro.

En répétant par un froid de 8 à 10 degrés un grand nombre de mes expériences sur la cristallisation anormale des substances salines, j'ai constaté une particularité remarquable, c'est que pour la plupart de ces substances la configuration des dessins était très-différente, de ce qu'elle était en opérant à la température ordinaire, et que, par exemple, la dissolution du nitrate de potasse épaissie par de la gomme, qui donne habituellement des tableaux cristallins formés d'un assemblage de longues aiguilles déliées et parallèles, a donné, à ces basses températures, des bouquets et aigrettes détachés, à lignes contournées d'une manière très-gracieuse et d'une finesse inimitable.

J'ai remarqué encore que le sulfate de zinc cristallisait dans ces circonstances avec plus de lenteur que la plupart des autres sels.

Il convient d'attribuer ces modifications dans la configuration des tableaux cristallins, à la formation de composés plus hydratés que ceux obtenus à la température ordinaire et même à la formation d'hydrates, pour les sels qui, comme le nitrate de potasse, cristallisent habituellement à l'état anhydre.

Nous avons des exemples assez nombreux où les sels retiennent dans leur cristallisation des quantités d'eau variables, selon la température à laquelle cette cristallisation a lieu; mais les exemples où des sels habituellement anhydres s'associent à de l'eau de cristallisation sont moins fréquents.

M. Mitscherlich a constaté qu'une dissolution de chlorure de sodium a donné, à une température de — 10 degrés, des cristaux prismatiques contenant 4 équivalents d'eau et possédant la propriété de se liquéfier déjà à quelques degrés au-dessous de zéro et laissant déposer une masse demi-pulvérulente de petits cubes.

Ce savant a observé en outre qu'une couche mince de dissolution faible de sel marin donne, à une température de — 15 degrés, des tables hexagonales transparentes, qui se transforment aussi plus tard en cubes (1).

M. Marignac a signalé l'existence de carbonates neutres de magnésie, l'un avec 3 et un autre avec 4 équivalents d'eau; et enfin notre savant confrère M. Pelouze, dans une récente communication à l'Académie, a démontré que le carbonate de chaux pouvait cristalliser avec 6 équivalents d'eau lorsqu'il se dépose de ses dissolutions ou qu'il résulte de quelque réaction chimique à une température de 0 ou de 1 à 2 degrés au-dessus de la glace fondante. En général, la cristallisation à basse température favorise la fixation d'une certaine quantité d'eau, et les sels se déposent à l'état anhydre lorsqu'on arrive à des températures élevées.

Ce qui démontre que les modifications des fleurages cristallins que je produis à une température inférieure à zéro, sont dues à la fixation dans les cristaux d'une quantité variable d'eau, alors même que dans les circonstances ordinaires ce sont des sels anhydres qui cristallisent, c'est qu'au fur et à mesure que la température s'élève au-dessus de zéro, ces cristaux disparaissent et se fondent dans leur eau de cristallisation; c'est ce qui arrive même pour le salpêtre, le nitrate de plomb et les autres sels qui sont anhydres dans les conditions ordinaires de leur cristallisation.

Mes tableaux cristallins obtenus à basses températures ne peuvent se conserver qu'autant qu'on les laisse sécher à l'air froid et en restant toujours au-dessous de zéro; et, dans ce cas encore, on remarque quelquefois, surtout pour le nitrate de plomb, les

(1) *Handbuch der anorganischen Chemie*, von L. Gmelin, vol. II, p. 425.

sulfates de fer, de cuivre ou de zinc, l'alun, le bichromate de potasse, etc., qu'au milieu d'une cristallisation *surhydratée* il se produit pendant la dessiccation de remarquables modifications dans le dessin obtenu par la formation des sels anhydres, lorsque la cristallisation a eu lieu avec des sels habituellement anhydres, ou de sels dans les conditions ordinaires d'hydratation; lesquelles naissent spontanément et produisent les accidents les plus variés, des bouquets détachés souvent très-gracieux sur les tableaux cristallins.

On peut aussi faire cristalliser en masses les sels surhydratés en exposant leurs dissolutions aqueuses plus ou moins affaiblies à un froid de 10 à 15 degrés. Dans tous mes essais, pour lesquels j'ai eu recours le plus souvent à des mélanges frigorifiques, toute l'eau qui tenait les sels en dissolution a été entraînée dans la cristallisation. Les cristaux surhydratés, dont quelques-uns, et en particulier le sulfate de zinc, sont très-remarquables par la netteté de leur forme et par leur volume considérable, se fondent dans leur eau de cristallisation aussitôt que l'intensité du froid diminue, et cela a lieu en général d'autant plus facilement, que la proportion d'eau qui est entrée dans leur constitution est plus considérable.

Cette circonstance ne m'a toutefois pas empêché de pouvoir fixer mes configurations cristallines anormales sur plaques de verre ou de métal, en ayant la précaution de laisser les dessins se raffermir et se dessécher à une basse température. C'est ainsi que, pendant les grands froids de l'hiver dernier, j'ai pu réunir une grande variété de tableaux cristallins, en soumettant à la gelée des dissolutions salines transparentes ou des dissolutions contenant des corps solides en suspension.

Dans le cours de ces expériences, j'ai pu constater un fait des plus intéressants.

Des feuilles de verre couvertes de dissolutions de sulfate de zinc épaissies par de la gomme, avaient été exposées à l'air libre dont la température était de 8 à 10 degrés au-dessous de zéro, et qui charriait de temps à autre des cristaux de neige. Une certaine quantité de ces cristaux s'étant déposée sur les feuilles de verre

pendant la cristallisation, leur présence a été rendue visible, après la dessiccation du tableau cristallin à l'air froid, par un espace vide et transparent présentant, au milieu de la couche cristalline du sulfate de zinc opaque ou translucide, la configuration étoilée et bien connue des cristaux de neige. Mais, pour le plus grand nombre de ces cristaux, le sulfate de zinc s'est substitué à l'eau par une sorte de pseudomorphose, et les cristaux de sulfate de zinc ainsi produits se distinguaient du reste de la masse cristalline, par la netteté de leur forme présentant tous les caractères physiques des cristaux de neige, ainsi d'ailleurs que l'Académie peut s'en assurer par les quelques tableaux cristallins que j'ai l'honneur de placer sous ses yeux.

Cet exemple de pseudomorphose est, je pense, une véritable anomalie pour les cristallographes. Le sulfate de magnésie, qui, par sa forme cristalline, présente quelques analogies avec le sulfate de zinc, ne m'a pas permis d'observer la même particularité: à plus forte raison rien de pareil n'a pu être observé en substituant au sulfate de zinc le sulfate et le carbonate de soude ou les sulfates de cuivre et de fer.

J'ai dû remettre à l'hiver prochain de poursuivre mes expériences tendant à établir si les cristaux surhydratés obtenus à de très-basses températures, constituent des composés à proportions déterminées, comme cela a lieu pour les cristallisations aux températures ordinaires, et si les sels plus ou moins hydratés affectent des formes constantes, comme le laisseraient présumer les faits consignés par M. Mitscherlich pour le chlorure de sodim.

Il m'est impossible, dans l'état actuel de mes recherches, de rien préciser à cet égard. On comprend d'ailleurs tout ce que ces recherches présentent de difficulté dans leur exécution, et alors même qu'il serait possible d'établir, qu'à des points déterminés de température et de densité des dissolutions, des hydrates à proportions définies peuvent se constituer, il faudra encore admettre forcément que tous ces hydrates peuvent se confondre et entrer en toute proportion dans un même cristal.

On ne saurait se refuser à l'évidence de cette proposition, car

j'ai obtenu à une température de 10 et 15 degrés au-dessus de zéro, et avec des dissolutions plus ou moins concentrées, des cristaux où l'eau se trouvait dans des proportions qu'on pouvait faire varier à volonté.

Le sulfate de zinc, qui contient habituellement 44,70 pour 100 d'eau de cristallisation, m'a donné des cristaux où l'analyse a constaté 71,74 pour 100 d'eau, et l'eau mère de ces cristaux, séparée en temps utile et avant que tout fût solidifié, m'a donné ensuite des cristaux de surhydrate contenant 75,50 pour 100 d'eau.

Du sulfate de fer, contenant normalement 45,60 d'eau, m'a donné des sels qui en ont contenu 74,60 pour 100, et les sels d'eau mère en ont contenu 77,10; pour du sulfate de cuivre, où la quantité normale d'eau d'hydratation est de 24,30, la quantité d'eau s'est élevée, dans les sels surhydratés, à 86,10, et l'eau mère de ces sels, par un plus grand abaissement de température, m'en a donné 90,40 pour 100; le sulfate de soude, qui cristallise habituellement avec 56 pour 100 d'eau, en a fixé 78 parties pour 100 de sel surhydraté, et l'eau mère de ce sel a donné des cristaux contenant 81,20 pour 100 d'eau.

Dans d'autres essais faits à une température de 15 degrés, j'ai obtenu des cristaux d'alun avec 82,50 pour 100 d'eau, des cristaux de nitrate de plomb avec 70,40 pour 100 d'eau; du nitrate de potasse contenant 87,50 pour 100 d'eau; du nitrate de soude qui en contenait 90,90, enfin du chlorure de sodium a cristallisé avec 86,40 d'eau. Tous ces faits ne permettent pas de généraliser le fait que M. Mitscherlich a énoncé, et qui concerne deux points distincts de la cristallisation du chlorure de sodium; mais il n'en reste pas moins acquis à la science, qu'avec la proportion d'eau la forme des cristaux hydratés s'est modifiée.

D'un autre côté, la détermination de la forme des cristaux ne peut avoir lieu que pendant un grand abaissement de la température de l'air, car on ne saurait, sans de grandes difficultés pour des observations de ce genre, avoir recours à des moyens artificiels de refroidissement.

Mes appréciations ne se sont d'ailleurs pas bornées aux matières salines; j'ai constaté que le sucre, l'acide oxalique et la plupart des matières organiques cristallisables et solubles dans l'eau, peuvent aussi s'associer en cristallisant à des quantités d'eau indéterminées ou, en d'autres termes, peuvent être entraînés dans la congélation de l'eau en imprimant à la glace produite, leurs dispositions particulières à affecter en cristallisant des formes déterminées. J'ai également étendu mes expériences à d'autres dissolvants, mais je suis aussi conduit à retarder jusqu'à l'hiver prochain, de compléter mes observations sur ce point.

CRISTALLISATIONS ARTIFICIELLES DE MATIÈRES MINÉRALES ET DE MÉTAUX PAR VOIE HUMIDE.

Cette cinquième partie de mon travail devait comprendre des considérations sur la cristallisation des dissolutions salines sursaturées. Quelques faits me semblaient devoir faire admettre que, pour déterminer ces cristallisations, il n'est pas indispensable de faire intervenir une petite quantité de la matière saline de même nature que celle contenue dans ces dissolutions, conformément aux opinions émises récemment par MM. Violette et Gernéz; mais les précautions dont il faut s'entourer pour ces sortes d'expériences me font remettre ces considérations à la dernière partie de ce travail.

Ainsi, il s'agit, pour se prononcer sans réserve de bien constater qu'en écartant tout contact de l'air dans le lavage de la limaille de fer, cette dernière ne cesse pas d'agir sur les dissolutions sursaturées, et que, lorsqu'on fait traverser par un courant d'hydrogène une couche d'huile, protégeant une dissolution sursaturée de sulfate de soude du contact de l'air, l'huile, par son frottement contre les parois du col du ballon, dans lequel l'expérience a lieu, peut en détacher des parcelles imperceptibles de sulfate de soude.

En ajournant la publication de mes considérations sur ces

points délicats, j'ai voulu rendre hommage aux travaux poursuivis avec une rare persévérance par MM. Viollette et Gernez.

J'ai cherché à démontrer que les molécules des corps, bien que produites à l'état amorphe, ou de cristaux microscopiques, pouvaient, sous l'influence d'une humidité constante et du repos, se rapprocher et se souder, de manière à affecter la forme de gros cristaux. Cette tendance des corps à se constituer à l'état cristallin est énergique, surtout au moment où ils sont, en quelque sorte, à l'état naissant, soit qu'ils prennent l'état solide, par la concentration des liquides qui les contiennent en dissolution, soit qu'ils affectent cet état à la suite des réactions chimiques qui leur donnent naissance. On sait que, dans ce dernier cas, si la réaction qui leur donne naissance est brusque, les corps solides se séparent généralement à l'état amorphe, à l'état de précipité : si cette réaction est lente, ils cristallisent. Dans un travail fait en 1856, j'ai démontré qu'on pouvait obtenir artificiellement de fort belles cristallisations, en faisant réagir l'un sur l'autre deux liquides séparés par une paroi de poterie poreuse, ou en interposant entre eux une couche mince d'un autre corps poreux tel que l'amiante, ou un disque très-mince en liège, et enfin j'ai démontré que, si les deux liquides réagissants sont de densité différente, il suffisait de les superposer avec quelque précaution, pour que le précipité, produit au contact immédiat, déterminât lui-même une couche poreuse, au travers de laquelle les réactions pussent se continuer. Dans ces circonstances, il se forme un échange entre les principes constitutifs des liquides réagissants et les produits de la réaction qui se constituent à l'état solide, prennent l'état cristallin. C'est ainsi, notamment, qu'avec de l'acide chlorhydrique et de l'acétate de plomb, j'ai obtenu de magnifiques cristaux de chlorure de plomb.

J'ai constaté depuis que l'on pouvait plus facilement obtenir les réactions en question, en faisant intervenir l'un des corps réagissants à l'état cristallin. Ainsi, en plongeant des cristaux de carbonate de soude dans une dissolution de sulfate de cuivre, il se produit d'abord, à la surface du cristal de carbonate de soude, une

couche de carbonate de cuivre précipité et qui se raffermi peu à peu, en prenant la forme extérieure du cristal de carbonate de soude; bientôt, la réaction entre les deux sels se continuant de proche en proche, toute la masse du carbonate de soude disparaît successivement et se change en sulfate de soude, dont la dissolution vient se substituer à celle du sulfate de cuivre. Le cuivre carbonaté, produit lentement, vient tapisser l'intérieur de l'enveloppe de carbonate amorphe, en constituant une véritable géode artificielle. Par ce procédé, j'ai obtenu des cristaux de deux modifications du carbonate de cuivre hydraté, l'une bleue et l'autre verte; ces cristaux correspondent, par leur couleur, à l'azurite et à la malachite, mais ils paraissent contenir des quantités d'eau plus considérables que ces produits naturels.

Un cristal de carbonate de soude, plongé dans une dissolution de sulfate de nickel, m'a donné une géode formée de carbonate bleu de nickel amorphe, tapissée à l'intérieur de cristaux de carbonate bleu et d'un carbonate vert émeraude.

Un cristal de carbonate de soude, plongé dans une dissolution de nitrate de cobalt, m'a donné une géode tapissée à l'intérieur de superbes cristaux de carbonate de cobalt d'un rouge de rubis.

La plupart des réactions qui donnent naissance à des corps susceptibles de cristalliser, donnent dans ces circonstances des résultats analogues; ainsi, je suis parvenu à obtenir, avec de l'acétate de cuivre cristallisé et une dissolution de silicate de potasse, du silicate de cuivre vert fibreux et d'un aspect satiné. Souvent les cristaux d'un des corps réagissants, s'ils sont anhydres, sont transformés par épigénie; tel est le carbonate de plomb natif, qui, étant plongé dans une dissolution de sulfure de potassium, passé à l'état de sulfure de plomb, en conservant la forme du carbonate; tel est encore le nitrate d'argent, transformé en sulfure et en chlorure d'argent, par le contact prolongé de cristaux de ce nitrate avec une dissolution de sulfure de potassium ou avec de l'acide chlorhydrique.

Il arrive aussi que le corps, qui se produit ainsi lentement, prend l'aspect des masses mamelonnées et compactes, que présentent dans la nature le plomb gomme et le chlorure d'argent corné.

J'ai produit artificiellement ce dernier composé en interposant un corps poreux entre une dissolution de nitrate d'argent contenue dans un ballon et un bain d'acide chlorhydrique (1). Le chlorure d'argent, après avoir produit une couche poreuse au point de contact des deux liquides, a donné lieu à une arborisation très-remarquable de chlorure d'argent compacte, en tout semblable à l'argent corné. Si l'on envisage d'un côté que, dans la nature, le chlorure d'argent accompagne souvent l'argent natif, et si l'on considère, d'un autre côté, la facilité avec laquelle l'hydrogène naissant réduit le chlorure d'argent, on est porté à attribuer à la préexistence d'un chlorure et à sa réduction, la formation d'une partie de l'argent natif. Cette opinion s'est fortifiée chez moi en voyant l'état rubané remarquable et entièrement analogue à celui qu'affecte mon chlorure artificiel, que présentent des échantillons d'argent natif compris dans une collection de minerais du Mexique que je dois à la libéralité de S. Exc. le Maréchal Forey, et, en particulier, dans une collection spéciale des minerais de la mine de la Quebradilla (Zacatecas), rapportée par M. Roussel, capitaine d'état-major, chef du service topographique du corps expéditionnaire, et dont cet habile officier a bien voulu me gratifier.

La force qui, par de simples vibrations, amène les métaux à l'état cristallin, peut se développer sous l'influence seule de l'eau et d'acides exerçant une action énergique sur eux, et cette force est surtout rendue manifeste lorsqu'elle s'exerce sur les alliages, soit qu'elle amène des changements dans le rapport de leurs principes constitutifs, soit qu'elle donne lieu seulement à une modification dans leur état physique. Voici un fait à l'appui de cette

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, T. XLII, 374.

opinion. Dans la construction d'une petite chambre de plomb à usage de fabrication d'acide sulfurique, on avait employé, pour une des parois latérales, du plomb de refonte qui contenait 1,60 pour 100 d'étain provenant de la soudure restée attachée au plomb refondu. Cette chambre était une des premières d'une batterie de six chambres et recevait, par un filet continu l'acide nitrique destiné à réagir sur la vapeur sulfureuse. Or, il est arrivé qu'après quatre années de service, alors que le plomb vierge qui avait servi à construire les autres côtés de la chambre se trouvait presque intact, le plomb chargé d'étain a été profondément corrodé, partout où il y a eu le contact des vapeurs, et qu'indépendamment de cet amincissement ce plomb est devenu très-cassant et cristallisé dans toute son épaisseur.

L'analyse, qui avait d'abord fixé la quantité d'étain à 1,60 pour 100, a donné, après l'altération, 1,90 pour 100.

Ainsi, la cristallisation du plomb ainsi allié a été déterminée par l'action de l'eau et des acides, et la présence de l'étain doit avoir été une cause déterminante de ce nouvel arrangement moléculaire et de cette rapide altération.

La publication de ce fait me paraît présenter quelque intérêt pour les manufacturiers, surtout en présence de l'opinion récemment émise, que le plomb, lorsqu'il est allié en petite proportion avec quelques autres métaux, résiste mieux à l'action des acides.

Voici quelques exemples remarquables de la cristallisation des métaux et des métalloïdes par voie humide :

A. — J'ai constaté d'ancienne date que du sulfure d'arsenic en dissolution dans de l'ammoniaque laissait, après quelques mois de contact, déposer de l'arsenic avec son aspect cristallin et son éclat métallique. Il y a là désoxydation d'une partie du métalloïde pour constituer du sulfate ou de l'arséniate d'ammoniaque.

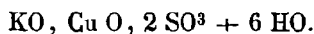
B. — Si l'on plonge un cristal de sulfate de cuivre dans une dissolution de polysulfure de potassium, ce cristal se couvre bientôt d'une enveloppe de sulfure de cuivre, sur laquelle viennent se déposer de beaux cristaux rhomboédriques de soufre.

C. — Si l'on plonge dans une dissolution de monosulfure de potassium, des cristaux de protochlorure de mercure Hg^2Cl , obtenus par sublimation, le chlorure se transforme en quelques jours en cinabre cristallisé d'un beau rouge grenat, et la moitié du mercure se trouve déplacée. Cela s'explique par le peu de stabilité du sous-sulfure de mercure Hg^2S .

D. — J'ai obtenu de l'or en belles paillettes cristallines, en plaçant du chlorure d'or contenu dans un vase poreux, au milieu d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, d'hyposulfite de soude ou d'acide oxalique.

E. — Enfin, je citerai un dernier exemple de cristallisation métallique par la voie humide, et c'est, sans contredit, le fait le plus curieux de tous ceux que je viens d'énumérer.

J'ai plongé de gros cristaux de sulfate de cuivre dans une dissolution de monosulfure de potassium, et j'ai abandonné le tout au repos pendant dix jours. Au bout de ce temps, la surface extérieure du cristal de sulfate était transformée en sulfure, lequel présentait exactement la configuration extérieure du cristal primitif. En brisant le cristal ainsi modifié, je me suis aperçu que l'enveloppe épaisse du sulfure de cuivre présentait, à la surface de sa paroi intérieure, un aspect cristallin bien déterminé, et qu'au-dessus de cette couche cristalline de sulfure il s'était formé une masse, variable dans son épaisseur, de cuivre métallique cristallisé en beaux octaèdres. Le centre du cristal était occupé par du sulfate de cuivre encore intact, mais entre ce sulfate et le cuivre métallique il s'était formé une quantité considérable d'un sel double de sulfate de cuivre et de potasse. C'est un sel hydraté d'un bleu clair et cristallisé en cubes. Sa composition, d'après l'analyse que j'en ai faite, est représentée par la formule



L'explication de la formation du sulfure de cuivre de ce sulfate

double ne présente aucune difficulté, mais il n'en est pas de même de la formation du cuivre métallique.

Voici toutefois comment cette production inattendue m'a paru pouvoir se justifier. On sait avec quelle facilité les sels de cuivre, en général, sont réduits et que le contact prolongé de quelque matière organique suffit pour opérer cette réduction. Ainsi, dans l'encre, il se trouve un dépôt de cristaux microscopiques de cuivre, lorsque dans la fabrication de cette encre, il est entré du sulfate de cuivre et de la décoction de bois de campêche. On sait encore que le sucre opère cette réduction avec une extrême facilité, et, que d'un autre côté, il suffit d'abandonner un bâton de phosphore dans une dissolution de sulfate de cuivre, pour le voir, après quelque temps, enveloppé d'un fourreau de cuivre cristallisé.

En parcourant récemment les beaux établissements industriels et les exploitations minérales de MM. Perret, de Lyon, il m'a été signalé, par ces ingénieurs manufacturiers, un fait très-intéressant : c'est que, en asséchant une ancienne galerie envahie depuis quelque temps par des eaux chargées de sulfate de cuivre et de sulfate de fer, marquant 6 à 8 degrés à l'aréomètre de Baumé, on avait rencontré, attachées à des fragments de bois qui avaient servi au soutènement du toit de la galerie et engagées dans des débris de pierre formant le sol de la galerie, des couches assez épaisses de cuivre métallique. Des échantillons recueillis me furent remis : ils présentent, comme l'Académie peut s'en assurer, des grappes formées d'un ensemble de cristaux octaédriques et très-volumineux.

Les débris de bois avaient agi sans doute par réduction sur la dissolution cuivreuse ; des gaz réducteurs développés dans ces galeries, avaient pu agir de leur côté (1).

J'ai aussi signalé cette propriété désoxydante du bois, lorsqu'il est en contact avec du sesquioxyde de fer, dans un travail sur l'altération du bois de bordage des navires, par les clous et les che

(1) M. Clément Désormes avait déjà constaté que dans la fabrication du sulfate de cuivre cristallisé, il pouvait se produire des cristaux de cuivre contre les parois des cuves en bois.

villes en fer. On sait d'ailleurs que, dans les eaux stagnantes, le sulfate de fer est facilement transformé en sulfure, et que des grappes cristallines de pyrite s'attachent souvent aux touffes qui croissent dans les eaux. On a pu lire dans les journaux allemands qu'un voyageur qui avait disparu dans l'intérieur d'une mine, noyé dans des eaux chargées de sulfate de fer, a été retrouvé quelques années après, et que son cadavre était recouvert, par suite de son long séjour dans la dissolution ferrugineuse, d'une couche de sulfure de fer cristallisé.

En ce qui concerne la formation du cuivre métallique par l'action du sulfure de potassium sur un cristal de sulfate de cuivre, il me paraît présumable que ce que peuvent produire directement les corps réducteurs par leur contact immédiat, a pu aussi se produire à travers la couche poreuse du sulfure de cuivre, par l'action désoxydante du sulfure de potassium et de l'hyposulfite de potasse dont se charge ce sulfure, lorsque sa dissolution s'est trouvée exposée pendant quelque temps au contact de l'air.

Je crois donc qu'il convient d'assigner la formation des cristaux de cuivre observés, dans cette dernière circonstance, à une cause analogue à celle qui produit l'argenture et la dorure par la voie humide, au moyen de corps réducteurs; enfin, aux réactions que les matières organiques exercent sur les sels de cuivre et les sels de fer, et qui donnent lieu à la formation de cuivre natif et de pyrites de fer. »

CONSIDÉRATIONS
SUR
LA DÉSAGRÉGATION DES ROCHES.

AUGMENTATION DE VOLUME DANS LA CRISTALLISATION.

1872.

Société des Sciences de Lille, T. X, 439.

Dans le but de découvrir les causes qui contribuent à la destruction de nos monuments, j'ai fait, en 1839, une étude approfondie des efflorescences des murailles, attribuées communément à la nitrification, à l'occasion d'une discussion judiciaire, qui s'était élevée lors de la réception de travaux neufs de construction. J'ai constaté que des efflorescences abondantes observées sur des murs en briques, étaient dues à du carbonate et à du sulfate de soude, et non à des nitrates dont la production habituelle n'est que subséquente et partielle, et que ces sels de soude provenaient de la soude qui existe naturellement dans la pierre à chaux des diverses époques de formation.

Cette étude m'a conduit à examiner l'influence de la soude ou de la potasse, sur la nature des chaux, sur leur caractère plus ou moins hydraulique, par la formation des silicates. Telle a été aussi l'origine de mes recherches sur les silicates alcalins solubles et sur leurs

applications dans la consolidation des constructions, et dès le début de ces diverses recherches, j'ai exposé les motifs qui prescrivent pour ces applications l'emploi du silicate de potasse de préférence ou silicate de soude dont les sels sont efflorescents.

C'est avec raison que je redoutais l'influence des sels de soude, car dans les constructions en briques, j'ai remarqué toujours que, même en quantités minimales, ils exercent indépendamment de la gelée une influence funeste, et que partout où l'humidité peut pénétrer dans les murailles par les fentes des murs non garantis par des feuilles métalliques ou des pierres imperméables, ils en amènent la destruction en peu d'années, à une profondeur de 60 à 80 centimètres, suivant que les maçonneries sont plus ou moins perméables. Ce que ces phénomènes présentent d'extraordinaire, c'est que des traces de carbonate de soude, provenant de la chaux qui a servi aux constructions, puissent amener à la longue des effets de désagrégation aussi considérables et dont il est très-difficile d'arrêter les progrès. Aujourd'hui, mes études sur la force cristallo-génique m'ont permis de me rendre compte de la succession des réactions qui y donnent lieu.

J'ai fait voir que lorsque des corps solides et insolubles se trouvent suspendus au milieu des dissolutions salines susceptibles de cristalliser, ces corps sont mis en mouvement au moment de la formation des cristaux, et sont disposés de manière à leur faire affecter des figures variées selon la nature du sel; de telle sorte que si le corps solide se trouve être de l'émail et si la cristallisation s'opère sur une feuille de verre, la poudre d'émail s'y dépose sous forme de fleurages variés que l'on peut fixer à sa surface par la chaleur d'un four à moufle.

Il y a là, sans aucun doute, le développement d'une certaine force physique, mais il y a loin de cette force à celle qui détruit les murailles de nos monuments.

La cause de cette destruction est attribuée principalement à l'augmentation de volume que subit l'eau en se congelant; si, par infiltration, cette eau a pénétré dans des murailles poreuses, elle

doit contribuer, en hiver, à leur désagrégation. Certes, c'est là une cause principale de la destruction en question, et le mot « *froid à pierre fendre* » trouve ici son application.

Tout le monde connaît l'efficacité de la gelée pour la division des roches et des terres labourées ; mais à cette cause de désagrégation il est impossible de ne pas en joindre une autre d'une influence non moins puissante, et cette cause, je la trouve dans l'existence des matières salines agissant par augmentation de volume, au moment de leur cristallisation. Vauquelin a prouvé, dès 1792, que le sulfate de soude en cristallisant augmentait de volume, et, en 1823, M. Brard mit à profit cette augmentation de volume, pour constater la plus ou moins grande résistance que les pierres présentent à l'effet de la gelée.

J'ai voulu m'assurer s'il s'agit ici d'un phénomène particulier au sulfate de soude, par l'examen d'un grand nombre de sels, au point de vue d'un changement de volume qui peut se produire lors de leur cristallisation. Il est résulté de ces expériences que tous les sels qui cristallisent avec de l'eau augmentent de volume.

Dans un travail publié en 1855, j'ai mis en relief l'influence des basses températures sur les dispositions de mes tableaux cristallins et j'ai fait voir que les sels qui cristallisent à l'état anhydre, à la température ordinaire, peuvent retenir de l'eau de cristallisation à basse température et donner des cristaux différents.

J'ai généralisé ainsi un fait observé par M. Mitscherlich, c'est que le chlorure de sodium à 40 degrés au-dessous de 0 peut donner des cristaux prismatiques, contenant 4 équivalents d'eau.

M. Marignac a signalé depuis l'existence du carbonate neutre de magnésie, avec 4 équivalents d'eau.

A l'appui de cette fixation de l'eau, dans la cristallisation des sels à basse température, je puis citer les résultats analytiques suivants :

Du sulfate de zinc, a retenu à une température de 45° au-dessous

de zéro, 75.50 pour 100 d'eau de cristallisation, au lieu de 44.70 qu'il retient habituellement.

Du sulfate de fer, dont l'eau de cristallisation, à la température ordinaire, s'élève à 45.60, en retient 77.10 pour 100 à basse température.

Le sulfate de cuivre en retient 90.40 pour 100, au lieu de 24.30. Le sulfate de soude 81.20, au lieu de 56 pour 100.

Dans les sels ordinairement anhydres, du nitrate de plomb, du nitrate de potasse et du nitrate de soude, j'ai pu fixer à 45° au-dessous de zéro, 70.40, 87.50 et 90.90 pour 100 d'eau.

Dans toutes ces circonstances, l'augmentation de volume par la cristallisation est en rapport avec la quantité d'eau de cristallisation fixée.

Des études sont encore nécessaires pour distinguer ce qui dans ces circonstances constitue de l'eau de cristallisation et de l'eau d'interposition, comme aussi la proportion des équivalents de l'eau susceptible d'entrer en combinaison chimique.

Un des exemples les plus frappants de l'augmentation du volume des sels, au moment de leur cristallisation, est sans contredit le plâtre. Lavoisier a déjà exprimé la pensée que le plâtre qui se gonfle en s'hydratant, subit une véritable cristallisation. Cette opinion ne saurait être mise en doute lorsque cette hydratation se produit lentement, et à l'appui je crois pouvoir citer quelques observations qui me sont personnelles, c'est l'hydratation du sulfate de chaux anhydre sous l'influence graduelle de l'humidité.

J'ai remarqué dans les mines de sel gemme de Villefranche, que des couches de sulfate de chaux anhydre, interposées entre les couches de sel, exposées au contact de l'air humide dans les galeries, se transformaient peu à peu en sulfate hydraté à cristallisation fibreuse, en subissant un gonflement tel qu'il désagrège la surface des parois, creusées dans la masse du sel.

Les mêmes observations sont applicables au sulfate de soude anhydre, qui se trouve dans les mêmes circonstances.

Voici un autre exemple de cette augmentation de volume du sulfate de chaux, lors de son hydratation par cristallisation :

Lors d'une visite que je fis, il y a quelques années, dans la fabrique de produits chimiques de Schöningen, son habile directeur, M. Adolphe Rose, appela mon attention sur un fait qui venait de se produire. Depuis longtemps fonctionnait dans cet établissement une pompe qui servait à aspirer de l'eau saturée de sel, et dans le tuyau d'aspiration, il ne s'était jamais déposé que des couches minces de sulfate de chaux anhydre. On observa bientôt que le débit de la pompe diminuait et que la dissolution saline perdait de sa densité : enfin la pompe cessa de fonctionner, et, en sortant les tuyaux d'aspiration, on s'assura que, par suite d'une crevasse produite par quelque circonstance accidentelle, de l'eau douce avait pu pénétrer dans le tuyau, se mélanger avec l'eau salée, et qu'à la place d'une légère incrustation de sulfate de chaux anhydre, il se trouva une couche de sulfate de chaux cristallisé tellement épaisse qu'elle avait intercepté le passage de l'eau salée.

N'y aurait-il pas, dans ces deux exemples, l'explication de la formation de certains dépôts naturels de sulfate de chaux hydraté ?

Dans un mélange de parties égales de ciment Portland et de plâtre sec, gâchés avec de l'eau, l'hydratation du plâtre est incomplète. Cette hydratation se complète à la longue par l'humidité de l'air ; le mélange se boursoufle, se tourmente et se détache. Il y a sans doute là une action analogue à celle qui a lieu localement lorsque, dans les plâtrages, on emploie du mortier retenant quelques parcelles de chaux non éteinte.

Quoiqu'il en soit, l'augmentation de volume par l'hydratation du sulfate de chaux se remarque aussi dans la préparation du superphosphate de chaux destiné à l'agriculture ; sulfate de chaux produit dans cette circonstance, par l'action de l'acide sulfurique sur le phosphate de chaux naturel. Enfin cette augmentation du volume, dans la formation des cristaux, explique la désagrégation des pyrites exposées à l'air humide, lorsque le bi-sulfure de fer

se transforme en sulfate de fer hydraté : nous voyons là une masse minérale très-compacte et faisant feu au briquet, se désagréger entièrement et tomber en poussière. Il est vrai que, dans ces derniers cas, le gonflement n'est pas seulement déterminé par l'eau qui se fixe, mais encore par l'oxygène de l'air, qui se combine avec le soufre et le fer.

Il est donc permis d'attribuer à l'augmentation du volume des sels, lors de leur cristallisation, une partie des effets qui amènent la destruction des monuments et la désagrégation des roches. Comment, en effet, expliquer la désagrégation des roches, sans cette intervention, dans les contrées tropicales ?

Il y a là quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans des vases de verre bouchés après avoir été remplis de dissolutions saturées de sulfate de soude, lesquels éclatent au moment où la cristallisation s'opère. J'ai constaté que le même effet se produit par l'hyposulfite de soude et l'acétate de plomb.

Dans le Nord de la France, on fait entrer avec succès, dans les mortiers et les betons, des cendres de houille. Lorsque dans mes usines, on fait usage de cendres provenant de fours à calciner le sulfate de soude, qui retiennent un peu de ce sulfate, on s'aperçoit bientôt que les mortiers ou betons sont repoussés et tombent en poussière. Des betons dans lesquels il était entré de l'oxyde de fer provenant de la combustion des pyrites et qui retiennent encore un peu de sulfure de fer, se sont gonflés et ont soulevé des murailles très-épaisses. Il y a ici formation de plâtre hydraté et d'oxyde de fer.

On peut, par contre, constater la diminution de volume des mélanges d'eau et de cristaux hydratés, dans des tubes gradués, au fur et à mesure que la dissolution des sels s'effectue ; mes expériences ont eu lieu avec le sulfate de soude, les sulfates de zinc, de cuivre, de fer et de magnésie.

Pour justifier la désagrégation des roches, qui, comme le feldspath, le granit, contiennent des alcalis, il suffit de constater que la différence de température entre le jour et la nuit, peut ame-

ner une ou plusieurs cristallisations en 24 heures, avec la même quantité de matières cristallisables, de telle sorte que l'action destructive est continue et explique ainsi à la longue les résultats les plus considérables.

Je suis donc convaincu que l'influence des sels cristallisables en dissolution saturée pourrait, dans maintes circonstances, se substituer à l'action des machines pour diviser les roches, notamment les feldspath et les phosphates naturels, destinés à la fertilisation des terres.

RECHERCHE
DU BROME ET DE L'IODE

DANS LES PHOSPHATES CALCAIRES.

1872.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, LXXV, 1678.

La découverte de riches gisements de phosphate de chaux, dans les départements du Lot et de Tarn-et-Garonne, a été, pour notre agriculture, une précieuse conquête; bientôt, toutes les régions de la France, depuis les Alpes-Maritimes jusqu'aux Ardennes et à l'Artois, seront dotées d'éléments de fertilisation, dont la chimie et la persévérance de quelques habiles agronomes et de quelques ardents vulgarisateurs, ont fait adopter l'emploi, devenu déjà si important en Angleterre et en Allemagne.

L'attention des géologues sur la formation de ces phosphates a donné lieu à plusieurs hypothèses.

Les opinions émises par M. Élie de Beaumont, et que partage M. Daubrée, attribuent les dépôts de phosphate calcaire concrétionné, comme ceux du Lot, à des sources thermales, tandis que, d'après d'autres géologues, et notamment M. le D^r Fitton, le phosphate calcaire serait principalement dû à l'accumulation prolongée de débris d'animaux qui auraient été en partie dissous par l'acide carbonique en dissolution dans l'eau et déposés, lentement, sous forme de concrétions.

Sans vouloir traiter, dans son ensemble, une question scientifique

aussi controversée, et qui a fixé l'attention de nos plus grands géologues, j'ai cru qu'il importait de signaler les faits qui peuvent jeter quelque lumière sur cette formation.

Ayant substitué du phosphate de chaux des environs de Montauban à une partie de phosphates de diverses origines, qui, dans mes usines, sont transformés en phosphate soluble, désigné, dans le commerce, sous le nom de *superphosphate*, j'ai remarqué un phénomène, qui ne pouvait échapper à tout fabricant qui attaque le phosphate de cette nouvelle provenance par l'acide sulfurique : c'est qu'au moment du mélange, il se produit une vapeur violette, facilement reconnaissable pour de la vapeur d'iode. J'ai dû supposer que la présence de l'iode dans les phosphates naturels était particulière aux phosphates du Lot et de Tarn-et-Garonne, car aucune trace de vapeur d'iode ne s'était jamais manifestée dans mes ateliers, en même temps que des vapeurs d'acide fluorhydrique, quand on employait des apatites de l'Estramadure et des phosphates des Ardennes et de plusieurs contrées d'Amérique. Les *Éléments de Minéralogie*, de C.-F. Naumann (8^e édition, publiée en 1871, page 256), indiquent, il est vrai, qu'à Staffel, près Limbourg, on trouve des masses mamelonnées, d'un vert pâle, de phosphate calcaire, espèce particulière appelée *staffélite*, par Stein, et que celle-ci contient au-delà de 9 % de carbonate de chaux, avec un peu d'eau et des traces d'iode (*spuren von Iod*). M. Daubrée signale, de son côté, la présence de l'iode dans la phosphorite du Lot; elle y a été reconnue à Chauny, par M. Frémy.

Cette observation, en ce qui concerne l'iode, pourrait passer inaperçue, si elle ne tendait à établir un caractère général pour les divers phosphates naturels, et à faire supposer que l'origine de l'iode de ces composés, pourrait bien être la même que celle qui amène ce corps dans l'eau de la mer et, par suite, dans les plantes marines. J'ai été conduit, ainsi, à m'assurer si, dans les phosphates naturels, l'iode était accompagné de brome.

Comme il s'agissait de rechercher des quantités, mêmes minimales,

de brome, je dus opérer sur une assez grande quantité de phosphate, et je fis, en conséquence, attaquer, par son poids d'acide sulfurique (60 degrés, 1.742 de densité), 5,000 kilogrammes de ce phosphate, dans un four à décomposer le sel marin, muni de ses appareils de condensation. Les produits obtenus par la condensation des vapeurs, soit de la chaudière, soit du four à calciner ou s'achève l'opération, furent soigneusement recueillis. C'est dans ces eaux de condensation, saturées par la potasse, avec addition d'un peu de chaux, pour obtenir la séparation de l'acide fluorhydrique ou fluosilicique, que j'ai cherché à isoler successivement l'iode et le brome. Je fis agir le chlore gazeux sur ces liquides, après concentration et séparation, par cristallisation, d'une grande quantité de chlorure de potassium et de sulfate de potasse. Je dis sulfate de potasse, car lorsque le superphosphate, formé dans les chaudières, subit l'action du four à calciner, l'acide sulfurique du sulfate de chaux produit, est en partie chassé par l'acide phosphorique du superphosphate, qui perd ainsi une partie de sa solubilité, par une sorte de retour vers la composition primitive du phosphate naturel.

L'action du chlore sur les eaux-mères les colorait fortement en brun, et si le courant de chlore était prolongé, la liqueur redevenait presque incolore, par la formation du perchlorure d'iode.

Après avoir arrêté l'action du chlore, à l'époque où l'eau-mère avait atteint le maximum de coloration, on agita le liquide avec de l'éther, et l'on obtint une dissolution étherée d'un rouge grenat très-foncé; l'éther, séparé du liquide presque décoloré, fut ensuite agité avec une dissolution de potasse caustique, qui devait se charger de l'iode et du brome, en admettant leur présence simultanée.

Après évaporation, à sec, du liquide alcalin, on y ajouta de l'acide sulfurique; on obtint aussitôt des vapeurs violettes abondantes. L'iode cristallisa, en grande partie, dans le col de la cornue.

On sait combien il est difficile de constater la présence de faibles quantités de brome dans des masses considérables d'iode; mais, j'acquis la conviction de l'absence, presque absolue, du brome dans nos produits, en mettant à profit le procédé de M. Bouis, qui

consiste à traiter les sels alcalins, obtenus par l'action de la potasse caustique, sur la liqueur éthérée, par du perchlorure de fer, avec addition d'un peu de protochlorure. En faisant bouillir, pendant plusieurs heures, ce mélange, et ajoutant de l'eau, au fur et à mesure de l'évaporation, la totalité de l'iode est entraînée par la vapeur d'eau, et le liquide retient le brome, s'il en existe: sa présence est révélée par l'action du chloroforme ou du sulfure de carbone, qu'on met en contact avec le liquide débarrassé d'iode, filtré, rendu légèrement acide, et chargé d'un peu de chlore.

Ces dernières expériences, faites dans le laboratoire de M. Balard, et sous ses yeux, me confirment dans l'opinion qu'il n'existe que des traces presque inappréciables de brome, dans les phosphates soumis à l'expérience.

Les géologues attacheront quelque intérêt à la présence, dans certains phosphates, de quantités d'iode telles, qu'il y a lieu d'examiner si, dans le traitement des phosphates du Lot, ce produit ne pourra pas être extrait industriellement avec quelque chance de succès.

Tout faisait, à ce sujet, espérer d'arriver à cette conclusion, dans le traitement des phosphates dans les fours à décomposer de nos soudières, puisqu'il n'était fait aucune dépense importante, en-dehors d'un peu de combustible. Mais la réaction, à la température élevée des fours à calciner, du superphosphate sur le sulfate de chaux, après sa formation, me fait craindre qu'il ne soit difficile d'arrêter le chauffage au point où cette transformation commence, sans sacrifier une partie de l'iode. En effet, l'iode était aussi abondant dans les eaux de condensation provenant des fours à calciner, que dans celles provenant des chaudières. Je ne considère cependant pas cette difficulté comme insurmontable, l'iode étant un produit dont la valeur est devenue excessive, depuis que ses emplois se sont multipliés et sont devenus de plus en plus considérables.

CONSTRUCTION.

DE LA CHAUX ET DES MORTIERS

EN USAGE

DANS L'ARRONDISSEMENT DE LILLE.

1831.

(Société des Sciences de Lille, IX. 43.)

Deux qualités de chaux sont employées, dans l'arrondissement de Lille, à la préparation des mortiers : l'une, éminemment hydraulique, vient des environs de Tournai, où elle est fournie par un calcaire compacte bitumeux, de couleur bleue, susceptible de prendre un beau poli : l'autre, est une chaux grasse provenant des environs de Lille et notamment de Lezennes ; elle est le résultat de la cuisson d'une craie blanche un peu veinée d'oxyde de fer, renfermant des rognons de silex pyromaque, et quelques fois des pyrites martiales ; voici, en regard, les résultats de l'analyse chimique de ces deux pierres à chaux :

PIERRE A CHAUX dite PIERRE BLEUE DES ENVIRONS DE TOURNAI.	PIERRE A CHAUX dite PIERRE BLANCHE DES ENVIRONS DE LILLE.
Humidité et matière organique. 2,402	Humidité 1,200
Silice..... 8,000	Silice..... 0,600
Alumine..... 9,426	Alumine..... 0,800
Fer. — Traces très-sensibles.... —	Fer oxydé 0,200
Manganèse. — Traces à peine appréciables —	Manganèse. — Des traces:..... —
Soufre..... 0,238	Carbonate de chaux et perte ... 97,200
Carbonate de chaux et perte.... 30,534	
400,000	400,000

La présence de plus de 47 % de silice et d'alumine dans l'une de ces pierres justifie bien la qualité hydraulique de la chaux qu'elle fournit. La pierre des environs de Lille doit donner, d'après sa composition, une chaux presque entièrement pure. Cette pierre est employée en grande quantité à la préparation du blanc d'Espagne ou blanc de Meudon; j'en ai fait usage avec succès pour la fabrication de la soude artificielle; la composition et les propriétés de ces deux qualités de chaux sont tellement différentes, qu'elles ne sauraient être employées indistinctement. Celle de Tournai, d'un prix plus élevé que celle de Lille, sert aux constructions hydrauliques, au plâtre extérieur des murs, à la construction des citernes, etc.; tandis que l'autre est employée presque exclusivement aux constructions abritées et communes. Cette dernière doit être préférée à la chaux de Tournai pour le badigeonnage à la chaux, pour la préparation du lait de chaux, en usage dans les savonneries, les tanneries, les fabriques de colle d'os et de sucre de betteraves. Elle m'a servi utilement à la fabrication du chlorure

de chaux ; ce produit , toutefois , acquiert une légère teinte jaunâtre due à l'oxyde de fer , mais qui ne peut pas nuire à sa qualité.

La préparation et l'emploi des mortiers , dans une partie de la Flandre , est susceptible de beaucoup d'améliorations : c'est à Lille surtout , et dans les environs , que de graves erreurs sont commises dans l'emploi de ces matières ; avec les meilleures qualités de chaux l'on n'obtient souvent que des résultats très-imparfaits , sous le rapport de la solidité des constructions. Une grande faute , c'est l'emploi presque général d'argile au lieu de sable dans la préparation du mortier ; il en résulte que ce dernier est compacte : que l'accès de l'acide carbonique de l'air ne peut pas avoir lieu dans toute la masse , de là , les parties extérieures seulement sont durcies , et celles qui se trouvent dans l'épaisseur des murs n'acquièrent aucune adhérence , aucune solidité : une grande partie de la chaux reste caustique. Un autre inconvénient fort grave , résultant de l'emploi de l'argile , c'est que cette matière étant absorbante et hygrométrique , le mortier , dont elle fait partie constituante attire l'humidité de l'air , boit avec avidité l'eau d'infiltration et la retient avec force , ce qui dispoce les murs à se salpêtrer promptement et à se détruire par la gelée.

L'on ne saurait donc trop recommander d'employer , pour la confection du mortier , au moins une partie de sable de moyenne grosseur , surtout lorsque ce mortier est destiné à des constructions extérieures , soumises aux intempéries de l'air. Il est vrai que le sable est peu abondant dans les environs , et que , par conséquent , il est fort cher ; mais l'usage de l'argile est devenu tellement une habitude , que dans les localités même où l'on extrait du sable , le mortier est souvent préparé avec de l'argile. Cet usage provient sans doute aussi de ce que l'argile donne un mortier plus liant et qui se prête plus facilement à l'arrangement symétrique des briques. A défaut de sable , j'ai quelquefois employé utilement des cendres de houille convenablement tamisées ; ce produit est d'un prix peu élevé , facile à se procurer en grandes quantités dans ces localités et pourrait devenir d'un emploi fréquent pour cet objet.

Je signalerai aussi quelques vices dans l'application des mortiers ; aussitôt qu'une construction est terminée , et pendant que le mortier est encore mou , les maçons grattent les joints des briques , et , au moyen d'une petite truelle , y appliquent un mastic formé avec de la chaux hydraulique pure , pétrie au marteau avec un peu d'eau . Ce mastic durcit en peu de temps très-fortement et intercepte toute communication entre l'air et le mortier , et empêche , par conséquent , ce dernier d'acquérir le degré de dureté dont il est susceptible . Ce rejointement , ou réparation , se fait aussitôt la construction terminée , parce qu'il donne une apparence plus agréable au travail et que le grattage est plus facile au moment où le mortier est encore mou . Il devrait être différé autant que possible , sauf à faire , pour la facilité du travail , le grattage immédiatement ; le mortier aurait ainsi le temps de durcir avant de recevoir ce mastic hydraulique dont l'utilité est incontestable . La chaux de Tournai , délitée à l'air et carbonatée en partie , étant pétrie en pâte ferme au moyen du marteau , donne un mastic très-convenable pour le rejointement des briques , pour lier les pierres de taille , les dalles et les grés des flégards : lorsque la dessiccation de ce mastic n'a pas été trop prompte , résultat qu'on obtient en couvrant les parties récemment construites de fumier ou de tannée , il acquiert une dureté comparable à celle de la pierre . C'est un véritable mortier naturel ; la conversion d'une partie de chaux en carbonate , avant la préparation du mastic , peut contribuer efficacement à la dureté de ce dernier ; une cuisson imparfaite produirait le même résultat .

La chaux de Tournai , délayée convenablement dans l'eau avec du poil de veau , sert à faire des plafonnages . Les ouvriers de ces contrées , surtout ceux qui viennent des environs de Liège , excellent singulièrement dans ce genre de travail . Ils font des ouvrages aussi difficiles et aussi compliqués que ceux qu'il est possible de faire avec du plâtre . Les façades des maisons sont souvent plâtrées avec ce mortier de chaux hydraulique et de poil , avec addition de sable . Ce plâtrage s'applique fréquemment sur des murs qui n'ont pas

encore acquis une consistance convenable, ou qui n'ont pas encore subi assez longtemps l'action de l'acide carbonique de l'air ; on se contente d'attendre qu'ils soient secs. Après l'application du plâtrage, l'action de l'air ne peut plus avoir lieu, et, par conséquent, le mortier ne saurait plus que difficilement durcir. Le même inconvénient se présente pour la peinture à l'huile, qui s'applique sur ce plâtrage. Il ne suffit pas que le plâtrage extérieur des maisons soit sec pour y appliquer utilement la peinture, il faut encore attendre que ce plâtrage ait acquis, par l'action de l'acide carbonique, toute sa dureté, et les temps secs ne sont pas les plus favorables pour cela. L'humidité de l'air, au lieu de nuire, comme c'est l'opinion assez générale, dispose la chaux à se solidifier par couches cristallines et à acquérir une dureté plus grande. L'on doit attendre d'autant plus longtemps avant de peindre, que l'application de la chaux, en couches compactes et polies à leur surface, n'est pas favorable à l'absorption de l'acide carbonique. On fait dans quelques localités des crépissages fort solides ; ils consistent dans l'application au balai d'un mortier un peu liquide, coloré diversement et offrant une surface hérissée d'aspérités, mais qui, malgré cela, résiste fort longtemps à l'action de l'air et de l'eau, parce qu'il a pu facilement se saturer d'acide carbonique.

Ces considérations, peu profondes sous le rapport scientifique, n'en méritent pas moins de fixer l'attention de nos constructeurs.

PREMIER MÉMOIRE

SUR

LES CHAUX HYDRAULIQUES, LES CIMENTS ET LES PIERRES ARTIFICIELLES

SUIVI DE

CONSIDÉRATIONS CHIMIQUES SUR LA FORMATION DES CALCAIRES
SILICEUX ET EN GÉNÉRAL DES ESPÈCES MINÉRALES
FORMÉES PAR LA VOIE HUMIDE.

1841.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XII, 850.

Dans un récent travail qui fait suite à mes recherches sur la nitrification, j'ai fait connaître les résultats auxquels j'ai été conduit par un examen attentif de la nature des efflorescences des murailles, de leur origine et des circonstances qui donnent lieu à leur formation. Mes investigations sur ce point m'ont permis de constater la présence de la potasse ou de la soude dans la plupart des calcaires de diverses époques géologiques et de justifier ainsi l'existence de ces alcalis, dans les végétaux qui croissent sur un sol calcaire. J'ai expliqué comment on peut se rendre compte des efflorescences de carbonate et de sulfate de soude, et de l'exsudation de carbonate de potasse et de chlorure de potassium ou de sodium qui se produisent

souvent d'une manière très-visible à la surface des murailles peu après leur construction.

Une particularité qui a fixé mon attention, c'est que les sels alcalins ont été obtenus généralement en plus grande quantité par le lessivage des chaux hydrauliques que par celui des chaux grasses, et que les ciments hydrauliques en sont généralement fort chargés.

J'ai fait des essais sur le ciment de Pouilly, celui de Vassy-lès-Avallon et celui de Boulogne, sur le ciment préparé avec les calcaires siliceux qu'on recueille sur les bords de la Tamise, près de Londres, et tous m'ont donné des quantités notables de potasse.

Ces observations m'ont paru dignes d'attention. Les sels de potasse ou de soude exercent-ils quelque influence sur les propriétés de la chaux? Leur présence dans les pierres à chaux peut-elle jeter quelque jour sur la formation des calcaires siliceux? Telles sont les questions que je me suis posées et à la solution desquelles j'ai consacré une nouvelle série de recherches dont je vais présenter le résumé.

CHAUX HYDRAULIQUES ARTIFICIELLES PAR LA VOIE SÈCHE.

J'ai reconnu que s'il est constant que la chaux peut directement se combiner par la calcination avec la silice lorsque cette dernière lui est présentée à l'état d'hydrate, cette combinaison est considérablement facilitée par l'addition au mélange, d'un peu de potasse ou de soude ou de sels de ces bases, susceptibles de se transformer en silicates dans les conditions où la calcination a lieu. Pour déterminer la transformation d'une grande quantité de chaux en silicate il ne paraît pas nécessaire d'ajouter au mélange de craie ou de chaux et d'argile, une grande quantité d'alcali, le rôle de ce dernier se bornant, selon toute apparence, à faciliter le transport successif de la silice sur la chaux.

CHAUX HYDRAULIQUES ARTIFICIELLES PAR VOIE HUMIDE.

J'ai constaté la possibilité de préparer des chaux ou ciments hydrauliques par voie humide en faisant intervenir la silice ou l'alumine dissoute dans l'eau à la faveur de la potasse ou de la soude. Je forme ainsi au contact de la chaux délitée des silicates et aluminates qui ne sont pas délayés par l'eau et qui possèdent toutes les propriétés, comme aussi la composition des chaux hydrauliques naturelles. Ici sans doute n'intervient pas le mode de transformation continu que je viens de signaler; aussi une plus grande quantité d'alcali devient nécessaire, mais le mortier est rendu hydraulique à volonté et dans les circonstances seulement où cela est nécessaire; le degré d'hydraulicité peut en outre se graduer selon le besoin, et le mortier peut être rendu hydraulique dans tous les pays, quelle que soit la nature de la chaux et des corps qui lui sont associés.

Il sera possible aussi de ne rendre les mortiers hydrauliques que dans les parties extérieures des travaux destinés à être immergés, et cela en construisant des maçonneries en chaux grasse et en arrosant les parties extérieures avec de la dissolution de silicate alcalin; on obtiendra ainsi une enveloppe peu perméable à l'eau et qui permettra aux parties centrales de prendre à la longue de la consistance.

L'application des mortiers rendus hydrauliques par la voie humide aura surtout son utilité dans les pays où la potasse n'est pas d'un prix élevé.

Je produis par la voie sèche comme par la voie humide des mortiers hydrauliques plus économiques que ces derniers par l'addition à la chaux ou à la craie, de sulfate d'alumine ou d'alun. Il se forme, dans ces réactions, un aluminat de chaux dont les propriétés expliquent l'efficacité d'un procédé pour durcir le plâtre, importé d'Angleterre et qui paraît consister dans la calcination du plâtre avec de l'alun.

La calcination de la chaux ou de la craie avec 8 à 10 % de sulfate de fer ou de sulfate de manganèse, donne aussi une chaux présentant les caractères des chaux hydrauliques ; mais les mortiers fabriqués avec ces derniers produits ne conservent de la consistance que dans l'humidité.

La potasse doit être préférée à la soude dans la fabrication du silicate soluble, parce que le carbonate de potasse ne donne pas, comme celui de soude, des efflorescences cristallines dans les parties des constructions exposées à l'air ; pour les parties plongées dans l'eau, cette préférence n'est pas justifiée ; elle doit au contraire appartenir à la soude, car en outre que cet alcali est d'un prix moins élevé que la potasse, il dissout une plus grande quantité de silice, sa capacité de saturation étant plus considérable.

Sans vouloir entrer dans de grands détails concernant les expériences nombreuses qui viennent à l'appui de mes opinions sur la formation des chaux hydrauliques, je dirai que ce qui rend incontestable l'influence des alcalis dans la production de ces chaux, c'est que lorsqu'on associe la potasse ou la soude aux chaux hydrauliques ou aux ciments naturels on en augmente les propriétés hydrauliques. Ainsi avec la chaux de Tournai, qui est un peu hydraulique, on obtient une chaux qui possède à un haut degré la propriété de durcir sous l'eau, en la calcinant avec 5 à 8 % de potasse du commerce. J'ai constaté aussi l'efficacité de l'action de la potasse sur les ciments de Londres, de Vassy-lès-Avallon, de Pouilly et de Boulogne.

Je me hâte d'ajouter que l'expérience seule peut prononcer d'une manière définitive sur le mérite et l'utilité de ces applications au point de vue de l'économie ; que dans l'appréciation de la qualité des mortiers l'expérience est indispensable, non l'expérience de quelques semaines, mais celle d'années entières.

Il s'agira d'apprécier l'action de la gelée, celle des efflorescences, celle de la nitrification, toutes causes plus ou moins puissantes de destruction.

Tout en faisant intervenir un agent nouveau dans la théorie de la formation des chaux hydrauliques, je n'en regarde pas moins comme fondamental le principe qui a dirigé les travaux si remarquables de M. VICAT, travaux qui honoreront toujours cet habile ingénieur et auxquels je m'estimerais heureux d'avoir ajouté quelques observations utiles.

Les chimistes n'admettront pas que l'existence de la potasse ou de la soude dans tous les calcaires à chaux hydraulique, soit accidentelle et sans influence sur les propriétés de la chaux. De quelle manière cette intervention a-t-elle lieu? Je pense que, sous l'influence de la potasse ou de la soude, les calcaires siliceux, ou la chaux grasse mêlée d'argile, peuvent donner lieu, par la calcination, à des combinaisons doubles de chaux, de silice ou d'alumine et d'un alcali, soit la potasse ou la soude; que ces combinaisons artificielles sont analogues aux combinaisons naturelles que les minéralogistes désignent sous les noms de Mésotype, d'Apophyllite, de Stilbite, et que même il peut se former artificiellement un composé de silice d'alumine et de soude analogue à l'Analcime. Il est à remarquer que ces divers composés constituent des hydrates, et que s'ils font partie des chaux hydrauliques naturelles, ils doivent perdre cette eau à la calcination pour la reprendre ensuite lors de l'humectation et amener ainsi une prompte consolidation des mortiers. Si ces sels doubles ou des composés analogues se forment pendant la calcination des mélanges artificiels, avec ou sans addition de sels alcalins, les silicates produits à l'état anhydre se trouvent, au moment de leur contact avec l'eau, dans les mêmes conditions que les produits naturels après leur calcination. Il interviendrait donc dans la consolidation des mortiers hydrauliques une action analogue à celle qui amène la consolidation du plâtre, une véritable hydratation.

En soumettant ces considérations à l'opinion des chimistes, je le fais avec toute la réserve que commande l'énonciation de toute théorie nouvelle. D'un autre côté je ne voudrais pas tirer de mes observations la conclusion absolue que les chaux hydrauliques ne

peuvent exister ou se former sans présence de potasse ou de soude; il est possible que la combinaison de silice ou d'alumine et de chaux, puisse également posséder la propriété d'absorber de l'eau et de passer à l'état d'hydrate.

CIMENT PAR LA VOIE HUMIDE.

Les silicates alcalins me paraissent destinés à devenir l'objet d'applications plus étendues et non moins importantes. — J'ai reconnu qu'en mettant en contact, même à froid, la craie avec une dissolution de silicates alcalins, il y avait un certain échange d'acides entre les deux sels; qu'une partie de la craie était transformée en silicate de chaux, et une quantité correspondante de potasse en carbonate de potasse.

Si de la craie en poudre a été ainsi transformée partiellement en silicate de chaux, la pâte qui résulte de cette transformation durcit peu à peu à l'air et prend une dureté aussi grande et même plus grande que celle des meilleurs ciments hydrauliques. C'est une véritable pierre artificielle qui, lorsqu'elle a été préparée en pâte assez liquide et avec assez de silicate, présente la propriété d'adhérer avec une grande force aux corps à la surface desquels elle a été appliquée. — Ainsi le silicate de potasse ou de soude, peut servir à préparer des matières analogues aux ciments sans qu'il soit nécessaire de soumettre les pierres calcaires à la calcination. Ces mastics pourront devenir applicables dans certaines circonstances à la restauration des monuments publics, à la fabrication des objets de moulure lorsque la fabrication sur une grande échelle du silicate alcalin soluble, permettra d'obtenir ce produit à un prix modéré.

PIERRES DURES ARTIFICIELLES AVEC LES CALCAIRES TENDRES ET POREUX.

Lorsqu'au lieu de présenter à une dissolution de silicates alcalins, la craie en poudre, on la présente en pâte naturelle ou arti-

ficielle suffisamment consistante, il y a également absorption de silice en quantité qu'on peut faire varier à volonté; les craies augmentent de poids, prennent un aspect lisse, un grain serré et une couleur plus ou moins jaunâtre, selon qu'elles sont plus ou moins ferrugineuses.

Les immersions peuvent avoir lieu à froid ou à chaud, et quelques jours d'exposition à l'air suffisent pour transformer la craie, ou tout autre calcaire poreux, en un calcaire siliceux d'une dureté assez grande pour rayer quelques marbres, dureté qui augmente graduellement par le séjour à l'air. Trois à quatre pour cent de silice absorbée, donnent déjà une très-grande dureté à la craie.

Les pierres ainsi préparées sont susceptibles de recevoir un beau poli, mais le durcissement d'abord superficiel ne pénètre au centre que si la pierre est suffisamment poreuse. Les craies à grain serré ne durcissent fort qu'à la surface, parce que l'air ne peut pénétrer au centre. Toutefois pour ces dernières pierres, lorsque la surface durcie est enlevée par le frottement, une autre couche de pierre dure, siliceuse, se forme : pour ce durcissement successif, on arrive à de meilleurs résultats en exposant les pierres à l'air légèrement humide plutôt qu'à l'air sec.

En raison de leur dureté, de leur grain fin et uniforme, les craies ainsi préparées me paraissent pouvoir devenir d'une grande utilité pour faire des travaux de sculpture ou des ornements divers d'un travail même très-délicat, car lorsque les craies ont été soumises à la *silicatisation* dans un état de sécheresse convenable, ce qui est essentiel pour obtenir de bons résultats, les surfaces ne sont nullement altérées.

J'ai fait des essais pour appliquer ces pierres à l'impression lithographique et mes premiers résultats me promettent un succès complet. Il convient de laisser suffisamment durcir à l'air les surfaces après les avoir dressées et poncées, avant d'y appliquer le dessin.

- Pour ce dernier usage il sera nécessaire de choisir la craie d'un grain bien serré et uniforme, car les craies naturelles sont toujours

traversées en tous sens par des veines de silicate de chaux ou de carbonate de chaux cristallisé ; ces veines deviennent apparentes par la silicatisation au point qu'après cette opération il est facile, en quelque sorte, de faire l'étude anatomique de la craie, ce qui n'est pas sans présenter quelque intérêt scientifique.

Ma méthode de transformer les calcaires tendres en calcaires siliceux, me parait une conquête précieuse pour l'art de bâtir. Des ornements inaltérables à l'humidité et d'un grande dureté, au moins à leur surface, pourront être obtenus à des prix peu élevés, et dans beaucoup de cas un badigeonnage fait avec une dissolution de silicate de potasse, pourra servir à préserver d'une altération ultérieure d'anciens monuments construits en calcaire tendre ; le même badigeonnage pourra devenir d'une application générale dans les contrées où, comme en Champagne, la craie forme presque l'unique matière applicable aux constructions.

On est naturellement porté à se demander ce que devient la potasse ou le carbonate de potasse, et s'il n'y a pas lieu de craindre une altération des pierres silicatisées par l'effet de la nitrification ; l'expérience peut seule décider d'une pareille question. Je dirai, toutefois, qu'ayant silicatisé de la craie avec du silicate de soude, il s'est formé à la surface de cette pierre d'abondantes efflorescences de carbonate de soude et que la pierre n'en a été nullement altérée, tant elle avait acquis de dureté. J'ai étendu ma méthode de *silicatisation* ou de silicification aux carbonates de baryte, de strontiane, de magnésie, de plomb, etc. Les mêmes réactions ont lieu et des produits analogues s'obtiennent.

La céruse m'a donné des corps très-durs et polissables, soit en opérant sur des tablettes de céruse raffermie par tassement et dessiccation, soit en gâchant la céruse avec de la dissolution de silicate de potasse. Par ce dernier procédé on peut obtenir des objets moulés d'une grande beauté.

SILICATISATION DU PLÂTRE.

Le plâtre a été aussi l'objet de mes recherches ; la décomposition du plâtre par les silicates alcalins est plus prompte encore et beaucoup plus complète que celle de la craie. Le sulfate de chaux cristallisé n'est attaqué qu'à la surface ; mais lorsque les cristaux sont grossièrement pulvérisés, leur transformation en une gelée blanche demi-transparente a lieu même à froid. Le plâtre moulé mis en contact avec une dissolution de silicate de potasse prend une grande dureté à la surface et un aspect lisse très-remarquable. Mais si la transformation a été trop prompte, elle n'est que très-superficielle, et après quelques jours d'exposition à l'air, la partie silicatée se fendille et se détache sous un faible effort.

Il est donc nécessaire, pour silicatiser du plâtre, d'opérer, avec des dissolutions faibles et de rendre le plâtre plus poreux par quelques matières interposées, telles que de la craie, du talc, du sable fin, etc., ou même de faire entrer le silicate liquide dans la pâte elle-même, pour compléter ensuite la silicatisation par immersion.

PIERRES ARTIFICIELLES MANGANÉSIENNES.

Le manganésiate de potasse exerce sur la craie et le plâtre une action bien remarquable ; après différents phénomènes de coloration qui se succèdent et qui sont dus à la décomposition de l'acide manganésique, la craie reste imprégnée d'une grande quantité d'oxyde de manganèse et acquiert à l'air une dureté considérable. Une partie de l'oxyde de manganèse forme à la surface de ces pierres des arborisations en tout semblables à celles que l'on remarque sur les pierres naturelles. Le même effet a lieu pour le plâtre moulé, mais le durcissement n'étant que superficiel, on comprend la nécessité, pour obtenir un produit uniforme, de gâcher le plâtre avec du manganésiate de potasse.

COMBINAISON DE LA CHAUX AVEC DIVERS OXYDES.

En envisageant les différentes questions soulevées par ces derniers essais au point de vue théorique, j'ai été conduit à examiner l'affinité de la chaux pour les acides à réaction peu prononcée comme l'acide silicique, ou pour les oxydes pouvant jouer le rôle d'acide, et j'ai trouvé que cette affinité est assez puissante pour que les combinaisons alcalines solubles de ces oxydes ou acides, soient décomposées par la chaux. Ainsi j'ai reconnu que la chaux délitée enlève l'oxyde de cuivre à la dissolution de cet oxyde dans l'ammoniaque, et dans cette réaction, dans cette formation d'un cuprate de chaux, j'ai cru voir la clef de la théorie jusqu'ici si obscure de la formation des cendres bleues.

La chaux n'enlève qu'imparfaitement l'alumine à l'aluminate de potasse. J'ai préparé avec la chaux délitée et le sulfate d'alumine ou d'autres sulfates métalliques en dissolution, des pâtes dont quelques-unes acquièrent beaucoup de dureté, et qui, par leurs couleurs variées, me paraissent utilisables dans la fabrication des stucs, moulures, etc.

ACTION DES SELS SOLUBLES SUR LES SELS INSOLUBLES.

J'ai reconnu que les réactions des silicates alcalins sur la craie ou le plâtre, donnant lieu à des décompositions partielles, ne sont pas des faits isolés; que ces réactions dérivent d'une loi commune qui n'est qu'une extension des lois de Berthollet, et qui tend à faire tenir compte dans la réaction des sels les uns sur les autres, des différents degrés d'insolubilité des sels insolubles proprement dits, soit dans l'eau, soit dans les dissolutions réagissantes. Ainsi j'ai constaté que *toutes les fois que l'on met en contact un sel insoluble avec la dissolution d'un sel dont l'acide peut former avec la base du sel insoluble, un sel plus insoluble encore, il y a*

échange, mais le plus souvent cet-échange n'est que partiel. Par application de cette loi, j'ai *silicaté* non-seulement la craie, le plâtre, les carbonates de baryte, de strontiane et de magnésie, mais encore le phosphate de chaux, le carbonate et le chromate de plomb, etc.

Le carbonate de plomb préparé par le procédé hollandais ou par la décomposition d'un sel de plomb basique au moyen d'un courant d'acide carbonique, étant mis en contact, même à froid, avec une dissolution de chromate de potasse, donne lieu à une formation abondante de chromate de plomb. Du carbonate de plomb bien lavé et du bichromate de potasse donnent lieu par leur contact, à du bicarbonate de potasse abandonnant de l'acide carbonique par la chaleur, et du chromate de plomb. Dès le contact la liqueur prend une réaction alcaline. C'est un procédé qui donne un chromate de plomb d'une superbe couleur si on arrête la réaction au point où la liqueur n'a pas encore acquis une alcalinité trop grande, car dans ce dernier cas la potasse cède difficilement l'acide chromique à l'oxide de plomb.

Pour avoir un exemple de l'application entière de la loi ci-dessus énoncée, il suffit de voir que le carbonate de potasse transforme le plâtre en carbonate de chaux ; que le chromate de potasse convertit en partie le carbonate de chaux en chromate de chaux, et que le silicate de potasse donne avec le chromate de chaux une certaine quantité de silicate de chaux. Il est vrai que toutes les réactions sont bien loin d'être complètes et que peut-être il se forme des sels doubles dans beaucoup de circonstances.

FORMATION DES SILICATES CALCAIRES NATURELS.

La nature paraît avoir eu souvent recours à des transformations analogues à celles que j'emploie pour fabriquer des pierres artificielles. Mes essais ne tendent-ils pas à faire admettre que le silicate de chaux qui accompagne les craies, n'a d'autre origine que celle

résultant d'une infiltration de silicate de potasse ou de soude à l'état de dissolution dans l'eau ? La présence d'un peu de potasse que j'ai trouvée dans la craie, la conformation des veines de silicate de chaux qui traversent souvent les craies en tous sens, donnent un grand poids à cette opinion.

Les calcaires imprégnés d'oxyde de manganèse et présentant des arborisations pareilles à celles qui se forment sur les craies qui ont été imprégnées de dissolution de manganésiate de potasse, ne sont pas rares, et l'analogie est frappante. Dans les environs de Nontron, de Confolens et de Périgueux, on trouve des marnes argileuses qui, quoique tendres au sortir de la carrière et facilement impressionnables par l'ongle, prennent à l'air assez de dureté pour recevoir un beau poli. J'ai reconnu dans ces pierres la présence de la potasse.

CAUSES DU DURCISSEMENT DES PIERRES ARTIFICIELLES.

Il restait un point important à décider : comment doit-on envisager l'action de l'air dans le durcissement des pierres artificielles ?

Il est évident que le silicate de chaux produit par l'échange d'acide, présentant un état gélatineux au moment de sa production, la craie imprégnée de ce silicate ne peut prendre de dureté que par le retrait successif que doit atteindre ce silicate par dessiccation ou par une combinaison plus intime. Mais cette cause qui explique convenablement la propriété qu'ont les craies en général de durcir à l'air par une longue exposition, est-elle la seule qui intervienne dans le durcissement des craies silicatisées artificiellement ? Des boules de craie de même diamètre et de même origine, *silicatisées* dans les mêmes conditions, furent, au sortir de la dissolution de silicate de potasse, l'une exposée à l'air libre, l'autre placée sous une cloche avec quelques fragments de chaux vive, en interceptant toute communication avec l'air extérieur ; au bout de quatre jours la boule exposée à l'air libre avait pris une dureté sensiblement plus grande que celle placée sous la cloche.

Je crois pouvoir conclure de ce fait que l'acide carbonique de l'air intervient dans le durcissement des silicates artificiels lorsqu'ils restent imprégnés de silicate alcalin, et je n'eus pas de peine à m'en assurer en mettant des craies récemment imprégnées de silicate en contact avec de l'acide carbonique. Ce dernier fut absorbé en grande quantité. Je reconnus bientôt que cette absorption d'acide carbonique était due au silicate de potasse retenu par la craie, à cause de sa porosité, et qui, se trouvant, par cette absorption, transformé en carbonate de potasse, détermine dans la masse calcaire un dépôt de silice, qui, en se contractant, concourt puissamment à lui faire acquérir une grande dureté.

Lorsqu'on expose à l'air une dissolution de silicate de potasse, elle se coagule lentement et présente, au bout d'une quinzaine de jours, une gelée parfaitement transparente, qui prend successivement du retrait et acquiert une grande dureté sans perdre sa transparence. La potasse passe à l'état de carbonate; après plusieurs mois, la silice ainsi obtenue est assez dure pour rayer le verre.

Les résultats de ces expériences ne sont-ils pas suffisants pour démontrer que dans les procédés de préparation des pierres artificielles, dont je viens de parler, il intervient, par le contact du silicate de potasse avec le carbonate de chaux, un échange d'acides, et qu'il y a également une décomposition lente du silicate alcalin par l'acide carbonique de l'air? Lorsque l'aluminate de potasse intervient dans la préparation des pierres artificielles, le contact de l'air donne lieu à des résultats analogues. L'alumine, précipitée par l'acide carbonique de l'aluminate de potasse, prend également, par un retrait lent, une très-grande dureté.

FORMATION DES ROCHES SILICEUSES, ALUMINEUSES, ETC., ETC.

En réfléchissant à cette admirable réaction, n'est-on pas conduit, naturellement, à attribuer non-seulement toutes les infiltrations et les cristallisations de silice dans les roches calcaires, mais encore la formation d'une infinité de pâtes siliceuses et alumineuses naturelles,

à des réactions analogues? N'est-on pas conduit à admettre que le silex pyromaque, les agates, les bois pétrifiés et autres infiltrations siliceuses, n'ont point d'autre origine ; qu'ils doivent leur formation à la décomposition lente du silicate alcalin liquide par l'acide carbonique?

C'est là une question d'une si haute importance scientifique et de nature à jeter une si vive lumière sur l'histoire naturelle du globe, que l'on ne saurait porter à son examen trop d'attention.

Je suis heureux de pouvoir, à l'appui de mon opinion, présenter, sinon des preuves suffisantes et assez nombreuses, du moins des indications telles, que la question soulevée ne saurait manquer de devenir l'objet d'ultérieures investigations de la part des géologues. Il m'a semblé qu'un des points les plus importants à constater serait celui de l'existence de quelque reste de potasse ou de soude dans les pâtes siliceuses naturelles. Cette constatation, je l'ai faite sur du silex pyromaque provenant de la craie. Calciné, pulvérisé et traité par l'eau distillée, il communique à cette eau un caractère alcalin prononcé ; déjà il y avait pour moi une forte présomption de ce fait, car le silicate de chaux et la craie, qui enveloppent souvent les rognons de silex, sont eux-mêmes légèrement alcalins.

J'ai encore constaté la présence de petites quantités d'alcali libre ou carbonaté dans la silice hydratée ou opale de Castella-Monte, dans une pâte formée de silice alumineuse, de couleur blanche, douce au toucher, imperméable à l'eau, formant une espèce de filon où vient s'engager du silex pyromaque et qui a été trouvée dans la craie des bords du canal de Briare, près de Montargis. Enfin, j'ai constaté le même caractère alcalin dans la matière rose, onctueuse, de Confolens (Charente), assimilée à la quincyte, et la matière blanche, légère, qui l'accompagne et qui parait être de même nature.

La potasse et la soude n'ont donc pas été étrangères à la formation de la plupart des roches siliceuses et alumineuses.

Mes expériences me paraissent de nature à faire cesser toute incertitude sur ce point, et bientôt une théorie régulière, et admise par tous, de la formation de ces roches par la voie humide, remplacera

des hypothèses plus ou moins hasardées et les idées vagues que l'on pourrait avoir sur cette formation. Ainsi, depuis longtemps, les dépôts siliceux que forment quelques eaux minérales, et notamment celle du Mont-d'Or, celle du Geysser, en Islande; l'existence de petites quantités de silice dissoute dans un grand nombre de ces eaux, même des eaux de rivière, mais surtout des eaux jaillissantes, devaient faire entrevoir une explication conforme à celle que je propose et qui repose :

1^o Sur la décomposition des carbonates terreux par le silicate de potasse ou de soude, pour former des silicates terreux, lesquels, par l'action lente des eaux chargées d'acide carbonique ou de bi-carbonates alcalins, perdent, dans quelques circonstances, l'élément calcaire ou magnésien.

2^o Sur la formation directe de pâtes siliceuses ou alumineuses, par décomposition lente, au contact de l'acide carbonique de l'air, des silicates alcalins dissous dans l'eau.

Des recherches ultérieures décideront si j'ai été assez heureux pour faire avancer d'un pas la science géologique sur un point si important.

Dans le cours de mes expériences, j'ai reconnu que le manganésiate alcalin joue un rôle analogue au silicate et à l'aluminate; l'acide carbonique de l'air intervient également dans la décomposition de ce sel. Cette analogie conduit à attribuer la formation de beaucoup de roches manganésiennes à une origine pareille.

L'analogie m'a paru plus frappante encore en constatant, par des essais sur plusieurs échantillons de peroxyde de manganèse cristallisé, que cet oxyde donne, par son lavage à l'eau distillée, une petite quantité de potasse, et aujourd'hui, que nous savons qu'il existe un composé correspondant au manganésiate de potasse, dans lequel l'oxyde de fer joue le rôle d'acide, il n'est pas indifférent de rechercher si la théorie de la décomposition des chlorures de fer par l'eau, est la seule manière d'expliquer la formation du fer oligiste; si la formation de cet oxyde naturel ne se rattache pas à des réactions de la nature de celles que je viens de signaler.

Une première indication en faveur de cette opinion, c'est que j'ai constaté la présence d'un peu d'alcali, dans le fer oligiste de l'île d'Elbe et dans celui d'autres provenances.

La potasse ou la soude paraissant donc avoir présidé à la plupart des formations par la voie humide, il conviendra de rechercher la présence de ces alcalis dans toutes les espèces minérales et particulièrement dans celles appartenant à des métaux dont les oxydes peuvent jouer le rôle d'acide. Il ne sera pas difficile, ainsi, de se rendre compte de la formation des calamines, de l'oxyde d'étain cristallisé naturel et même du chromate de plomb de Sibérie; le chromate de plomb est soluble dans un excès de chromate alcalin et se sépare peu à peu de sa dissolution en affectant une forme cristalline.

J'ai trouvé encore une puissante confirmation de mon opinion concernant l'intervention des alcalis dans la formation des roches, en reconnaissant que non-seulement les calcaires poreux ou compactes, ceux cristallisés, les dolomies et diverses pâtes siliceuses, contiennent un peu d'alcali, mais que la réaction alcaline se manifeste encore dans le talc, l'asbeste, l'émeril, l'émeraude, le sulfure d'antimoine, celui de molybdène, etc.

Si, d'un autre côté, nous supposons l'intervention de l'alcali combiné à de l'acide carbonique à l'état de bi-carbonate, ou l'acide carbonique libre comme dissolvant, nous nous rendrons facilement compte de la formation des calcaires compacts par l'infiltration, dans les craies, de dissolutions de carbonate de chaux; enfin, si, au lieu de carbonate de chaux, nous admettons que, de la même manière, le carbonate de magnésie pénètre dans la craie, nous arrivons à la formation de certaines dolomies.

DEUXIÈME MÉMOIRE

SUR

LES CHAUX HYDRAULIQUES, LES PIERRES ARTIFICIELLES

ET SUR

DIVERSES APPLICATIONS NOUVELLES DES SILICATES
ALCALINS SOLUBLES.

1855.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XL, 1335 et XLI, 162-289.

PREMIÈRE PARTIE.

Chargé, vers la fin de 1840, d'une expertise relative à des efflorescences abondantes qui s'étaient produites dans une construction toute récente et qu'on attribuait à la nitrification, je n'eus pas de peine à me convaincre que les sels effleuris étaient formés, en grande partie, de carbonate de soude, et que la chaux qui avait été employée, chaux hydraulique des environs de Tournay, n'avait pas été étrangère aux causes des efflorescences observées; un examen plus minutieux m'apprit bientôt que toutes les chaux, et notamment les chaux hydrauliques et les ciments naturels, contiennent des quantités notables de potasse et de soude.

Théorie des chaux hydrauliques. — Dans un travail que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, dans sa séance du

5 mai 1841, j'ai cherché à expliquer le rôle que la potasse et la soude pouvaient jouer dans les pierres à ciment, et j'ai admis que ces alcalis servent à transporter la silice sur la chaux, et à constituer ainsi des silicates qui, au contact de l'eau, solidifient une partie de ce corps, constituant une hydratation analogue à celle du plâtre. Je présentai dès lors à l'Académie des faits nombreux à l'appui de cette théorie, celui, entre autres, de la transformation immédiate de la chaux grasse en chaux hydraulique, par son seul contact avec une dissolution de silicate de potasse. Si, lors de la cuisson d'une pierre à chaux, de la potasse est en contact avec de la silice, le silicate qui se forme doit nécessairement réagir, ce ne fût-il qu'au moment où la chaux cuite est mise en contact avec de l'eau.

J'ai beaucoup étendu mes expériences sur ce point, et j'ai constaté que l'on peut, avec de la chaux grasse et du silicate alcalin, tous deux pulvérisés très-fin et mélangés dans la proportion de 10 à 12 de silicate pour 100 de chaux grasse, obtenir une chaux qui présente tous les caractères des chaux hydrauliques. Si les matières n'étaient pas bien pulvérisées, la réaction serait très-incomplète et un effet subséquent à la solidification déterminerait bientôt une désagrégation.

Si, de mes essais anciens, il est résulté la possibilité de convertir un mortier à chaux grasse en mortier hydraulique, en l'arrosant avec une dissolution de silicate alcalin, dans mes essais plus récents j'ai trouvé un moyen de produire immédiatement, avec le silicate vitreux et la chaux, des ciments hydrauliques dont on peut varier à volonté l'énergie. Cela permettra de faire assez économiquement des constructions hydrauliques sur les points où il n'existe que des calcaires à chaux grasse. Le silicate de potasse pulvérisé devient donc, en quelque sorte un agent hydraulisateur dont une plus longue pratique déterminera la véritable utilité.

Silicatisation; pierres artificielles. — En voyant la grande affinité de la chaux pour la silice dissoute à la faveur de la potasse, je fus naturellement conduit à examiner l'action des silicates alcalins sur les pierres calcaires : là, je fus plus heureux encore,

car les silicates alcalins devinrent immédiatement l'objet d'applications très-étendues et d'une haute utilité. Voici ce que nous lisons à cet égard dans le *Compte-rendu des séances de l'Académie* :

« En délayant de la craie en poudre dans une dissolution de
» silicate de potasse, on obtient un mastic qui durcit lentement
» à l'air, en prenant assez de dureté pour devenir applicable, dans
» quelques circonstances, à la restauration des monuments publics,
» à la fabrication des objets de moulure, etc.

» La craie, en pâte artificielle ou en pierre naturelle, plongée
» dans une dissolution de silicate de potasse, absorbe, même à froid,
» une quantité de silice qui peut devenir considérable, en exposant
» la pierre alternativement, et à plusieurs reprises, à l'action de la dis-
» solution siliceuse et à l'air : la craie prend un aspect lisse, un grain
» serré et une couleur plus ou moins jaunâtre, suivant qu'elle était plus
» ou moins ferrugineuse. Les pierres ainsi préparées sont suscep-
» tibles de recevoir un beau poli ; le durcissement, d'abord super-
» ficiel, pénètre peu à peu au centre, alors même que la pierre
» présente une assez grande épaisseur ; elles paraissent pouvoir de-
» venir d'une utilité incontestable pour faire des travaux de sculp-
» ture, des ornements divers d'un travail même très-délicat ; car,
» lorsque la silicatisation a lieu sur des craies bien sèches, ce qui
» est essentiel pour obtenir de bons résultats, les surfaces ne sont
» nullement altérées. Des essais faits pour appliquer ces pierres à
» l'imprimerie lithographique promettent un succès complet.

» Cette méthode de transformer les calcaires tendres en calcaires
» siliceux peut devenir une conquête précieuse pour l'art de bâtir.
» Des ornements inaltérables à l'humidité, et d'une grande dureté,
» pourront être obtenus à des prix très-peu élevés, et, dans beau-
» coup de cas, un badigeonnage fait avec une dissolution de silicate
» de potasse pourra servir à préserver d'une altération ultérieure
» d'anciens monuments construits en calcaire tendre ; ce même
» badigeonnage pourra devenir d'une application générale dans les
» contrées où, comme en Champagne, la craie forme presque l'u-
» nique matière applicable aux constructions. »

Toutes ces améliorations dans l'art de bâtir et d'orner nos constructions, si complètement décrites dès 1841, sont déjà largement entrées dans le domaine de la pratique, et bientôt tous nos grands monuments auront trouvé dans la silicatisation, des conditions précieuses de durée et d'inaltérabilité.

Il est un point important que j'ai cherché dès lors à élucider : comment doit-on envisager l'action de l'air dans le durcissement des calcaires siliceux ou artificiels ? J'ai démontré expérimentalement qu'une partie de la silice du silicate se sépare par l'action de l'acide carbonique de l'air, mais que les parties de ce silicate qui ont eu le contact d'une quantité suffisante de carbonate de chaux, passent à l'état de silicate de chaux. Mon travail, présenté à l'Académie en 1841, signalait encore les nombreuses applications industrielles, auxquelles l'injection artificielle des substances minérales dans l'intérieur des corps poreux peut donner lieu, soit qu'on opère sur les matières organiques ou sur les matières inorganiques.

Préoccupé de l'importance de toutes ces applications pour l'art de bâtir, j'ai essayé d'en étendre le nombre, et je viens signaler à l'Académie une série nouvelle d'observations.

J'avais donné le nom de *silicatisation* à cette remarquable transformation des calcaires tendres et poreux en calcaires siliceux et compacts. Comme les opérations de silicatisation des sculptures et constructions donnent lieu à des colorations des pierres souvent très-prononcées, ce qui rend les joints plus apparents et les veines plus marquées, je me suis efforcé de remédier à cet inconvénient.

Il y avait deux points généraux et essentiels à rencontrer : les murs en craie restent trop blancs, alors que certains calcaires ferrugineux prennent des nuances trop sombres : pour obvier à ces inconvénients, je produis la silicatisation des calcaires trop blancs, avec un silicate double de potasse et de manganèse. C'est une matière vitreuse d'un violet foncé, qui donne une dissolution brune, laquelle, appliquée à la silicatisation, laisse déposer dans la pâte siliceuse artificielle un peu d'oxyde de manganèse.

L'oxyde de cobalt se combine aussi, mais en plus petite quantité avec le silicate de potasse; la silice précipitée par un courant d'acide carbonique est d'un beau bleu d'azur : ce silicate pourra trouver son emploi dans le traitement des marbres blancs.

Lorsque les nuances des pierres sont trop foncées, et cela est plus général, j'obtiens d'excellents résultats en délayant, dans la dissolution de silicate, de petites quantités de sulfate artificiel de baryte, qui, en pénétrant dans la pierre poreuse, en même temps qu'il s'y forme une couche siliceuse, y reste fixement retenu, entrant, ainsi que nous le verrons plus loin, dans un état de combinaison chimique.

Quant aux joints, ils peuvent se faire avec des ciments ordinaires dont les nuances sont éclaircies au moyen de matières blanches; mais ils peuvent encore être plus complètement dissimulés avec des fragments de la pierre elle-même, mêlée avec du silicate de potasse vitreux, le tout pulvérisé très-fin, au préalable de l'emploi, et appliqué à l'état de pâte liquide.

Teinture de la pierre. — Dans le cours de mes recherches tendant à donner aux pierres silicatisées les nuances destinées à mettre en harmonie les diverses parties de nos constructions, soumises à la silicatisation, avec celles qui n'ont pas subi cette opération, j'ai été conduit à soumettre les pierres à une véritable teinture, en les imprégnant d'abord de certains sels métalliques, pour ensuite y déterminer des précipitations de composés colorés. Ainsi, en imprégnant les pierres de sels de plomb ou de cuivre, et en les mettant ensuite en contact avec du gaz sulfhydrique ou une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque, j'obtiens à volonté des nuances grises, noires ou brunes. Avec les sels de cuivre et le ferrocyanure de potassium, j'obtiens des nuances cuivreuses, etc. A cette occasion, j'ai fait une observation qui, au point de vue des théories chimiques, comme aussi des applications industrielles, n'est pas dénuée d'intérêt. J'ai constaté que les calcaires poreux et tous autres corps d'une composition analogue, lorsqu'on les soumet à l'ébullition dans des dissolutions de sulfates métalliques

à oxydes insolubles, donnent lieu à un dégagement d'acide carbonique et à la fixation, à une assez grande profondeur, des oxydes métalliques en combinaison intime avec du sulfate de chaux. Lorsque les sulfates métalliques sont à oxydes colorés, on obtient ainsi de très-belles teintures en diverses nuances très-pures. Ainsi, avec le sulfate de fer, on produit des teintures en rouille plus ou moins foncées, selon qu'on opère sur des dissolutions de couperose plus ou moins concentrées; avec le sulfate de cuivre, la pierre reçoit une magnifique teinte en vert; avec le sulfate de manganèse, on a des nuances brunes; avec un mélange de sulfate de fer et de sulfate de cuivre, j'obtiens une couleur chocolat. J'ai de même expérimenté avec les sulfates de nickel, de chrome, de cobalt, etc., et avec des mélanges de ces sulfates. Les affinités qui déterminent ces réactions sont assez puissantes pour que les oxydes métalliques des sulfates, puissent être si complètement obsorbés par le carbonate de chaux, que, pour certains oxydes, tels que celui de cuivre, il n'en reste pas dans les liquides, après l'ébullition avec un excès de craie, des traces appréciables aux réactifs les plus sensibles. Il est à remarquer que, lorsqu'on opère sur des mélanges de sel de cuivre et de sel de fer ou de manganèse, ce sont les oxydes de fer et de manganèse qui se précipitent les premiers.

Lorsqu'on opère avec des sulfates à oxydes incolores, tels que les sulfates de zinc, de magnésie ou d'alumine, on obtient également la précipitation des oxydes et leur pénétration jusqu'à une certaine profondeur dans la pierre avec dégagement d'acide carbonique. Le phosphate acide de chaux donne des résultats analogues.

Nous examinerons plus tard ce que cette réaction présente de général et l'explication qu'elle permet de donner de certaines épi-génies.

Dans la plupart des circonstances, pour faire entrer les pierres teintes dans les constructions ou pour en former des mosaïques, il sera utile d'augmenter leur dureté par la silicatisation. On procédera de même pour les objets en coquillage, en corail blanc, etc., dont

on aura produit la teinture par les mêmes procédés en opérant à des pressions diverses.

Je terminerai sur ce point par une observation importante : c'est que les sulfates doubles qui se forment en pénétrant dans la pierre, font corps avec elle et en augmentent la dureté, au point que par l'emploi de certains sulfates, tels que celui de zinc, la silicatisation devient moins nécessaire

DEUXIÈME PARTIE.

Peintures siliceuses. — Dans mes premières recherches sur la silicatisation des pierres, en constatant la grande affinité de la chaux pour l'acide silicique, j'ai été conduit à examiner l'action de cette base sur les acides à réaction peu prononcée ou sur les oxydes pouvant jouer le rôle d'acide, et j'ai été à même de constater que la chaux séparait l'alumine de l'aluminate de potasse, l'oxyde d'étain du stannate de potasse, l'oxyde de zinc du zincate d'ammoniaque, et l'oxyde de cuivre du cuprate ammoniacal. Dans cette dernière réaction, j'ai trouvé une explication que je crois satisfaisante de la formation, comme aussi de la constitution chimique, des cendres bleues.

Dès cette époque (1841), j'ai obtenu, avec de la chaux vive délitée et des dissolutions de sulfate d'alumine et d'autres sulfates métalliques, des composés dont aujourd'hui je viens constater la formation lorsqu'on fait chauffer ces dissolutions avec du carbonate de chaux et d'autres carbonates. De même qu'après avoir constaté que la chaux vive enlevait la silice aux silicates alcalins en dissolution, j'ai bientôt découvert que cette propriété appartenait aussi au carbonate de chaux.

C'est là un rapprochement qui n'aura pas échappé aux chimistes. Il me reste à signaler un autre développement de mes recherches sur les silicates solubles.

Je disais en 1844 : *Toutes les fois qu'on met en contact un sel réputé insoluble dans l'eau avec la dissolution d'un sel dont l'acide peut former, avec la base du sel insoluble, un sel plus insoluble encore, il y a échange, mais le plus souvent cet échange n'est que partiel, ce qui permet d'admettre la formation de sels doubles.*

Par une application direction de cette loi, je suis parvenu à silicatiser en quelque sorte la céruse, le chromate de plomb, le chromate de chaux et la plupart des carbonates métalliques. D'autres essais ont eu lieu avec des oxydes, notamment avec l'oxyde de plomb.

Arrivé à cette limite de mes recherches, je fus conduit naturellement à les étendre à l'application des silicates alcalins à la peinture.

En abordant l'étude des chaux hydrauliques, j'ai rendu un juste hommage aux travaux de Vicat; aujourd'hui, en abordant cette nouvelle étude, j'aime à signaler l'importance des travaux de Fuchs. Les applications faites, lors de la reconstruction du théâtre de Munich, par l'habile professeur bavarois, des silicates de potasse ou de soude (wasserglas), pour rendre les tissus incombustibles, ont ouvert, au point de vue de la fixation des couleurs, une voie où d'autres expérimentateurs, et plus particulièrement Kaulbach et Dingler, sont entrés à des points de vue différents, dans une voie que le but de ce travail est d'ouvrir plus large encore aux savants et aux artistes qui la croiront susceptible de conduire à un résultat utile.

Par un examen comparatif des propriétés spéciales d'un grand nombre de corps propres à la peinture siliceuse, j'ai cherché à établir les principes de ce genre de peinture, de même que précédemment j'ai cherché à fixer les opinions des chimistes sur la silicatisation des pierres, et, en général, sur la pénétration de silice de toute matière organique ou inorganique.

Peinture sur pierre. — Mes premiers essais ont eu pour but l'application au pinceau des couleurs, et, en particulier des cou-

leurs minérales sur pierre, en remplaçant l'huile et les essences, par des dissolutions concentrées de silicate de potasse.

Lorsque, pour effectuer ce genre de peinture, on vient à broyer la céruse ou l'oxyde de zinc avec la dissolution de silicate de potasse, il y a, au moment du contact, transformation de la céruse ou de l'oxyde de zinc en silicate, et cette transformation est presque instantanée; en sorte qu'il ne reste pas le temps nécessaire pour appliquer au pinceau la couleur nouvelle avant sa consolidation. Il convient, pour rendre ces matières aptes à la peinture siliceuse, de retarder cette consolidation en ajoutant à la céruse, ou, ce qui donne de meilleurs résultats, à l'oxyde de zinc une quantité considérable de sulfate de baryte artificiel, sur lequel la dissolution siliceuse n'exerce qu'une action lente. Il vaudrait mieux, pour la facilité de la peinture, n'employer comme base blanche que ce dernier sulfate, qui fait parfaitement corps avec la dissolution siliceuse et paraît même s'y combiner chimiquement; mais il en résulterait une couleur demi-transparente, une couleur qui, selon l'expression des peintres, couvre peu : de là l'utilité d'employer des mélanges de l'oxyde de zinc ou de la céruse avec le sulfate en question.

Je considère l'application du sulfate de baryte artificiel à la peinture siliceuse, comme un des plus importants résultats de mes recherches; c'est une base blanche peu coûteuse, et qui facilite beaucoup l'application des couleurs au pinceau.

Si des bases blanches on passe aux diverses matières minérales colorées, des réactions analogues se manifestent. Il est des couleurs qui sont en quelque sorte trop siccatives; d'autres ne durcissent que trop lentement, selon qu'il y a combinaison plus ou moins intime, plus ou moins prompte entre la base colorée et l'acide silicique, combinaisons qui, généralement, retiennent avec une grande persistance une certaine quantité de potasse. Sans aborder encore l'étude des composés siliceux qui se forment, et en restant d'une manière absolue sur le terrain des faits pratiques, je dirai que les couleurs dont l'application m'a le mieux réussi, sont le ver-

millon, l'outremer bleu et vert, le sulfure de cadmium, les oxydes de manganèse, les ocres, l'oxyde de chrome, etc.

J'ajouterai que les couleurs peu siccatives sont rendues propres à la peinture, par leur mélange avec des couleurs plus siccatives, ou par l'addition de bases blanches très-siccatives.

Les peintures, lorsque la couleur est broyée avec la dissolution siliceuse concentrée, s'exécutent bien plus nettement sur les pierres silicatisées que sur celles non silicatisées : ces dernières présentent une propriété absorbante qui appauvrit la couleur de la silice qui lui sert de ciment. Si l'on opère par ces moyens sur des pierres qui n'ont pas été saturées de silice par leur exposition alternative et à l'action de la dissolution siliceuse et à l'air répétée il convient au moins de faire une première imprégnation des surfaces à couvrir de peinture, par un seul arrosement des pierres avec une faible dissolution de silicate.

Lorsque les peintures à faire ne permettent pas de grandes dépenses et ne sont pas destinées à être poncées, on peut recourir à une simple silicatisation des murailles, couvertes au préalable de couleurs broyées à l'eau, comme s'il s'agissait d'une peinture à fresque. Dans les travaux de silicatisation des murailles nues ou couvertes de peintures, qui ont eu lieu depuis plusieurs années en Allemagne à la suite des publications de Fuchs et des miennes, la silice est appliquée en arrosant les murs avec de la dissolution de silicate de soude au moyen de pompes portatives ou de seringues dont le jet se trouve divisé sous forme de pluie, le liquide étant forcé de passer à travers un disque percé de petits trous. D'autres seringues, en usage à Munich, sont disposées de manière à diviser le jet par l'expulsion simultanée de dissolution siliceuse et d'air.

Peinture sur bois. — Dans l'application de la peinture sur bois on rencontre un autre genre de difficultés. Tandis que la surface des pierres qui reçoivent la peinture reste invariable, celle du bois, par l'effet même de son humectation par l'eau qui sert de véhicule à la couleur, tend à se tourmenter et à se fendiller au point que

certain bois ne peuvent que difficilement recevoir des couleurs bien adhérentes.

Le contact seul de la dissolution alcaline change l'aspect physique des bois ; il les brunit en général : ainsi du chêne jeune passe à la nuance du chêne vieux. Les bois qui reçoivent le plus facilement la peinture siliceuse sont les bois à tissu blanc et serré, tels que le frêne et le charme.

Un autre inconvénient se présente encore lorsque les couleurs et l'enduit siliceux, formant vernis, sont trop épais, alors la peinture appliquée se fendille ; cet inconvénient appartient, du reste, aussi aux peintures ordinaires, lorsqu'elles sont appliquées à de trop grandes épaisseurs et qu'elles sèchent trop vite.

Peinture sur métaux, sur verre, sur porcelaine, etc.
— La peinture siliceuse est fortement adhérente aux métaux si l'on a eu soin d'éviter leur contact avec l'eau pendant quelque temps ; il en est de même de la peinture sur verre et sur porcelaine. Dans la peinture sur verre, les couleurs siliceuses prennent une demi-transparence qui permet de les utiliser dans la construction des vitraux d'église ; le bas prix auquel cette peinture peut s'établir lui permet un emploi très considérable dans le décor des habitations.

Le sulfate artificiel de baryte appliqué, au moyen du silicate de potasse, sur le verre, donne à ce dernier une couleur d'un blanc de lait d'une grande beauté ; le sulfate fait intimement corps avec la silice : après peu de jours de repos, le silicate de potasse n'est plus enlevé, même par un lavage à l'eau chaude. Lorsqu'on soumet le verre ainsi peint à l'action d'une température élevée, il se produit à sa surface un bel émail blanc qui peut remplacer économiquement les émaux à base d'oxyde d'étain. Le bleu d'outremer, l'oxyde de chrome, les émaux colorés et porphyrisés, deviennent d'une grande ressource dans la nouvelle méthode de peinture ; s'il n'y a pas combinaison chimique dans toutes ces applications de couleur, au moins il y a une adhérence très-forte déterminée par le ciment siliceux dont le durcissement est facilité sans doute par l'excessive division avec laquelle il se présente à l'action de l'air. C'est

ainsi qu'avec de l'émeri, du fer oligiste, et surtout du peroxyde de manganèse incorporés, à l'état d'une poudre très-fine, dans une dissolution concentrée de silicate de potasse, j'obtiens des mastics qui acquièrent une dureté extrême et qui résistent à l'action de la chaleur sans se désagréger, mais qui présentent l'inconvénient de n'acquiescer qu'à la longue une entière insolubilité dans l'eau. Le mastic de peroxyde de manganèse appliqué par couches minces à la surface du fer s'y vitrifie à une haute température.

Impression sur papier, étoffes, etc. Typographie, encre à écrire. — J'ai étendu mes applications des silicates solubles à la fabrication des papiers peints, à l'impression typographique, à l'impression sur étoffes, à la dorure, etc. Après avoir vaincu quelques difficultés pratiques propres à chaque genre de travail, j'ai parfaitement réussi. Les procédés mis en œuvre diffèrent très-peu de ceux en usage dans les divers modes d'impression; une condition importante à réaliser, c'est le maintien dans un état d'humidifié toujours uniforme des couleurs siliceuses pendant leur application, soit que cette application ait lieu avec des planches en bois ou en métal, soit qu'on ait recours aux caractères d'imprimerie.

Toutes les couleurs que j'ai appliquées sur pierre, sur bois, sur métaux et sur verre, peuvent servir à l'impression sur papier et sur étoffes; la typographie, l'impression en couleurs, l'application de l'or et de l'argent en poudre ou en feuilles, tout s'exécute avec une extrême facilité, en ayant soin, pour certaines couleurs, d'écarter les sulfures dans la préparation des silicates. Le silicate de potasse permet de fixer l'outremer sur étoffes avec plus de solidité et d'économie que par les procédés actuels.

En broyant le charbon divisé qui sert à fabriquer les encres de Chine avec du silicate de potasse en dissolution, j'obtiens une encre à écrire d'une presque entière indestructibilité par les agents chimiques. On peut encore obtenir une encre analogue, en altérant à chaud du cuir par de la potasse caustique (encre Braconnot), et en ajoutant à la matière noire, charbonneuse et alcaline, ainsi obtenue, de la silice en gelée pour saturer la potasse. Une décoction de

cochenille mêlée à une dissolution de silicate de potasse, donne une encre rouge dont la couleur est longtemps protégée contre l'action du chlore et des acides.

Je ne fatiguerai par l'Académie par l'énumération des détails pratiques concernant ces applications, dont des spécimens ont déjà pu figurer à l'Exposition universelle des produits de l'industrie; j'aborderai dans une prochaine séance une dernière question qui touche plus directement aux réactions chimiques.

TROISIÈME PARTIE.

Fixation de la potasse dans la peinture siliceuse. —

L'application des peintures sur pierres calcaires, au moyen du silicate de potasse, permet d'expliquer comment, après quelque temps de séjour à l'air, les couleurs peuvent devenir entièrement insolubles dans l'eau. Le contact du carbonate de chaux avec le silicate de potasse, détermine toujours la décomposition de ce sel et sa transformation en silicate de chaux, qui retient la matière colorante et même de l'acide carbonique conformément aux présomptions récemment exprimées par M. Fuchs; mais lorsque les couleurs sont appliquées sur des corps qui ne réagissent pas sur le silicate soluble, tels que le bois, le fer, le verre, etc.; il devient nécessaire de chercher des conditions d'insolubilité dans la réaction même de la matière colorante sur ce silicate. Pour le bois, la difficulté peut être levée par l'application, avant de procéder à la peinture siliceuse, d'un enduit crayeux assez épais pour permettre le ponçage; la craie pouvant être appliquée à la colle ou fixée avec très-peu de silicate.

Alors même que les décompositions du sel alcalin sont déterminées par la matière colorante elle-même, il reste encore un inconvénient grave: c'est l'exsudation dans les temps humides du carbonate de potasse, jusqu'à l'expulsion complète de ce sel. Long-

temps j'ai tenté de remédier à ce vice capital des peintures siliceuses, souvent j'en ai conféré avec mes honorables collègues de l'Académie, les plus compétents en matière de vitrification, et je me suis aidé de leur avis. J'ai cherché dans diverses réactions chimiques un remède à cet inconvénient ; j'ai constaté qu'un lavage de ces peintures avec une dissolution faible de chlorhydrate d'ammoniaque permet de déterminer l'insolubilité absolue de la couleur, mais il reste du chlorure de potassium qui en altère l'éclat jusqu'après son expulsion par des lavages répétés ; force a été de recourir au petit nombre d'agents chimiques susceptibles de consolider la potasse, en formant avec elle des composés insolubles dans la couleur même, mais sans en effectuer l'élimination : l'acide perchlorique et l'acide hydrofluosilicique sont les agents chimiques qui devaient d'abord se présenter à l'esprit.

Au point de vue théorique, il n'y avait que l'embarras du choix, mais l'acide hydrofluosilicique était le seul agent sur lequel mon attention pouvait s'arrêter au point de vue de l'application industrielle. J'ai constaté si souvent, que par des lavages ménagés avec de l'acide hydrofluosilicique, on augmentait considérablement la fixité des couleurs et déterminait leur entière insolubilité, que je n'hésite plus aujourd'hui à signaler l'utilité de cet agent dans toute espèce de peinture siliceuse, mais surtout dans la peinture sur verre, pourvu qu'il soit employé en dissolution très-faible ; car, à l'état de concentration, il possède la propriété remarquable de dissoudre la plupart des oxydes, et ce ne sera pas sa propriété la moins précieuse pour l'industrie, lorsque cet acide sera livré au commerce à des prix modérés.

Les couleurs siliceuses sur verre ont une certaine demi-transparence qu'il importe de conserver, mais qui tend à diminuer graduellement par l'action de l'eau. Des vitraux peints au silicate ont été soumis à l'ébullition dans de l'eau sans que les couleurs se soient détachées ; ces couleurs étaient même avivées, vues par reflexion ; mais si, après cette amélioration apparente, on en examinait l'effet par transparence, on apercevait qu'elles étaient ternies, ce que

j'attribue à l'état d'opacité qu'elles avaient acquis, et qui résultait de la dissolution d'une partie de ciment siliceux, qui agit sur ces couleurs comme l'huile agit sur le papier. L'emploi bien ménagé de l'acide hydrofluosilicique permettra donc de donner aux peintures sur verre une entière insolubilité ; mais, de même que l'emploi du muriate d'ammoniaque, il diminue un peu leur transparence. On sera peut-être conduit à donner, à de longs intervalles aux peintures sur verre exposées à la pluie un léger vernis au silicate de potasse pur. Une longue expérience peut seule fixer sur ce point. Ce même vernis remplacera avec avantage les essences dans l'application de certaines couleurs par les procédés actuels de peinture sur verre et sur porcelaine ; il n'aura pas comme les essences l'inconvénient d'altérer certaines couleurs par la réduction des oxydes ou des sels colorants.

Fluosilicatisation des pierres. — Dans toutes les recherches dont j'ai eu l'honneur de présenter le résumé à l'Académie, après avoir écarté la soude dans la préparation des silicates pour éviter des efflorescences, je suis constamment resté sous l'impression d'une certaine inquiétude, relativement aux inconvénients que pouvait présenter, dans un avenir plus ou moins éloigné, la présence de la potasse ou du carbonate de potasse, non-seulement dans les couleurs siliceuses, mais encore dans les pierres silicatées. Cependant par la conservation des pierres silicatées depuis 1844, et dans lesquelles aucune formation nitrière n'a eu lieu, j'ai acquis personnellement une entière sécurité sur ce point. Comme toutefois cette inquiétude était partagée par beaucoup de chimistes, et qu'une grande responsabilité morale se trouvait engagée de ma part, depuis surtout que notre savant collègue l'illustre maréchal Vaillant, que l'on voit si noblement empressé à seconder tout progrès utile, a ordonné l'application de la silicatisation à divers grands établissements publics, et que sur la recommandation de S. Exc. M. le Ministre d'Etat, elle est employée à la consolidation des nouveaux travaux du Louvre, j'ai dirigé tous mes efforts vers la fixation ou l'élimination de la potasse.

Il ne me suffisait plus d'avoir organisé dans mes usines, la fabrication du silicate de potasse avec assez d'économie et sur une assez large échelle pour permettre bientôt à chaque architecte d'effectuer la silicatisation à un prix qui ne dépassera pas 1 franc par mètre carré de surface, j'ai voulu me mettre à l'abri de tout mécompte, et avoir réponse à toute objection, avec bien plus de résolution et de sollicitude, que s'il s'agissait d'assurer le succès d'une tentative industrielle.

Ce que j'ai fait pour fixer la potasse dans les peintures, je l'ai appliqué à la silicatisation des pierres calcaires, ce ne fût-il que pour le cas où l'on aurait fait emploi de silicate trop alcalin.

Après que le durcissement des calcaires tendres et poreux par leur transformation partielle en silicate de chaux a eu lieu, j'ai voulu assurer l'insolubilité de la potasse encore retenue par les pierres après leur lavage en les imprégnant d'une dissolution très-affaiblie d'abord, mais qui peut être graduellement augmentée en force, d'acide hydrofluosilicique, lequel pénètre dans la pierre, et forme avec la potasse un composé insoluble bien connu des chimistes.

J'ai donné le nom de *fluosilicatisation* à ces réactions successives destinées à garantir nos constructions des conséquences de l'injection superficielle d'une matière alcaline fixe, qui, si elle n'amène pas à la longue des germes de nitrification, à cause de la densité qu'acquiert la pierre et de son imperméabilité à l'air et aux émanations ammoniacales, tend du moins à donner aux murs des propriétés hygrométriques qui peuvent compromettre l'hygiène des habitations.

Ces résultats n'étaient pas plutôt acquis, que j'ai porté mon attention sur un autre ordre d'idées.

Si l'emploi de l'acide hydrofluosilicique peut être efficace pour fixer la potasse, cet acide ne peut-il pas intervenir directement pour produire la fluosilicatisation ?

L'acide hydrofluosilicique en contact avec la chaux est susceptible d'en dissoudre une certaine quantité sans précipitation immédiate de fluorure de calcium et sans séparation de silice ; mais arrivé

à un certain point de saturation , toute addition nouvelle de chaux décompose entièrement l'acide hydrofluosilicique , en déplaçant tous les principes constituants solidifiables , si bien qu'aucune trace de ces corps ne se trouve plus dans le liquide. J'ai constaté que lorsqu'on substitue le carbonate de chaux à la chaux vive , les mêmes résultats se produisent et que le silicium et le fluor , en pénétrant dans la pierre calcaire , en augmentent la dureté d'une manière un peu plus lente , il est vrai , qu'en faisant emploi du silicate de potasse seul. C'est la fluosilicatisation dans toute sa simplicité , par une réaction aussi facile à comprendre que facile à réaliser dans nos travaux de construction et de restauration , et qui certainement ne peut laisser aucune espèce d'inquiétude au point de vue de réactions subséquentes.

Pour déterminer dans cette application l'action un peu corrosive que produit le premier contact de l'acide avec les pierres calcaires , et écarter toute crainte d'altération des sculptures , je sature une partie de l'acidité par une addition de craie , en m'arrêtant au point où une précipitation commence. Il serait même imprudent de faire cette saturation longtemps avant l'emploi du liquide ; car ce dernier , ainsi saturé , laisse déposer peu à peu une partie des principes pétrifiants qu'il contient. L'action de l'acide hydrofluosilicique sur le plâtre a lieu presque instantanément et par le seul contact à froid , et la surface du plâtre se durcit sensiblement , mais si l'injection de l'acide est abondante , le plâtre se recouvre bientôt de mamelons rugueux , dus à la formation d'une certaine quantité de bisulfate de chaux , l'acide sulfurique ne pouvant être expulsé , comme l'est l'acide carbonique dans le traitement des calcaires.

Dans une dernière partie de ce travail , j'exposerai le détail de mes études concernant les meilleurs procédés de production des silicates de potasse et de soude , soit par la voie sèche , soit par la voie humide , et les éléments de la fabrication industrielle de l'acide hydrofluosilicique.

En ce qui concerne ce dernier produit , je n'aurai pas de peine à convaincre l'Académie qu'il peut devenir un agent industriel

dont l'utilité et les applications seront d'autant plus générales que les conditions de sa production seront rendues plus économiques.

Enfin je terminerai ces recherches par quelques considérations déduites de l'examen des divers composés chimiques, dont l'existence a été signalée dans l'exposition des applications industrielles que j'ai successivement décrites. J'examinerai le composé particulier de sulfate de chaux et d'oxydes métalliques divers qui pénètrent plus ou moins profondément dans la pierre par le contact à chaud du carbonate de chaux avec divers sulfates, et la généralisation de cette action à d'autres carbonates; en second lieu, je signalerai l'état où se trouvent la silice et la potasse ou la soude dans les pierres calcaires silicatisées et les composés colorés insolubles qui constituent la base des peintures siliceuses; enfin j'analyserai la réaction qui résulte du contact de l'acide hydrofluosilicique avec un excès de carbonate de chaux et qui amène directement un durcissement considérable des pierres calcaires.

RÉSUMÉ THÉORIQUE

SUR

L'INTERVENTION DES SILICATES ALCALINS DANS LA PRODUCTION ARTIFICIELLE DES CHAUX HYDRAULIQUES, DES CIMENTS ET DES CALCAIRES SILICEUX,

SUIVI DE

QUELQUES CONSIDÉRATIONS GÉOLOGIQUES SUR LES FORMATIONS
PAR VOIE HUMIDE EN GÉNÉRAL.

1855.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XLI, 980-1029.

Chaux hydraulique artificielle. — Lorsqu'on met en contact de la chaux grasse délayée dans de l'eau, avec une dissolution de silicate de potasse ou de soude, la potasse ou la soude sont éliminées, et l'acide silicique, en se combinant à la chaux, se substitue à une partie de l'eau qui l'impreignait et qui formait avec elle une pâte susceptible de se délayer indéfiniment dans ce liquide. Cette combinaison donne à la chaux la nature d'une matière plastique, laquelle, surtout si elle a subi l'action de la chaleur, ne blanchit plus l'eau qui la baigne. Toutes les molécules de chaux sont reliées entre elles par le ciment siliceux. Lorsque cette chaux, ainsi convertie en un silicate basique, se trouve dans les construc-

tions mises en contact avec l'air, elle absorbe de l'acide carbonique et elle se transforme peu à peu en siliciocarbonate de chaux.

Si au silicate de potasse on substitue de l'aluminate de potasse ou de soude, des phénomènes analogues se produisent.

Silicatisation des enduits au mortier de chaux grasse.

— Lorsque l'on arrose les murailles avec des dissolutions de silicate de potasse ou de soude, une réaction immédiate se produit par la transformation en silicate de chaux, de la chaux hydratée qui fait partie des enduits, si anciens qu'ils puissent être. Une partie de la potasse ou de la soude est éliminée. Le silicate, qui dans sa formation même se trouve intimement lié avec du carbonate de chaux, constitue ainsi un composé analogue à celui que donne l'exposition à l'air du mortier hydraulique, obtenu artificiellement par voie humide. Si le silicate alcalin est en excès, la réaction continue avec le carbonate lui-même, en vertu de la propriété que nous allons analyser.

Silicatisation des calcaires poreux. — Le carbonate de chaux naturel en contact avec le silicate de potasse ou de soude, se comporte en partie comme la chaux caustique. Il élimine par son seul contact avec le silicate alcalin la potasse ou la soude, et l'acide silicique forme avec le carbonate de chaux, le même siliciocarbonate dont nous avons précédemment signalé la formation dans le durcissement des chaux hydrauliques et des plâtrages à la chaux grasse. C'est toujours du siliciocarbonate de chaux qui prend naissance.

Ce qui vient à l'appui de l'explication que je donne des phénomènes qui s'accomplissent dans ces transformations, c'est que dans toutes ces circonstances, même la dernière, il y a élimination de potasse ou de soude à l'état caustique, et que la craie, par son ébullition avec des silicates alcalins solubles, peut enlever à ces silicates jusqu'à la dernière trace de silice, tout en retenant l'acide carbonique qui entre dans sa composition.

Il faut donc le reconnaître, les carbonates calcaires exercent

une action basique en présence de l'acide silicique, qui n'est retenu par la potasse ou la soude, que par une affinité des plus faibles.

On voit quel enchatnement intime il existe entre ces phénomènes qui tendent tous au même résultat, savoir la formation d'un silicio-carbonate de chaux hydraté, susceptible de perdre successivement son eau d'hydratation, et d'acquérir la dureté caractéristique des ciments hydrauliques.

Silicatisation du plâtre. — L'action des silicates solubles sur le plâtre diffère essentiellement de celle qu'exercent les silicates sur les calcaires : les phénomènes ne sont pas les mêmes, et l'on doit ajouter que les résultats, au point de vue de l'application pratique, sont plus incertains et par conséquent plus difficiles à obtenir.

Les silicates alcalins en contact avec le sulfate de chaux, donnent lieu à une double décomposition : à côté du silicate de chaux il se forme du sulfate de potasse ou de soude.

Or on sait que ce dernier sel, par sa cristallisation, tend à détruire les calcaires poreux ; on s'en sert même pour éprouver les pierres gélives. Dans le durcissement du plâtre, la première précaution est donc d'employer exclusivement le silicate de potasse. Mais là n'est pas le plus grand inconvénient : l'action des silicates alcalins sur la pierre calcaire poreuse, est une action successive et lente qui est extrêmement favorable à la consolidation des molécules siliceuses, tandis que celle qu'exercent ces sels sur le plâtre est rapide, en quelque sorte instantanée ; de là résulte un gonflement des plus considérables qui donne au plâtre une grande porosité, lorsqu'on gâche ce corps avec la dissolution siliceuse, et qui amène en peu de temps des déplacements d'écailles, lorsqu'on opère sur du plâtre moulé ou mis en œuvre dans nos constructions.

Aussi, dans toutes les circonstances où j'ai parlé de l'application des silicates solubles à ce durcissement du plâtre, j'ai toujours insisté sur la nécessité de l'emploi de dissolutions beaucoup

plus faibles que celles applicables au durcissement des pierres calcaires.

Au point de vue du durcissement du plâtre, il est à regretter que la silicatisation par l'acide hydrofluosilicique présente également le grand inconvénient de laisser dans la masse de l'acide sulfurique susceptible d'en altérer la solidité.

Silicatisation des peintures à fresque. — Lorsqu'on applique mes moyens de silicatisation aux travaux de peinture à fresque, les phénomènes qui s'accomplissent sont exactement les mêmes, que ceux signalés par la silicatisation des mortiers à chaux grasse. On sait que dans cette peinture les couleurs broyées à l'eau sont appliquées sur un enduit de chaux grasse et de sable, pendant qu'il n'est encore que raffermi, et que les couleurs se trouvent ainsi fixées par le carbonate de chaux lui-même dont des pellicules cristallisées viennent envelopper les couleurs, et leur donner un aspect mat et vaporeux, qui donne une grande valeur artistique à ce genre de peinture.

Lorsqu'on arrose avec des pompes les surface de murailles recouvertes de peintures, les parties superficielles du mastic de chaux grasse prennent la composition et les propriétés des ciments hydrauliques et en acquièrent la dureté.

Peinture siliceuse au pinceau. — Dans cette peinture avec des couleurs broyées au silicate, les carbonates et les oxydes qui font partie des couleurs, forment lentement des combinaisons intimes avec l'acide silicique, et la potasse ou la soude est déplacée. Si la couleur est une matière inerte non susceptible de combinaison chimique, il se produit, par la seule action de l'acide carbonique de l'air, une pâte siliceuse qui constitue un ciment extrêmement adhérent, et qui acquiert en peu de temps, par l'élimination des alcalis, une entière insolubilité.

Lorsque ces peintures s'appliquent sur des murailles en plâtrage à la chaux, ou en pierre calcaire, l'adhésion devient plus intime, le

silicate alcalin agissant à la fois sur la matière colorante et sur le carbonate de chaux de la muraille.

Dans ce dernier cas il devient essentiel, pour éviter l'appauvrissement trop prompt de la couleur de son ciment siliceux, d'arroser les murs, au préalable de l'application des couleurs, avec une faible dissolution de silicate alcalin.

De même que pour le plâtre, il est des couleurs qui sont trop vivement et trop profondément modifiées dans leur nature par leur contact avec les silicates alcalins; c'est ainsi que la céruse, le chromate de plomb et quelques autres sels qui se transforment en un silicate gélatineux, doivent être écartés avec le même soin que ceux qui sont altérés par la réaction alcaline des silicates.

Impression siliceuse. — Lorsque les silicates sont bien saturés de silice, le papier sur lequel l'impression a lieu ne s'altère nullement, mais on est cependant en droit de se demander si aucune réaction n'aura lieu avec le temps.

Quand à l'impression sur étoffes, après quelques temps d'exposition à l'air, la silice est fixée et le lavage enlève la potasse ou la soude.

Les parties de silicate qui auraient conservé de la solubilité peuvent être fixées par un léger savonnage ou même par un bain de sel marin, ce corps étant susceptible de former avec les silicates alcalins un composé peu soluble dans l'eau.

Injection siliceuse. — En étendant l'application des silicates solubles, comme je l'ai fait dès 1841, à l'injection artificielle de toutes les pierres poreuses et en général des matières organiques et inorganiques, il n'y avait plus à attribuer le durcissement de ces corps à d'autres réactions qu'à la décomposition des silicates par l'action lente de l'acide carbonique de l'air et à la contraction graduelle de la silice; c'est ce que j'ai fait dès lors, et cela m'a suggéré quelques considérations sur la formation des pâtes siliceuses ou alumineuses naturelles et en général sur les espèces minérales formées par la voie humide.

« *Considérations géologiques.* — Je disais en 1841 : En ré-
» fléchissant à cette admirable réaction (celle qui amène le durcis-
» sement des pierres calcaires par la silice), n'est-on pas conduit
» naturellement à attribuer non-seulement toutes les infiltrations et
» les cristallisations de silice dans les roches calcaires, mais encore
» la formation d'une infinité de pâtes siliceuses et alumineuses
» naturelles, à des réactions analogues? n'est-on pas conduit à
» admettre que le silex pyromaque, les agates, les bois pétrifiés et
» autres infiltrations siliceuses n'ont pas eu d'autre origine? qu'ils
» doivent leur formation à la décomposition lente du silicate alcalin
» par l'acide carbonique? C'est là une question qui est appelée à
» jeter une vive lumière sur l'histoire naturelle du globe, et qui
» paraît presque amenée à un état de démonstration par la présence
» de la potasse, que j'ai trouvée en petite quantité dans différentes
» pierres siliceuses, telles que le silex pyromaque, l'opale de
» Castellamonte, etc., etc. » (*Comptes rendus des séances de
l'Académie des Sciences*, séance du 10 mai 1841.)

Mes appréciations sur l'intervention de la potasse dans la formation des espèces minérales, ne se sont pas arrêtées à la silice et à l'alumine; la présence de la potasse constatée dans le peroxyde de manganèse cristallisé, dans le fer oligiste, le sulfure d'antimoine, le sulfure de molybdène, etc., m'ont permis d'énoncer la possibilité d'expliquer la formation de plusieurs de ces corps par la voie humide, notamment celle des oxydes solubles dans un excès de potasse. A l'appui de ces opinions, je pouvais citer la formation, par le seul contact de l'acide carbonique de l'air et par une contraction lente, de masses de silice assez dures pour rayer le verre, de pâtes alumineuses translucides, d'oxyde d'étain hydraté avec un aspect vitreux, etc.

Tel était l'état de la question en 1841. Depuis, je me suis livré à des investigations, en vue de confirmer mes premières appréciations.

En ce qui concerne la formation des pâtes siliceuses, je dois à l'obligeance de M. Pottier, commandant du brick *l'Agile*, qui a été longtemps en stationnement dans les parages de l'Islande, de

m'avoir rapporté des dépôts siliceux divers, provenant des eaux du Geysir. Je remarquai dans ces échantillons des couches de quartz hydraté, résinite ou opale qui visiblement procède d'une contraction lente des molécules siliceuses exposées au contact de l'air, et d'autres couches de quartz terreux ou de silice opaque et poreuse, dont la formation s'expliquerait peut-être par la diversité des conditions dans lesquelles la contraction de la silice a eu lieu : la pâte siliceuse donnant tantôt par un retrait graduel et lent du quartz hydraté transparent ou translucide, dont les ondulations suivent les contours des roches sur lesquelles la silice a été déposée, tantôt des couches poreuses dues à une dessiccation trop rapide. Un observateur attentif ne pourrait-il pas reconnaître dans cette succession de couches, les effets des diverses saisons de l'année ?

J'ai appliqué mon attention à varier le phénomène de la précipitation de la silice par des actions graduelles, comme celle qui est produite dans la nature par l'acide carbonique de l'air.

Voici une première expérience que j'ai tentée avec un plein succès :

Au fond de plusieurs vases de verre, j'ai introduit une dissolution concentrée de silicate de potasse ; puis, avec une grande précaution, en évitant tout mélange des liquides, j'ai versé par-dessus séparément des acides nitrique, chlorhydrique et acétique concentrés, mais d'une densité cependant plus faible que celle de la dissolution de silicate de potasse, de manière à les faire rester au-dessus de la dissolution siliceuse.

Les résultats suivants ont été observés : immédiatement il s'est formé au contact une couche siliceuse opaque, séparant exactement les deux liquides ; successivement cette couche s'est épaissie du côté du silicate de potasse par l'addition à la pellicule séparative, de couches de silice transparente ou translucide, et en huit jours j'ai ainsi obtenu des couches siliceuses dures et compactes, présentant plus d'un centimètre d'épaisseur. Pendant ce temps, les acides se saturaient de proche en proche de potasse. En opérant sur des couches de silicate de potasse de 5 centimètres d'épaisseur, j'ai,

en moins d'un mois, transformé le tout en silice demi-transparente et dure, la potasse ayant pénétré à travers la couche de silice condensée, tout aussi longtemps que la pellicule supérieure, qui a servi de point de départ à cette espèce de végétation siliceuse, était en présence d'acide libre.

En signalant ce fait, mon but n'est pas d'entrer ici dans une discussion théorique sur le mode d'action qui intervient, de prononcer s'il s'agit seulement d'un phénomène osmotique, activé par les affinités chimiques, ou si les causes diverses de ces réactions sont dues aux différences de densité des liquides, densité modifiée par les réactions elles-mêmes; je dirai seulement que, dans aucun cas, on ne pourra tirer argument dans cette circonstance de la nature hétérogène de la membrane osmotique qui a servi au début du phénomène.

La silice ainsi condensée artificiellement, présente l'aspect chatoyant de l'opale; sa conservation dans un air non entièrement desséché, nous donnera sans doute le moyen d'obtenir cette pierre avec toutes ses propriétés caractéristiques.

Cette première expérience a bientôt été suivie de diverses autres. On a fait emploi d'acide sulfurique concentré, qui, à raison de sa densité, a occupé le fond du verre; par-dessus on a versé avec précaution de la dissolution de silicate de potasse. Le phénomène de la décomposition graduelle s'est encore produit; la pellicule formée s'est épaissie de plus en plus du côté de la dissolution siliceuse, et la saturation de l'acide sulfurique par la potasse s'est manifestée par le dépôt graduel, au fond du verre, de cristaux de sulfate de potasse.

D'autres liquides réagissants ont encore été employés. Au-dessus du silicate de potasse on a versé une couche de dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque. La silice s'est de même séparée, et la potasse a pénétré à travers la couche siliceuse pour se substituer peu à peu à l'ammoniaque qui s'est échappée en partie dans l'air.

Là encore les affinités chimiques ont été assez énergiques pour

déterminer promptement la formation d'une couche de silice épaisse et dure.

Le phénomène se produit bien plus lentement lorsqu'on s'adresse à des réactions moins énergiques. Ainsi, après avoir constaté que le chlorure de sodium peut former avec les silicates alcalins un composé peu soluble, j'ai versé de la dissolution de sel marin sur une couche de silicate de potasse, et j'ai reconnu que la membrane blanche formée au point de contact ne s'épaississait que très-lentement, l'action devant s'arrêter sans doute en peu de temps. Ajoutons cependant qu'une couche d'alcool, superposée au silicate de potasse, soustrait peu à peu à ce dernier de l'alcali, et détermine la solidification successive de la silice ou d'un silicate acide.

Je crois que ces faits, d'un intérêt général au point de vue physicochimique, donnent la clef de la formation des pâtes siliceuses naturelles, dans des circonstances où la condensation de la silice est due à d'autres corps qu'à l'acide carbonique.

Étendant mes appréciations à la formation générale des espèces minérales par la voie humide, j'ai reproduit les phénomènes dont je viens de parler, en modifiant de cent manières les agents et les moyens d'action.

Dès qu'il a été constaté que les affinités chimiques peuvent si facilement s'exercer à travers des pellicules formées des principes de l'un des corps réagissants, j'ai superposé un grand nombre de dissolutions de densité différente, dont le mélange devait donner lieu à un précipité. J'ai été ainsi à même d'observer une foule de phénomènes analogues à ceux que je viens de décrire, mais ayant un caractère beaucoup plus général.

Dans ces expériences, j'ai de même opéré par le contact immédiat des liquides, et lorsque la pellicule, formée au contact, tendait à se précipiter au fond du liquide le plus dense, je l'ai retenue mécaniquement avec un tissu de fil de platine ou tout autre obstacle non altérable.

J'ai été plus loin : supprimant la pellicule naturelle, j'ai inter-

posé entre les liquides réagissants des corps poreux, de la poterie déglorifiée par exemple, et je suis arrivé aux mêmes résultats avec un grand nombre de matières précipitables, et, par ce mode de réaction lente, j'ai souvent obtenu de magnifiques cristallisations.

En plaçant, par exemple, un vase poreux, rempli de dissolution d'acétate de plomb, dans un bain d'acide chlorhydrique, les liquides étant de niveau des deux côtés de la paroi poreuse, en moins d'un jour la dissolution d'acétate de plomb a diminué de hauteur d'un centimètre environ, et le vase qui la contenait s'est rempli de magnifiques aiguilles de chlorure de plomb; l'acide acétique de l'acétate s'est retrouvé mélangé à l'acide chlorhydrique, et après la séparation de tout le plomb, de l'acide chlorhydrique a pénétré dans le vase tapissé de cristaux. En opérant avec du nitrate d'argent ou du nitrate de protoxyde de mercure et de l'acide chlorhydrique, les chlorures d'argent et de mercure se sont déposés graduellement; mais dans les conditions où l'expérience a eu lieu, l'action a été sans nul doute trop rapide, car le chlorure n'a pas pu affecter l'état cristallisé.

Un nouvel essai a eu lieu avec du nitrate de protoxyde de mercure et de l'acide chlorhydrique, en opérant sur de plus grandes masses, et le chlorure a très-bien cristallisé. Par des réactions analogues, j'ai préparé du phosphate de chaux ayant une apparence cristalline, du sulfate de chaux, du carbonate de zinc, du ferrocyanure de cuivre, etc., etc. Les matières cristallines ou amorphes se produisent, tantôt dans la dissolution du sel métallique, tantôt dans la dissolution du corps réagissant. Souvent des changements très-considérables dans le niveau des liquides se sont produits.

L'acétate de plomb et le nitrate de baryte, séparés par des parois poreuses d'un bain d'acide sulfurique, donnent lieu à un dépôt graduel de sulfate de plomb et de sulfate de baryte denses et adhérents contre les parois des vases; la nature cristalline du dernier sel surtout n'est pas douteuse; avec l'acétate de plomb et le carbonate de potasse, j'ai obtenu le carbonate de plomb mamelonné et adhérent aux parois du vase poreux. Pour donner la

mesure de la variété des réactions qu'on peut produire ainsi, j'ajouterai que du chlorure d'or, renfermé dans un vase poreux, plongé dans un bain de dissolution de sulfate de protoxyde de fer, ou d'hyposulfite de soude, ou enfin d'acide oxalique, donne lieu, en peu de jours, à la précipitation contre les parois des vases, d'une couche plus ou moins épaisse de paillettes d'or d'un aspect cristallin.

Dans plusieurs des réactions tentées, je suis arrivé à de bons résultats en renversant un ballon à col étroit entièrement plein d'une des dissolutions réagissantes, dans un vase contenant l'autre dissolution, de manière à éviter toute rentrée à l'air. Aussitôt le contact, le col du ballon se remplit du précipité dû au mélange partiel des deux dissolutions, puis un échange lent s'établit entre les deux liquides à travers la masse insoluble. Ainsi, avec l'acétate de plomb renfermé dans le ballon et l'acide muriatique contenu dans le vase inférieur, on obtient en très-peu de temps de magnifiques cristallisations de chlorure de plomb. Pour éviter la formation trop abondante du chlorure de plomb amorphe, on peut retarder le contact au moyen d'un fragment de terre poreuse, d'un tampon d'amiante, d'un bouchon joignant mal ou d'un petit fragment d'éponge; mais il est convenable de ne pas trop contrarier la possibilité du contact. Un disque mince et poreux en liège, fixé au point séparatif des deux liquides réagissants, m'a donné souvent les meilleurs résultats.

Dans cette superposition des liquides, les réactions paraissent s'établir peu à peu et graduellement dans toute la hauteur des colonnes, la réaction se propageant à travers les dissolutions. Sans nul doute des changements locaux de densité ou de température dus aux réactions elles-mêmes, interviennent pour produire ces effets. Souvent le volume de la masse liquide augmente; quelquefois une espèce d'arborisation au milieu des liquides prélude à la cristallisation.

J'ai versé de l'essence aérée de térébenthine sur une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, sans interposition d'aucun corps; peu à peu, au point de contact, du sulfate basique de sesquioxyde

de fer, s'est formé ; la réaction a bientôt gagné toute la hauteur du liquide ferrugineux, et la colonne supérieure d'essence a pris une couleur rougeâtre par la dissolution d'une quantité notable de sesquioxidoxyde de fer, dont une partie se précipite par l'ébullition, et qu'on serait tenté de considérer comme se rapprochant de l'acide ferrique. Une action graduelle a aussi lieu par le contact de l'essence aérée de térébenthine avec une dissolution d'acide sulfureux. De l'acide sulfurique se produit dans ce cas. J'ai même obtenu la transformation partielle de l'ammoniaque en acide nitrique, en faisant séjourner une couche d'essence aérée sur une dissolution d'ammoniaque dans l'eau.

La réaction des acides oxalique et tartrique sur le chlorure de calcium et l'acétate de chaux m'a donné de l'acétate et du tartrate de chaux cristallisés. Je pourrais citer beaucoup d'autres réactions produites avec succès, mais cela m'écarterait trop de l'objet principal de ce travail, qui devait d'abord s'appliquer exclusivement au rôle que joue la silice dans mes procédés de silicatisation.

Lorsque mes recherches nouvelles dont plusieurs exigent beaucoup de temps, seront complétées, j'en ferai l'objet d'une communication spéciale, me bornant aujourd'hui à cet exposé sommaire de quelques faits qui font suffisamment pressentir tout ce que la géologie et même la physiologie, peuvent trouver de lumières nouvelles dans la voie d'expérimentation où je suis entré.

En variant les températures, la densité des liquides, la pression, la nature des corps poreux, etc., j'ai l'espoir que la plupart des matières minérales cristallisées pourront être reproduites artificiellement, et que des faits nouveaux permettront bientôt de se rendre compte, d'une manière plus satisfaisante que cela n'a été possible jusqu'à ce jour, d'une partie des transformations qui s'accomplissent dans les organes des végétaux et des animaux.

TROISIÈME MÉMOIRE

SUR

LES CHAUX HYDRAULIQUES ET LA FORMATION DES ROCHES PAR LA VOIE HUMIDE.

1857.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, XLV, 788-787 et XLVI, 920.

L'étude des phénomènes lents et successifs auxquels m'a conduit l'examen des efflorescences nitrières et des causes qui concourent à donner à la chaux le caractère essentiel des chaux hydrauliques, m'a naturellement amené à m'occuper de la formation des roches par voie humide. Cette question, que j'étudie depuis bientôt vingt ans, a déjà été de ma part l'objet de diverses communications que l'Académie a bien voulu accueillir avec bienveillance. Il m'a paru important, non-seulement d'expliquer la formation des dépôts de diverses matières minérales naturelles, mais encore les transformations ou métamorphoses dont ces matières sont susceptibles spontanément. L'Académie voudra bien me permettre de lui présenter aujourd'hui quelques nouveaux développements sur ces points importants de l'histoire du globe.

Infiltrations siliceuses et concrétions calcaires. — Il n'est pas de minéralogiste qui n'ait été frappé des conditions particulières où se rencontrent souvent les infiltrations siliceuses, qui n'ait constaté, que ces pétrifications se sont substituées aux matières ani-

males, ainsi que nous les trouvons dans les coquilles. Souvent, la silice prend la forme du bois ou des autres matières organiques dont elle occupe la place et qui ont disparu par la suite des temps. J'ai essayé, à cet égard, une explication qui, si elle n'est pas suffisante pour toutes les circonstances, tend du moins à faire sortir cette question de l'obscurité où elle est plongée. En examinant l'intervention de la potasse ou de la soude dans les transformations ou épigénies diverses, j'ai signalé en particulier le rôle que ces alcalis peuvent jouer comme moyen de transport, rôle analogue à celui que joue le deutoxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique, et bientôt je suis resté convaincu que d'autres corps, quoiqu'en minime quantité, sont susceptibles de provoquer de la même manière, des réactions ou décompositions successives.

En ce qui concerne les concrétions siliceuses qui ont pénétré dans les coquilles des mollusques en empruntant la silice à du silicate alcalin, on peut admettre que la décomposition lente de ce silicate a eu lieu, soit par le carbonate d'ammoniaque, soit par l'acide carbonique qui résulte de la décomposition des matières organiques. Le carbonate d'ammoniaque, en effet, peut jouer le rôle d'un agent continu de précipitation de la silice. Produit à l'état de carbonate par la décomposition de la matière animale, il précipite la silice du silicate alcalin et se sépare à l'état d'ammoniaque caustique, laquelle reprenant à l'air ou à l'eau d'infiltration, de l'acide carbonique, agit sur une nouvelle molécule de silicate, pour continuer ainsi indéfiniment son action sur les silicates alcalins.

Si la formation des infiltrations siliceuses dans les coquilles présente un haut intérêt pour les géologues, celle des concrétions calcaires qui forment la coquille elle-même, a attiré depuis longtemps l'attention des naturalistes, sans qu'à ma connaissance ils soient parvenus à présenter une indication satisfaisante sur l'origine de ces singulières sécrétions.

Voici comment j'ai essayé d'expliquer la formation mystérieuse des coquilles. J'ai examiné souvent les mollusques qui les habitent, et leur contact avec du papier de tournesol rougi a toujours donné

lieu à une réaction alcaline, ce qui peut faire admettre que ces animaux secrètent constamment un peu de carbonate d'ammoniaque. Si cette propriété était confirmée par un nombre suffisant d'observations, la présence constante de ce sel ammoniacal, pourrait expliquer comment ces animaux peuvent puiser dans l'eau de la mer le carbonate de chaux qui leur est nécessaire pour construire leurs coquilles. Le carbonate d'ammoniaque, en effet, en puisant dans l'eau de mer, pour passer à l'état de sesquicarbonate, l'acide carbonique à la faveur duquel cette eau contient du carbonate de chaux, expliquerait le dépôt graduel de ce carbonate, qui forme la substance essentielle des coquilles.

Il en serait de même de la formation des perles, des polypiers, etc.

Déjà en 1841, après avoir signalé le rôle de la potasse dans la formation des pâtes minérales, solubles dans cet alcali, j'ai ajouté :

« Si, d'un autre côté, nous supposons l'intervention de l'alcali
» combiné à de l'acide carbonique, à l'état de bicarbonate, ou
» l'acide carbonique libre comme dissolvant, nous nous rendrons
» facilement compte de la formation des calcaires compactes par
» l'infiltration dans les craies de dissolutions de carbonates de chaux ;
» enfin, si au lieu de carbonate de chaux nous admettons que de
» la même manière le carbonate de magnésie pénètre dans la craie.
« nous arriverons à la formation de certaines dolmenies. »

J'assignais donc, dans ces dernières réactions, à l'acide carbonique, un rôle analogue à celui de la potasse dans la formation des silicates susceptibles d'hydratation, lesquels, dans mon opinion, donnent leur caractère essentiel aux chaux et ciments hydrauliques. Or, lorsque j'ai voulu expliquer l'influence de petites quantités de potasse pour transformer, lors de la calcination en silicate de chaux, toute la quantité de silice contenue dans les calcaires, j'ai dû admettre que dès qu'un molécule de silicate alcalin a le contact de la chaux, il se forme du silicate de chaux, et que la potasse rendue libre agit sur une nouvelle molécule de silice, pour continuer

ainsi la transformation de la totalité de la silice en un corps hydratée.

Si c'est l'acide carbonique qui intervient, cet acide, après avoir dissous le carbonate de chaux, le dépose à l'état cristallin, et, redevenu libre, agit sur une nouvelle quantité de carbonate ; ainsi s'expliqueraient ces amas considérables de carbonate de chaux cristallisé qui forment les marbres.

J'ai aussi attribué à une action analogue l'influence d'une petite quantité de carbonate de potasse ou de soude, empêchant la formation des incrustations calcaires dans les chaudières à vapeur. De cette façon, j'ai pu expliquer l'efficacité d'un procédé que j'ai donné à l'industrie et qui est aujourd'hui très-répandu. Ce procédé consiste à introduire dans les chaudières 400 grammes de carbonate de soude par cheval-vapeur. Cette quantité de sel alcalin suffit pour transformer brusquement en un précipité amorphe, pendant plus d'un mois, le carbonate de chaux dissous dans l'eau d'alimentation de ces générateurs, lequel, dans les circonstances ordinaires, par un dépôt graduel, tend à affecter des formes cristallines.

J'admets que le carbonate de soude enlève à l'eau, dès qu'elle entre dans le générateur, l'acide carbonique qui sert de dissolvant au carbonate de chaux qu'elle renferme, et que le carbonate alcalin, passé ainsi à l'état de bicarbonate, est ramené par l'ébullition à l'état de sesquicarbonate, lequel agit de nouveau de la même manière que le carbonate neutre.

Ainsi, quant aux pâtes calcaires, l'acide carbonique des eaux leur a servi le plus souvent de moyen de transport et d'agglutination ; cet acide, en abandonnant graduellement les calcaires à l'état solide, les a placés dans des conditions plus ou moins favorables à la cristallisation, en donnant, depuis le calcaire coquillier et celui que nous produisons artificiellement dans les générateurs à vapeur, et qui se compose de couches parallèles de cristallisation fibreuse, se rapprochant de l'arragonite fibreuse, jusqu'au spath d'Islande, à formes géométriques si régulières.

Épigénies. — Le rôle assigné dans mes précédents travaux au silicate de potasse rend compte d'un grand nombre de phénomènes métamorphiques ; tantôt, c'est la silice qui a pris l'empreinte extérieure de sels calcaires qui ont disparu, tantôt la silice s'est elle-même substituée à la chaux, à la magnésie, etc. Je suis d'ailleurs convaincu que l'acide carbonique de l'air n'est pas la seule cause de la précipitation de la silice ; le sel marin, les sels ammoniacaux précipitent également la silice de ses dissolutions dans la potasse. D'autres affinités peuvent également intervenir par voie de double décomposition et amener la formation de silicates variés, sans que la potasse soit intervenue autrement que comme dissolvant et comme moyen de transport.

Si l'action de la potasse ou de la soude donne l'explication de beaucoup d'épigénies, il est d'autres agents dont l'intervention a dû être fréquente. J'ai fait voir : 1^o Qu'un courant d'acide sulfhydrique transforme sans changement dans la forme cristalline, les carbonates formiates, etc., de plomb en sulfure de plomb, avec un certain dégagement de chaleur dû à la combustion de l'hydrogène de l'acide ;

2^o Que le gaz ammoniac à chaud, ramène le peroxyde de manganèse à l'état de protoxyde, sans altération de sa forme cristalline :

3^o Que l'hydrogène à l'état naissant réduit certains sels métalliques et nous présente les métaux affectant des formes cristallines variées ; que, par exemple, lorsqu'on place une masse de cristaux de carbonate de plomb dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique et qu'on met en contact avec ces cristaux plongés dans le liquide acide, des fragments de zinc, la réduction du carbonate de plomb gagne de proche en proche, tant qu'il existe un point de contact entre lui, le zinc et l'acide. Par le même procédé on obtient, avec l'oxydure de cuivre cristallisé, des cristaux octaédriques de cuivre métallique.

Que l'on ne perde pas de vue que ces conditions de désoxydation existent dans la nature, partout où des matières organiques se détrui-

sent lentement : souvent l'hydrogène naissant entraîne du soufre, et c'est ainsi qu'on peut se rendre compte de la formation des sulfures de fer dans les terrains marécageux, voire même, ainsi que nous l'expliquerons plus tard, des cristallisations de pyrites dans des terrains de très-récente formation.

Je pourrais multiplier les exemples de ces sortes de phénomènes, mais je craindrais de donner à ce travail trop d'étendue. Les géologues d'ailleurs pour tous les phénomènes locaux qu'ils seront à même d'étudier, compléteront mes observations. Dans une lettre que m'a adressée récemment M. Sterry-Hunt, de Montréal, pour appuyer mes idées théoriques sur l'intervention des alcalis en quantité limitée dans les métamorphoses, ce géologue cherche à expliquer la formation de divers minéraux, tels que la serpentine, le talc, le péridot, le diallage et le pyroxène.

Pour compléter cet exposé en ce qui concerne les épigénies et les métamorphoses, il me suffira de rappeler à l'Académie un travail que j'ai eu l'honneur de lui présenter dans sa séance du 25 février 1856 et qui a pour titre : *Note sur la production artificielle et par voie humide du chlorure d'argent corné et sur diverses épigénies par réduction d'oxydes ou sels naturels.*

Dans ce travail, indépendamment des phénomènes métamorphiques ; j'avais pour but de démontrer que toutes les fois qu'on produit avec une grande lenteur les décompositions chimiques, les résultats de ces décompositions, qui dans les conditions ordinaires s'obtiennent à l'état de précipités ou masses amorphes, peuvent s'obtenir cristallisés. Pour arriver à ces résultats, j'ai interposé entre les dissolutions de corps susceptibles de réagir les uns sur les autres des corps poreux faisant office de membrane osmotique.

Ce travail devait naturellement me conduire à apprécier d'une manière toute spéciale les conditions dans lesquelles s'effectuent les modifications de formes, que peuvent subir les corps déplacés par les réactions qui se produisent dans le sol ou à sa surface. La

seconde partie de ce travail comprendra des développements à ce sujet.

Eau de carrière. — Il est un phénomène dont je me suis plus particulièrement préoccupé. C'est que la plupart des matières minérales lorsqu'elles sont récemment extraites de la terre, ne présentent pas à beaucoup près la dureté qu'elles prennent ensuite successivement à l'air. On a donné le nom d'*eau de carrière* à l'eau restée interposée entre les molécules et dont la perte graduelle sert d'explication au phénomène du durcissement à l'air, des matériaux qui servent à nos constructions.

Le peu de dureté des pierres récemment extraites, qui se manifeste à un haut degré dans certaines pierres siliceuses, la meulière par exemple, est une propriété commune à tous les calcaires. Ainsi, pour certains marbres, les feuilles sciées provenant des blocs récemment extraits subissent des fléchissements, si, étant posées de champ, elles ne sont pas maintenues dans une position verticale, si par exemple elles sont appuyées contre un mur dans une position fortement inclinée. Toutes les matières minérales formées par la voie humide, présentent à divers degrés les mêmes propriétés; ainsi les calamines n'acquièrent leur grande dureté que par leur exposition à l'air.

Il est difficile d'admettre que, dans le durcissement des pierres, l'eau qui s'échappe graduellement, soit exclusivement de l'eau d'hydratation, car j'ai remarqué que le phénomène du durcissement graduel des roches à l'air, appartient aussi aux corps qui ne sont pas susceptibles de se constituer à l'état d'hydrates, tel est par exemple le sulfate de baryte.

Souvent ce sulfate se rencontre dans les carrières à l'état d'une pâte formée de cristaux microscopiques, et ces pâtes restent molles tout aussi longtemps que les molécules cristallines sont trop séparées; elles se délayent même dans une plus grande quantité d'eau par la seule agitation. Lorsqu'elles sont exposées à l'air assez humide pour qu'il n'enlève l'eau interposée que très-lentement, elles acquièrent une dureté considérable et telle, que je suis porté

à croire que les molécules cristallines ont conservé une tendance à se rapprocher dans un ordre symétrique qui donne à la masse un état cristallin plus complet, phénomène qui ne s'accomplit pas si la dessiccation est trop précipitée et si les molécules cristallines, au fur et à mesure qu'elles se rapprochent par l'évaporation de l'eau interposée, n'ont pas le temps de se mouvoir.

J'ai essayé d'appuyer cette opinion par quelques expériences.

J'ai placé des pâtes cristallines et molles de sulfate de baryte dans de l'eau et dans de l'alcool, dans de l'air sec et de l'air humide, et voici ce que j'ai observé : dans l'eau la masse est restée molle, dans l'alcool elle s'est considérablement raffermie et a acquis une dureté égale au moins à celle qu'elle a prise dans l'air maintenu dans les meilleures conditions pour opérer le durcissement, c'est-à-dire dans de l'air légèrement humide. A l'air sec, la pâte cristalline n'a pas pris de consistance. En hâtant la dessiccation par l'action d'une douce chaleur, toute la masse s'est désagrégée. J'ai eu recours dans ces expériences à l'alcool, parce que ce corps m'avait admirablement servi pour déplacer lentement la silice du silicate de potasse et l'obtenir fort dure. Ainsi le phénomène du durcissement par la soustraction de l'eau de carrière ne serait pas dû seulement à l'évaporation de l'eau, mais à une cristallisation plus complète des masses minérales, et cette consolidation serait subordonnée aux conditions exigées pour toute cristallisation, le rapprochement lent des molécules et le repos.

En envisageant ainsi le phénomène de la consolidation des roches après leur extraction, je ne crois pas m'être engagé sur un terrain par trop hypothétique. Dans les cristallisations opérées dans l'eau, les masses cristallines se déposent symétriquement, et l'on peut croire que cette symétrie n'est pas seulement le résultat de la croissance du cristal par le contact de la dissolution saturée, mais aussi celui de la juxtaposition symétrique de masses cristallines à noyaux distincts pour produire des dispositions tantôt en trémie, tantôt en escalier, en feuilles de fougères, etc.

Cristallisation spontanée des matières amorphes. —

Après avoir fixé l'attention des chimistes et des géologues sur les circonstances qui déterminent la consolidation de certaines matières minérales naturelles, après avoir produit artificiellement par des réactions diverses empruntées à l'acide carbonique de l'air ou à des agents plus énergiques, mais en modérant convenablement leur action, des masses dures et transparentes analogues à certains produits naturels tels que l'opale, le silex pyromaque, l'agate, etc.; toute mon attention a été portée sur la cristallisation des produits ainsi déplacés de leur dissolution.

Lorsqu'on examine les dépôts cristallins naturels, on est frappé de cette circonstance, c'est que le plus souvent les cristaux sont fixés sur des couches de la même substance, mais à l'état amorphe ou dont la contexture cristalline est moins marquée. A l'aspect d'un passage graduel de l'état amorphe à celui de cristaux, on reste convaincu que les parties amorphes ne diffèrent des parties cristallines que parce que leur formation a été plus précipitée. Voyons s'il n'y a pas d'autres circonstances qui ont motivé ces résultats divers.

Il m'a été donné de faire une étude particulière des concrétions siliceuses du geyser par suite de la libéralité de M. Pottier, commandant du brick *l'Agile*, en stationnement sur les côtes de l'Islande, lequel, dans l'unique intérêt de mes recherches, a pénétré jusqu'aux sources du geyser. J'ai été ainsi à même de constater que les dépôts siliceux les plus compactes que laisse cette source célèbre, se fixent autour du cratère sur le point où la température est la plus élevée, et que les concrétions produites sur ces points présentent des cristaux de quartz bien caractérisés, lorsque la généralité se présente seulement dans les conditions des opales, telles qu'artificiellement je les ai reproduites au moyen des silicates solubles. Cette révélation que l'obligeance de notre savant confrère M. Brongniart m'a permis de confirmer par l'examen des échantillons de concrétions siliceuses du geyser qui font partie de la collection offerte au Muséum d'Histoire naturelle par M. Robert, a son importance au point de vue théorique: elle m'a conduit à penser

que des corps séparés de leur dissolution dans un état gélatineux ou amorphe, peuvent par la seule tendance de leurs molécules à affecter à un état cristallin, se modifier lentement et se présenter enfin à l'état de cristaux d'autant plus beaux que cette transformation s'est accomplie plus lentement et plus tranquillement, et que, dans quelques circonstances, elle se trouve favorisée par la chaleur.

Quoique je sois parvenu à faire artificiellement des concrétions siliceuses assez dures pour rayer le verre, je n'ai cependant pas obtenu encore par le repos seulement de cristallisations bien caractérisées. Il est vrai que je n'ai pas eu à ma disposition cette action séculaire qui dans la nature accomplit des phénomènes si extraordinaires. En établissant que les matières minérales, quoique précipitées à l'état amorphe, peuvent prendre non-seulement l'état vitreux comme l'opale, le silex pyromaque, etc., mais encore la forme cristalline du quartz, je puis, à l'appui de mon opinion, citer bien des phénomènes observés depuis longtemps dans nos laboratoires. On sait que le soufre, chauffé en mélange avec le mercure, donne une masse noire qui peu à peu, sous l'influence de la chaleur, se transforme en une masse cristalline. Combien de précipités gélatineux ne prennent-ils pas à la longue un état grenu? L'oxyde de cuivre hydraté se transforme en un oxyde anhydre et cristallin par la seule ébullition dans l'eau.

Combien l'existence, dans quelques circonstances, de traces d'acide ou d'alcali restées dans les précipités, comme cela peut avoir lieu dans les produits naturels, ne facilite-t-elle pas ces transformations?

L'exemple le plus frappant de ces modifications spontanées est sans contredit celui du malate de plomb, qui, précipité sous forme de matière gélatineuse, prend après quelque temps de repos un état cristallin des plus remarquables. Ce même malate, précipité à chaud de dissolutions concentrées, donne une masse molle d'aspect résineux, analogue au soufre mou, laquelle, après quelque temps de repos, présente une disposition remarquable dans sa cassure. Cet état mou

du corps, qui correspond au verre ramolli par la chaleur, est un état où les molécules n'ont pas assez de mobilité et qui s'oppose à ce que la cristallisation puisse s'accomplir librement. Mais pour cela les corps n'ont pas perdu leur tendance à cristalliser; ce qui le prouve, c'est le verre, qui se dévitriifie s'il est maintenu assez liquide pendant quelques temps; c'est le laitier, qui, maintenu chaud en grandes masses, présente l'état vitreux à l'extérieur, et des modifications diverses qui le rapprochent de certaines pierres à grain cristallisé au centre; c'est, sans intervention de la chaleur, l'alarme batavique, qui éclate par suite d'un simple ébranlement; c'est le fer des essieux, qui, par suite de vibrations continues, change sa texture fibreuses en un état cristallin; c'est enfin le sucre d'orge, qui se désagrège à sa surface pour affecter une forme cristalline.

Dans les phénomènes de ces transformations des matières amorphes en matière cristallines, indépendamment de l'action efficace que peut exercer l'existence de quelques acides ou de quelques bases énergiques dont l'intervention consiste uniquement dans un moyen de transport, la chaleur a une grande influence. Ainsi les concrétions cristallines des pâtes siliceuses du geyser sont facilitées par la température naturelle de l'eau, et, sans nul doute, les concrétions calcaires de nos chaudières à vapeur, concrétions d'une dureté excessive et en tout comparables aux calcaires compactes naturels, se trouvent facilitées par la température élevée sous l'influence de laquelle elles se forment. Toutefois, il ne faut pas admettre que cette température soit la condition *sine qua non* de ces transformations; le temps peut suppléer la température.

Ainsi, lorsque nous voyons des concrétions siliceuses cristallisées entre les cloisons des coquilles, lorsque nous voyons les cavités qui existent dans les rognons du silex pyromaque tapissées de fort beaux cristaux de quartz, nous devons admettre que la pâte siliceuse infiltrée dans ces coquilles ou déposée dans les cavités de la craie, s'est contractée, et que là où l'action a été la plus lente, la silice gélatineuse s'est spontanément transformée en cristaux. Là se trouve l'explication d'une infinité d'infiltrations semi-cristallines, de la

formation des géodes en général, ou la partie qui touche aux parois des cavités où la géode s'est formée, ne présente souvent que peu de dispositions cristallines, lorsque la partie centrale présente la plus admirable cristallisation.

Ces considérations diverses, qui viennent si complètement justifier l'efficacité de mes procédés d'injection de pâte siliceuse des corps poreux et expliquer le durcissement graduel auquel cette injection donne lieu, rendent compte de la consolidation lente des pierres lorsqu'elles perdent l'eau de carrière, et tendent à jeter un grand jour sur toutes les concrétions et cristallisations géodiques des roches quelle que soit leur composition chimique. Elles ne sauraient toutefois présenter encore qu'une exposition générale d'une opinion personnelle, opinion à laquelle j'espère donner tout le caractère d'une théorie admissible par tous les géologues, lorsque j'aurai pu compléter mes expériences sur l'influence de certains agents intermédiaires pour activer les transformations des masses amorphes en masses cristallines, et aussi l'influence que la pression et les hautes températures exercent sur ces transformations.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA CRISTALLISATION.

Dans la dernière partie de la communication que j'ai eu l'honneur de faire à l'Académie le 16 novembre 1857, j'insistais sur l'influence des hautes températures et de la pression, dans la formation des roches par la voie humide. Dans la même séance, et après ma lecture, M. Daubrée fit connaître qu'ayant exposé pendant un mois, à une température de 400 degrés, diverses matières minérales en présence de l'eau, il avait pu les obtenir à l'état cristallisé et sous la forme même sous laquelle on les trouve dans la nature. Ces importants résultats confirmaient d'une manière éclatante les idées théoriques que l'examen de plusieurs faits acquis d'ancienne date m'avait suggérées.

Depuis quelques années, en effet, j'avais observé que dans les chaudières à haute pression (8 ou 10 atmosphères). où je fais

dissoudre par des lessives alcalines des rognons de silex pyromaque, certaines réactions donnaient naissance à des produits cristallisés, tandis que les mêmes réactions, à la température ordinaire ou même à 400 degrés, ne produisaient que des masses amorphes.

Persuadé que des effets plus remarquables encore s'obtiendraient à des températures plus élevées, j'avais tenté d'opérer dans les tubes en fer très résistants, maintenus à une température approchant du rouge ; mais ces essais ne m'avaient donné aucun bon résultat, soit à cause de la difficulté de graduer et de maintenir convenablement la chaleur, soit à cause des réactions auxquelles donnent lieu le fer lui-même à une haute température. Je me propose de renouveler ces essais dans des tubes de platine.

Dans la même partie de la communication que j'ai rappelée plus haut, je m'appliquais surtout à démontrer que la cristallisation des corps déposés à l'état amorphe ou mou était un fait beaucoup plus général qu'on ne l'avait admis jusqu'à ce jour. Pour appuyer cette proposition, j'avais dû signaler la transformation bien connue en masses cristallisées de certains corps solides amorphes ou vitreux. Aux exemples cités j'aurai pu ajouter que des cordes en fil de laiton sont devenues cristallines et cassantes pour avoir servi pendant une année le mouvement d'ouverture et de fermeture aux parties supérieures de vitrages d'église ; que des tuyaux d'orgue en étain, à Leipzig, ont été modifiés dans leur sonorité par suite d'une disposition cristalline du métal ; enfin que cette tendance à la cristallisation est des plus générales dans tous les corps métalliques en vibration continuelle, comme les fils de fer des ponts suspendus, les sommiers et les supports en fonte des établissements qui renferment des métiers en mouvement, les cordes de pianos, les fils des télégraphes électriques et sans doute aussi le laiton qui sert au doublage des navires.

Relativement à la transformation en masses cristallisées de substances déposées dans un certain état de mollesse, je citerai ce fait remarquable observé par M. Moos, savoir que, dans un amalgame d'or pâteux et homogène, abandonné à lui-même pendant

plusieurs années, se sont développés des cristaux métalliques volumineux d'une grande netteté de forme. Enfin, j'ajouterai que dans les stalactites et les stalagmites calcaires que renferment un grand nombre de grottes, on peut observer que souvent tout indice de la superposition des couches a disparu, et que sur une grande épaisseur existent des cristaux rhomboédriques à clivage facile, séparables avec précaution de la masse, et n'accusant plus aucune disposition des dépôts successifs et par couches concentriques qui ont présidé à leur formation première. J'ai observé de semblables phénomènes dans les stalactites de sel gemme de la mine de Villefranque, près Bayonne.

La formation de ces cristaux volumineux au sein d'une masse qui s'est constituée peu à peu sur le dépôt superficiel de couches concentriques, me paraît devoir être attribuée aux mouvements moléculaires qui se sont produits dans la masse, maintenue pendant quelque temps dans un certain état de mollesse. Le repos presque absolu de l'air où se forment ces dépôts, la constance de la température et de l'état hygrométrique, enfin cette inertie moléculaire qui joue un rôle si mystérieux encore dans une foule de phénomènes que l'on pourrait citer, sont autant de causes qui peuvent aider à comprendre la possibilité des transformations que nous admettons ici.

Du reste, la cristallisation de substances minérales au sein de gangues ou de dépôts pâteux est un fait bien connu et fréquent dans les laboratoires. Sur différents points de la masse se forment des centres d'attraction, où la substance minérale cristallise en grossissant peu à peu par l'absorption de la matière dans un rayon déterminé.

Dans la formation de certains cristaux que l'on observe à la surface de matières minérales d'une nature différente, et aussi dans la formation des géodes cristallines que présentent un grand nombre de stalactites ou autres corps déposés à l'état mou, on ne peut omettre de faire intervenir la capillarité. Voici un fait remarquable à l'appui de cette opinion. Dans un flacon en verre j'avais enfermé des morceaux d'une argile irisée provenant de la mine de sel

gemme de Villefranque ; après quelques mois de repos, cette argile présentait, comme semés à sa surface, de beaux cristaux octaédriques de sel marin, isolés les uns des autres, et ayant jusqu'à 4 millimètres de côté. On peut concevoir ici que la matière minérale a été mise en mouvement par des effets successifs de capillarité et d'évaporation lente, provoqués et par la porosité de l'argile et par les variations de température du jour et de la nuit.

Ce mouvement particulier imprimé à la masse minérale par la capillarité peut d'ailleurs engendrer parfois des modifications aussi curieuses que bizarres. Ainsi, dans la même mine de sel gemme que j'ai citée, j'ai observé des efflorescences de chlorure de sodium pur, se présentant sous la forme de fibres nacrées dont la longueur atteignait jusqu'à 5 ou 6 centimètres.

TROISIÈME PARTIE.

CONSOLIDATION DES MORTIERS ET DES CEMENTS HYDRAULIQUES PAR LA SILICATISATION.

Les considérations présentées dans les premières parties de ce travail, relativement à la consolidation, par un retrait lent et graduel, d'un grand nombre de matières minérales hydratées, s'appliquent plus particulièrement aux silicates ou aluminates de chaux ou de magnésie et au silicate d'alumine, et permettent d'expliquer le durcissement graduel des chaux et ciments hydrauliques dans les parties centrales des maçonneries, sans l'intervention de l'acide carbonique de l'air.

Le premier résultat de l'action de l'eau sur les ciments est de constituer des hydrates. La réaction est analogue à celle qui a lieu dans le raffermissement du plâtre. La contraction graduelle n'est que subséquente, et l'on peut dire que le durcissement qui en est le résultat est d'autant plus grand, que dans la masse du ciment il y a

eu plus de silice ou d'alumine amenée à l'état d'hydrate, et que la contraction a été plus lente.

En ce qui concerne en particulier les composés si variables et si complexes qui constituent les chaux hydrauliques, voici quelques faits que j'ai observés.

La dissolution de silicate de potasse ou de soude employée à former une pâte ferme avec de l'alumine, du silicate d'alumine en gelée et surtout avec de la magnésie caustique ou carbonatée (magnésie blanche) donne des composés correspondants aux silicates naturels, feldspath, schiste talqueux, magnésite, etc., lesquels, constitués à l'état d'hydrate, se contractent par le repos et la dessiccation lente, deviennent fort durs, demi-transparents et difficilement attaquables par l'eau.

La potasse ou la soude entre dans la constitution de ces composés de façon qu'ils présentent une certaine analogie avec les pâtes de porcelaine alumineuses ou magnésiennes. Ces pâtes, moins sujettes à se fendiller par une addition de sable fin ou tout autre matière non plastique, permettent de façonner des objets de moulure fort durs et inaltérables à l'air.

En associant la chaux délitée aux silicates hydratés dont je viens d'indiquer la préparation, on produit des silicates à trois bases qui constituent des ciments jouissant essentiellement du caractère d'hydraulicité.

Si, au lieu d'employer un mélange de chaux vive et de magnésie calcinée ou hydrocarbonatée (magnésie blanche), on pétrit certaines dolomies, ou mieux des craies dolomitiques calcinées et pulvérisées, avec une dissolution de silicate de potasse ou de soude en y incorporant du sable ou de la pouzzolane, on obtient des ciments hydrauliques excellents. Ces ciments résistent le plus souvent à l'air comme à l'eau et peuvent servir dans toutes les circonstances, mais ils me paraissent particulièrement propres aux travaux hydrauliques et capables de résister mieux que les ciments calcaires à l'action de l'eau de mer.

M. Vicat fils partant de cette donnée que le silicate magnésien

n'est pas, comme le silicate de chaux, attaqué par les sels de magnésie, a proposé de composer des mortiers pour les travaux à la mer, avec de la magnésie calcinée et des pouzzolanes artificielles, c'est-à-dire des arènes ou des argiles calcinées. Le haut prix de la magnésie, soit qu'on la retire des dolomies, ou, comme l'a proposé M. Vicat, des eaux mères des marais salants, n'a pas permis, je pense, de s'assurer par des expériences en grand de l'efficacité de ce procédé.

Ayant reconnu que les silicates de magnésie et de chaux hydratés, ne sont pas entièrement insolubles dans une dissolution de chlorure de sodium, mais que cette insolubilité devient plus grande lorsqu'on opère sur des silicates doubles ou triples de chaux et de magnésie, de chaux, de magnésie et d'alumine, etc., j'ai été conduit à faire entrer directement les dolomies calcinées dans la composition des mortiers, en leur donnant, par une addition de silicates alcalins, des caractères de consolidation qui ne donnerait certainement pas l'addition de pouzzolane artificielle.

Dans cette direction de mes essais, j'avais pour but non-seulement de mettre à profit le peu de solubilité des silicates magnésio-calcaires dans l'eau de mer, mais surtout certaines propriétés particulières des silicates alcalins que je vais faire connaître.

La plupart des sels que contient l'eau de mer doivent concourir à protéger contre toute corrosion nos constructions maritimes, lorsqu'il entre dans la composition du mortier des silicates alcalins solubles ou que ces constructions sont revêtues de ciments imprégnés d'un excès de ces silicates.

D'abord, le chlorure de magnésium et le sulfate de magnésie étant décomposés, doivent constituer à la surface des travaux hydrauliques une couche de silicate de magnésie; le sulfate de chaux doit former au contact du silicate de potasse ou de soude, du silicate de chaux, tous composés difficilement attaquables par l'eau de mer.

Reste l'action du sel marin; à l'égard de cet agent d'altération, j'ai fait une observation qui n'est pas sans importance: c'est que ce sel, en dissolution affaiblie jusqu'à la proportion dans laquelle il se

trouve contenu dans l'eau de mer, précipite lentement la silice ou un composé siliceux non encore déterminé du silicate de potasse ou de soude. Cette précipitation est immédiate dès que la proportion de sel marin devient plus considérable, qu'elle s'élève à 5 pour 100 par exemple.

Le chlorure de potassium se comporte différemment. C'est à peine si avec des dissolutions concentrées on sépare quelques flocons de silice, alors que la dissolution siliceuse versée dans le sel marin au même degré de concentration se prend en masse. Les deux chlorures agissent d'une manière analogue sur l'aluminate, le stannate et le zincate de potasse. Dans certaines circonstances, l'analyse chimique pourra tirer un parti avantageux de cette singulière propriété (4).

Désirant m'assurer dans quelles limites la grande affinité de la magnésie pour la silice peut être utilisée dans l'emploi des produits naturels, j'ai soumis à la silicatisation un grand nombre de chaux magnésiennes résultant de la calcination de diverses dolomies. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les dolomies de Traverselles

(4) Les aluminates de potasse et de soude se comportent comme les silicates dans la plupart des circonstances. Ils sont décomposés par la magnésie blanche et donnent un produit qui se raffermi dans l'eau, mais qui n'est pas susceptible d'un aussi grand durcissement que le silicate de magnésie.

Ces aluminates peuvent être employés pour durcir les pierres calcaires poreuses ; mais il convient de ne les appliquer qu'après avoir imbibé les pierres de silicate de potasse, afin de faire pénétrer dans leurs pores une sorte de feldspath artificiel. La même réaction peut être mise à profit pour durcir le plâtre ; ce dernier, après l'application successive des silicates et aluminates alcalins, se couvre d'efflorescences salines que l'eau enlève facilement. Le plâtre moulé ainsi préparé, et dans lequel l'alumine et la silice ont remplacé une partie de l'acide sulfurique, acquiert peu à peu une grande dureté. Les surfaces ne sont pas altérées, pourvu que les dissolutions siliceuse et alumineuse soient appliquées à froid et peu concentrées.

J'ajouterai que, quand les silicates sont employés dans la peinture, la plupart des couleurs minérales, telles que les ocres, le bleu d'outremer, le sulfate de baryte même, fixent une certaine quantité de potasse ou de soude, comme cela a lieu dans la silicatisation des pierres calcaires.

Ces observations ne sont pas sans importance ; elles permettent de bien augurer de l'avenir de la silicatisation des pierres et des peintures siliceuses dans lesquelles nos efforts ont toujours tendu à fixer la potasse.

(Piémont), les craies dolomitiques d'Igornay près Autun, les craies dolomitiques de Beynes (Seine-et-Oise).

La présence dans les dolomies d'un excès de chaux et d'un peu d'argile parait favorable ; mais, pour obtenir un bon raffermissement, il est utile de laisser bien s'hydrater la dolomie calcinée avant d'y ajouter la dissolution siliceuse.

En envisageant la silicatisation des mortiers en dehors de l'influence de la magnésie, j'ai constaté par des expériences nombreuses mais qui n'ont encore qu'une durée de quelques mois, que l'on obtient de bons mortiers hydrauliques en associant à la chaux grasse, non-seulement du sable et des silicates alcalins, mais aussi un peu d'argile. Des mortiers composés de 30 parties de chaux grasse, 50 de sable, 15 d'argile non calcinée et 5 de silicate de potasse en poudre, m'ont permis de construire des citernes parfaitement étanches.

Ainsi, avec une dépense de 5 pour 100 de silicate alcalin sec ou leur représentant en dissolution, les mortiers acquièrent déjà une grande dureté. On fait d'ailleurs varier ces quantités suivant le degré d'hydraulicité qu'on veut obtenir. J'ajouterai qu'il est préférable de faire entrer les silicates alcalins dans la composition des mortiers ou ciments, soit magnésio-calcaires, soit exclusivement calcaires à l'état d'une poudre très-fine ; leur action est plus lente, mais elle est graduelle, le raffermissement des mortiers silicatisés devient définitivement plus considérable et le travail est plus facile. Il faut d'ailleurs éviter un gonflement trop rapide du ciment ; cela lui donne à la suite des temps une certaine porosité, et à ce point de vue, il pourra même être utile de faire usage de silicates alcalins peu solubles, lorsque la prompte consolidation ne sera pas une condition essentielle du travail à exécuter.

Pour les travaux à la mer, il conviendra d'employer dans les parties extérieures, immédiatement en contact avec l'eau salée, un excès de silicate alcalin, afin de protéger mieux les parties centrales.

Lorsque les opinions sur l'utilité de l'intervention des silicates

solubles seront bien fixées par une pratique suffisante, le prix de ces sels ne sera pas un obstacle à leur emploi ; car, fabriqués sur une grande échelle, ils pourront être obtenus très-économiquement.

Qu'il me soit donc permis d'exprimer l'espoir que l'application de la silicatisation aux mortiers et ciments, et en particulier aux mortiers préparés avec des chaux magnésiennes en vue de leur résistance à l'eau de mer, soit l'objet d'essais suivis de la part de MM. les ingénieurs du Gouvernement chargés des grands travaux de nos ports.

RECHERCHES NOUVELLES
SUR
LA CONSERVATION DES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

1863.

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, LVI, 1066-1146.

Dans mes précédentes recherches sur le durcissement des pierres et la conservation des matériaux de construction, je me suis appliqué exclusivement à faire pénétrer dans les pierres poreuses et dans les enduits en plâtre ou en mortier à la chaux, des substances minérales pouvant faire corps avec la pierre ou les enduits. Entre toutes les combinaisons chimiques inaltérables et susceptibles d'en augmenter la dureté, la substance qui m'a paru mériter la préférence est le silicate de potasse.

Mais, de ce que cet agent est d'une efficacité générale, il n'en saurait résulter qu'il n'y ait pas des circonstances où son action se trouve en partie paralysée par des causes dépendantes de la nature même des matériaux ou des conditions où ils se trouvent placés au moment de son application.

C'est ainsi que l'expérience a démontré que lorsque la silicatisation est appliquée à d'anciennes constructions, son efficacité peut être incomplète, s'il existe déjà dans les murs un commencement d'altération développée sous l'influence d'émanations ammoniacales et d'une constante humidité. Dans ces cas, les couches extérieures des enduits de murailles, quoique durcies par la silicatisation, sont

repoussées et finissent par se détacher, par la formation de cristallisations nitrières, et l'altération continue à faire des progrès. L'expédient qui m'a le mieux réussi dans ces cas, pour les murailles de briques en particulier, consiste à enlever tout l'enduit ou plâtre, à gratter profondément les joints en mortier, et après avoir chauffé, par l'approche d'une grille mobile chargée de coke en combustion, les parties de mur à protéger contre une altération ultérieure, à les imbiber, au moyen d'une brosse ou par projection, de brai provenant de la distillation de la houille et appliqué aussi chaud que possible. Après le refroidissement, les parties de mur revêtues de brai peuvent être recouvertes d'un nouveau plâtre, qui adhère parfaitement bien et auquel la silicatisation assure les meilleures conditions de dureté et d'inaltérabilité.

Le goudron de gaz est devenu, dans nos villes du Nord, d'un usage fréquent pour protéger, contre l'humidité extérieure, le soubassement des constructions, mais on ne peut empêcher, ainsi, l'eau de s'élever, par la capillarité, dans les parties centrales.

Dans mes fabriques de produits chimiques, je fais un emploi, plus général encore, de ce goudron : je l'applique, à chaud, sur tous les murs extérieurs des fours à décomposer le sel, à brûler les pyrites, à concentrer l'acide sulfurique, etc., et j'imprègne, par immersion, de goudron bouillant, les tuiles destinées à la couverture des ateliers, de ceux surtout où il se produit des émanations acides.

En Angleterre, dans les fabriques de soude, où l'acide chlorhydrique est généralement condensé dans des cheminées ou tours prismatiques, renfermant du coke constamment humecté par un filet d'eau, les dalles en pierre qui servent à la construction de ces tours, lorsqu'elles sont poreuses, sont imprégnées, par immersion, de goudron chaud avant d'être mises en place.

Dans d'autres circonstances, le goudron a servi à colorer en noir des carreaux en poterie poreuse.

Si dans certains cas, où, pour conserver les murs de l'altération, les matières minérales sont difficilement applicables, on ne saurait s'adresser à des matières organiques moins altérables que les résines

et les bitumes, dont les anciens avaient fait la base de leurs procédés de conservation des cadavres, et qui, par leur inaltérabilité, représentent, de même que la houille, un point d'arrêt dans la marche de la décomposition des matières organiques.

L'efficacité d'enduits gras ou résineux, même superficiels, contre l'action destructive des vents de mer entraînant avec eux de l'eau salée, m'a été révélée, en particulier, l'été dernier, à l'occasion de l'examen des progrès rapides de l'altération d'un grès poreux, qui a servi à construire la chapelle de Saint-Eugénie, sur les bords de la mer, à Biarritz. Les pierres de cette chapelle, dont la construction ne remonte qu'à 1858, sont, sur les points les plus exposés aux vents de mer, profondément corrodées; et j'ai remarqué cette particularité sur les pierres, qui avant d'être mises en place avaient été numérotées avec de la couleur noire à l'huile, que les parties couvertes de couleur ont été protégées contre l'altération, de telle sorte qu'aujourd'hui les numéros se présentent avec un relief considérable et d'une grande netteté.

L'exemple de ces chiffres en relief, où la conservation de la pierre a été assurée par une application seulement superficielle de matière grasse ou résineuse, m'a fait penser que dans une infinité de circonstances les bitumes et les résines pourront utilement intervenir pour augmenter la durée de nos constructions ou de nos ornements en sculpture, si, au lieu de les appliquer superficiellement on fait pénétrer ces corps profondément dans l'intérieur des pierres sans altérer leur surface, comme je l'ai recommandé pour les applications des matières minérales.

J'ai fait de nombreux essais pour m'assurer de la possibilité de cette pénétration, en me servant de brai provenant de la distillation du goudron de gaz, c'est une matière dont la production est très-considérable, d'un prix très-peu élevé (4 à 5 francs les 100 kilogrammes), et qui sert aujourd'hui presque exclusivement à faire des briquettes combustibles, par l'agglutination de menue houille.

Je fais bouillir sans pression autre que celle de l'atmosphère, les pierres brutes ou sculptées, les briques, objets façonnés en terre

cuite ou même en argile seulement raffermissée à l'air, pouvant former une poterie sans cuisson ni vernis, dans des chaudières en tôle ou en fonte, et j'obtiens ainsi la pénétration de ces matériaux de brai à une très-grande profondeur avec une augmentation considérable de dureté et une parfaite imperméabilité. Ces propriétés rendront ces matières essentiellement aptes aux constructions des soubassements de nos habitations, au couronnement des murs, aux travaux hydrauliques et particulièrement à ceux exposés à l'eau ou aux vents de mer (4).

J'ai formé aussi avec du brai et des substances minérales en poudre, des pâtes plus ou moins fusibles à chaud, suivant qu'il est entré une plus ou moins grande quantité de brai dans leur composition, et qui sont susceptibles d'être moulées avec ou sans compression, en briques, en dalles ou en ornements d'architecture de toutes formes.

La matière dont l'incorporation m'a donné les meilleurs résultats est l'oxyde de fer résultant de la combustion des pyrites et qui, agglutiné avec un quart de son poids de brai, donne une pâte qui, refroidie, présente une dureté et une sonorité remarquables.

Je n'ai pas besoin d'insister sur les applications fréquentes que ces pâtes artificielles et imperméables à l'eau peuvent trouver dans nos constructions hydrauliques, celles surtout baignées par l'eau de mer, où l'expérience a démontré que tous les ciments éprouvent en peu de temps de grandes altérations.

Ces matériaux assemblés avec du brai fondu ou mis en œuvre de la même manière que les argiles dans les constructions en pisé formeront des monolithes, dont il serait important de faire un essai dans quelque grand travail de nos ports.

(4) Engagé par M. le général Tripier, à l'occasion d'une inspection qu'il fit à Lille, à rechercher un moyen de garantir contre une prompte altération les murs de revêtement en briques de nos fortifications, j'eus d'abord recours au vernissage de la face de ces briques destinée à être exposée à l'air. A cette méthode trop dispendieuse je crois pouvoir proposer avec confiance de substituer l'emploi de briques bituminées qui s'opposent à la nitrification et à la végétation à leur surface.

L'application des dissolutions siliceuses a le plus laissé à désirer sur le plâtre moulé, et cela parce qu'au moment même du contact il y a échange d'acide et qu'il se produit un silicate gélatineux qui forme à la surface du plâtre, un enduit imperméable empêchant la silice de pénétrer dans le centre. Cela n'a pas lieu pour les pierres calcaires, pas même pour l'albâtre, où l'isolement de la silice ou sa combinaison avec la base calcaire, s'effectue plus lentement. Les enveloppes siliceuses produites sur le plâtre moulé par le silicate de potasse, présentent en outre l'inconvénient, lorsqu'elles sont produites par des dissolutions concentrées, de se fendiller et de se détacher en écailles.

L'application des substances bitumineuses à la conservation du plâtre devait donc fixer toute mon attention, et je suis heureux d'avoir pu constater que la constitution chimique du plâtre, au lieu d'être un obstacle, comme dans la silicatisation, au durcissement et à l'inaltérabilité de ce corps, en assure au contraire la plus entière réalisation.

En effet, non seulement le brai fondu pénètre dans le plâtre à la faveur de sa grande porosité, de même qu'il s'infiltré entre les molécules des pierres calcaires ou siliceuses friables et en détruit la perméabilité, mais il vient encore prendre la place de l'eau d'hydratation au fur et à mesure qu'elle s'échappe, lorsque les objets en plâtre moulé sont plongés dans un bain de brai fondu dont la température peut être élevée sans inconvénient jusqu'à 300 ou même 400 degrés, bien que l'eau d'hydratation du plâtre commence à s'échapper de 110 à 120 degrés (1).

On se rend facilement compte de l'expulsion de l'eau d'hydratation dans ces circonstances, mais ce qu'il était difficile à espérer et ce que la réaction présente d'intéressant au point de vue scientifique, c'est que les objets de plâtre moulé conservent sans la moindre altération la

(1) S'il s'agit de faire pénétrer de brai, du bois ou d'autres matières organiques poreuses, la température doit s'arrêter à 150 ou 160 degrés. J'ai constaté d'ailleurs que le brai ne pénètre pas dans le bois à la même profondeur que dans le plâtre ou les pierres poreuses.

forme qu'ils ont reçue par le moulage, et que la substitution du brai à l'eau s'est produite à de grandes profondeurs lorsque les ornements ou statues en plâtre restent un temps suffisant, plongés dans le brai bouillant.

J'ai obtenu une confirmation bien éclatante de cette substitution moléculaire, par la transformation de cristaux de sulfate de chaux hydraté naturel en une matière d'un noir éclatant, ayant la même forme cristalline et dans laquelle l'eau de cristallisation est remplacée par du brai. C'est un exemple très-remarquable de pseudomorphisme.

J'ai démontré, dans un travail sur les éthers publié en 1844, que l'alcool et l'éther sulfurique pouvaient former, de même que l'eau, des combinaisons cristallisables avec certains acides et des chlorures anhydres; mais il est difficile d'admettre que quelque chose d'analogue ait lieu pour le plâtre; car ce n'est pas seulement le brai qui, sans altérer la forme cristalline du gypse, peut se substituer à son eau d'hydratation, mais aussi d'autres matières résineuses ou grasses: l'acide stéarique est de ce nombre. Lorsqu'au lieu de fondre l'acide stéarique au bain-marie, comme cela se pratique aujourd'hui pour y plonger les figurines de plâtre moulé et les imprégner superficiellement de cet acide gras, on chauffe le bain d'acide stéarique à 150 ou 200 degrés, on s'aperçoit facilement que l'eau d'hydratation est expulsée, par un grand bouillonnement dû à l'échappement de la vapeur d'eau à travers le liquide réagissant.

Il s'agit donc, dans mon opinion, d'une simple infiltration déterminée par le vide que forme l'eau d'hydratation au fur et à mesure de son élimination; d'une infiltration ou pénétration intime qui se fait dans des conditions telles, que le corps cristallin ne cesse pas d'avoir sa forme et acquiert une plus grande consistance, ce qui n'a pas lieu lorsque l'eau d'hydratation est chassée par la chaleur seulement. Il faut en effet que cette pénétration, quoique résultant exclusivement d'une action physique, soit bien intime; car des lavages très-fréquents avec de l'éther ou de la benzine enlèvent

incomplètement le brai aux cristaux transformés, si bien pulvérisés qu'ils soient.

Ma manière d'envisager le phénomène observé parait d'autant plus admissible, que le nombre des corps qui peuvent ainsi se substituer à l'eau est très-considérable ; on serait cependant dans l'erreur si l'on pensait que tous les corps liquides n'exerçant sur le plâtre aucune action chimique, et qui sont présentés au plâtre hydraté à une température suffisante pour chasser l'eau de cristallisation, peuvent se substituer à cette eau comme le brai. l'acide stéarique, l'huile, etc. Il faut pour que cette substitution puisse avoir lieu, que le liquide en question puisse en quelque sorte *mouiller* le plâtre ; car il m'a été impossible de substituer à l'eau d'hydratation le soufre ou le mercure.

J'ai démontré d'ailleurs, dans un travail sur les épigénies, qu'il existe des exemples nombreux où des corps cristallisés conservent leur forme malgré la perte d'un ou de plusieurs de leurs principes constitutifs : c'est ainsi que j'ai transformé du bioxyde de manganèse en protoxyde et en oxyde intermédiaire ; de l'oxyde de cuivre et du carbonate de plomb naturels en cuivre et en plomb ; du formiate de plomb en sulfure, toujours en conservant aux corps nouveaux les formes cristallines du corps qui leur a donné naissance, avec de simples modifications apportées à leur porosité ; c'est encore ainsi, comme je l'ai démontré récemment, que des cristaux d'acérdèse peuvent être transformés en hausmannite sans altération de leur forme.

Quoi qu'il en soit, la substitution du brai à l'eau d'hydratation du plâtre moulé, de l'albâtre gypseux et des cristaux isolés de sulfate de chaux, fixera l'attention des géologues et des cristallographes, et il n'est pas impossible qu'une étude plus approfondie de ce phénomène ne conduise à des observations nouvelles, qui puissent trouver leur place dans l'histoire des transformations du globe.

Quel que soit d'ailleurs l'intérêt scientifique qui s'attache à ces recherches, j'ai l'espoir que cet intérêt sera rehaussé aux yeux de l'Académie par les grandes ressources que les faits que j'ai constatés, vont créer pour l'art de bâtir et l'ornementation de nos habi-

tations. Ils permettront à nos constructeurs de transformer le plâtre moulé ou l'albâtre sculpté, en ornements imperméables à l'eau et inaltérables par la gelée, n'ayant enfin aucun des défauts qui font écarter le plâtre de la décoration extérieure de nos habitations et de nos monuments.

Mon opinion sur le rôle, en quelque sorte mécanique, que j'ai assigné au brai lorsqu'il pénètre dans le plâtre moulé et se substitue à son eau d'hydratation, se trouve confirmée par les résultats suivants :

Lorsque l'eau d'hydratation des matières minérales ne peut être déplacée qu'à de très-hautes températures, ou lorsque les matières sont anhydres, le brai s'infiltré seulement dans les fissures qu'elles présentent. J'ai constaté ce fait sur des échantillons de quartz, de spath d'Islande, de sel gemme, et sur d'autres minéraux anhydres et inaltérables au degré de température auquel l'opération doit avoir lieu.

Lorsque les cristaux sont fibreux ou manifestement poreux, comme ceux de l'arragonite, de l'analcime, des stalactites, etc., la pénétration est plus intime. Je dois constater à cette occasion qu'une topaze et un cristal de roche dont les fissures ont été pénétrées par le brai, ont présenté, vus par transparence, sur les bords amincis de la couche de brai, une couleur grenat sombre analogue à celle qu'on remarque quelquefois sur le quartz enfumé et assez rapprochée de celle que prend le verre fondu sous l'influence de la fumée, et qui disparaît par l'addition d'un peu de salpêtre. Il est cependant permis d'admettre aussi que cette coloration est inhérente aux propriétés du brai, lorsqu'il se présente à l'état d'une couche excessivement mince.

Sur un échantillon d'opale, soumis pendant quelque temps à l'action du brai bouillant, j'ai pu constater qu'indépendamment de l'infiltration du brai par des fissures, la faible perte d'eau que cette pierre a subie, s'est manifestée par une teinte bleue enfumée, teinte exactement pareille à celle d'une variété girasol,

de l'opale du Mexique, qui se trouve au musée de l'école des Mines.

Cette coloration de l'opale mérite de fixer l'attention des minéralogistes ; car c'est la pâte elle-même qui est uniformément pénétrée de bitume, et qui a pris des nuances qui pourraient être utilisées par les joailliers. Elle me semble conduire aussi à des recherches nouvelles sur l'origine des matières bitumineuses qui se trouvent quelquefois engagées dans le cristal de roche.

Le silex pyromaque m'a donné des résultats analogues. Lorsque ce silex est engagé dans des poudingues siliceux, la matière agglutinante plus poreuse s'imprègne facilement de brai, tandis que la couleur du silex s'assombrit faiblement.

Lorsque l'on soumet à l'action du brai bouillant, ou d'autres matières résineuses ou grasses, certains marbres peu compacts et veinés, de l'onyx, etc., des phénomènes analogues ont lieu. Les modifications de couleur très-variées et la grande consolidation que les marbres acquièrent par cette opération, pourront être mises à profit dans les travaux de décors (1).

Ce n'est pas seulement la perte de l'eau d'hydratation qui facilite la pénétration du brai ou d'autres corps résineux dans les matières minérales ; mais ce peut être aussi la perte des autres principes constituants de ces matières.

Ainsi, de la malachite soumise à l'action du brai à une température graduée se transforme d'abord en une matière noire où le cuivre est à l'état d'oxyde, et qui conserve la forme fibreuse et rubanée de la malachite.

Mais la malachite, de même que l'azurite, sont réduites et se pré-

(1) Dans un travail que j'ai publié en 1855, j'ai indiqué diverses méthodes de coloration des pierres poreuses par des matières minérales. On sait que, d'ancienne date, les artistes qui, en Italie, travaillent l'agate, tirent parti de la porosité variable dans les diverses parties de cette pierre, pour en modifier les couleurs. Ils font séjourner pendant quelque temps, à une douce chaleur, les agates à colorer dans du miel, puis attaquent par l'acide sulfurique concentré le miel qui a ainsi pénétré dans la pierre en plus ou moins grande quantité.

sentent à l'état métallique, lorsque la température du brai s'élève à 300 ou 350 degrés.

Le cuivre arséniaté, dans les mêmes circonstances, est également réduit, et l'arsenic est entraîné par les vapeurs que donne le brai bouillant.

Le carbonate de plomb natif est réduit à des températures moins élevées encore.

Un de mes résultats les plus nets consiste dans la transformation, au moyen du brai bouillant, du bioxyde de manganèse en protoxyde, sans altération de la forme cristalline du bioxyde, le brai ayant pris la place de l'oxygène déplacé au profit du corps réducteur. L'oxyde de manganèse, après la réaction, ne donne plus une trace de chlore par son contact avec l'acide chlorhydrique.

Dans toutes ces réactions, soit que le brai déplace l'eau ou quelque autre principe constituant des matières minérales, soit qu'il n'intervienne qu'en pénétrant dans les fissures de ces matières, il importe que sa température ne soit élevée que graduellement pour éviter la rupture des corps soumis à son influence,

Cette précaution est particulièrement nécessaire lorsqu'il s'agit de soumettre à l'action du brai des argiles façonnées et seulement raffermies à l'air sec ou dans des étuves, qu'on désire par cette opération convertir en une poterie imperméable. Lorsque la chaleur est appliquée trop brusquement, les minéraux et les argiles façonnées sont exposés à se briser avant que le brai y ait pu pénétrer.

En usant de la précaution que je viens d'indiquer, je suis arrivé à obtenir avec des argiles façonnées une poterie qui, indépendamment de l'économie extrême de sa production, se recommande par son imperméabilité, sa dureté et une grande résistance à l'action des acides.

Les applications de cette sorte de poterie à la confection des tuyaux de drainage, des tuiles, des carreaux et à une infinité d'autres objets usuels pour lesquels le bon marché est d'un puissant intérêt, me paraissent susceptibles de se généraliser, à en juger par

les résultats des premiers essais tentés dans cette direction d'expérimentation, et que j'ai l'honneur de placer sous les yeux de l'Académie.

MODIFICATIONS APPORTÉES A LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES MARBRES,
DES AGATES ET DE DIFFÉRENTES PIERRES
EMPLOYÉES DANS LA JOAILLERIE.

Je disais, dans la note que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans sa séance du 22 juin dernier :

« La coloration artificielle de l'opale mérite de fixer l'attention »
» des minéralogistes ; car c'est la pâte elle-même de cette pierre »
» qui a pris des nuances qui peuvent être utilisées par les joailliers. »
» Elle semble conduire à des recherches nouvelles sur l'origine des »
» matières bitumineuses qui se trouvent quelquefois engagées dans »
» le cristal de roche. »

Pour faciliter sur ce point les appréciations des minéralogistes et des géologues, j'ai cherché, par des essais chimiques, à jeter quelque jour sur la question soulevée.

J'ai cru intéressant pour la science de constater expérimentalement que, lorsque l'opale est injectée artificiellement par une matière bitumineuse qui lui donne les caractères physiques du quartz enfumé, il y avait entre la substance artificielle et celle naturelle identité de composition, tout au moins en ce qui concerne le principe colorant.

Il était à présumer que, si les matières bitumineuses peuvent pénétrer, dans des circonstances données, par une sorte de céméntation, dans des pierres dures et leur donner l'aspect enfumé, il devait en être de même de certains corps oxygénants ayant la propriété de détruire les matières bitumineuses.

L'expérience est venue à l'appui de cette opinion, et ce qui n'était chez moi qu'une simple présomption, est arrivé aujourd'hui à l'état de preuve matérielle.

L'opale enfumée artificiellement se blanchit complètement par

son contact, même peu prolongé, avec du nitrate, du chlorate ou du bichromate de potasse à l'état de fusion ignée. Le même phénomène a lieu en substituant à l'opale colorée par le brai, du quartz ou du cristal de roche enfumés, et, dans l'une comme dans l'autre circonstance, il se forme de l'acide carbonique.

D'autres quartz paraissent aussi devoir leur coloration à quelque matière organique combustible. Ainsi la belle couleur du quartz améthyste disparaît lorsqu'on met en contact, dans les mêmes circonstances, ce quartz avec les corps oxydants dont j'ai donné l'énumération (4). Il en a été de même d'un quartz rose.

Après ces démonstrations, on comprendra facilement que la seule calcination au contact de l'air, puisse produire des phénomènes analogues.

Au point de vue de l'imprégnation de bitumes, les agates, quoique présentant moins d'eau dans leur composition, se comportent comme l'opale. Si faible que soit cette quantité d'eau, l'agate en contient assez cependant pour qu'en s'échappant elle facilite la pénétration du brai dans la pâte siliceuse. Mais le cristal de roche, la topaze, l'aigue-marine où la silice est anhydre, ne se laissent injecter de brai, que par leurs fissures.

Notre savant confrère M. Babinet, en examinant du spath d'Islande que j'avais imbibé de brai dans les mêmes circonstances, a constaté que ce spath polarise fortement la lumière, comme les cristaux biréfringents colorés. Le rayon qui passe en plus grande abondance, dit M. Babinet, est polarisé dans un plan perpendiculaire à la section principale. C'est là un fait important qui mérite de fixer toute l'attention des physiciens.

Le bitume existe souvent d'une manière très-manifeste dans le silex pyromaque, et peut en être extrait par une lessive de soude ou de potasse caustiques, chauffées sous une pression de 4 à 5 atmosphères. Le silex est ainsi blanchi de même que s'il avait été calciné

(4) Il me reste à examiner toutefois si la décoloration, dans cette circonstance, ne résulte pas d'une modification de l'oxyde de manganèse, qui est considéré généralement comme le principe colorant des améthystes

au contact de l'air, et l'on peut lui faire reprendre sa couleur noire au moyen du brai bouillant, et détruire de nouveau cette couleur par les divers agents d'oxydation dont j'ai fait usage dans mes expériences sur l'opale enfumée.

J'ai voulu confirmer aussi par des expériences nombreuses et concluantes une autre proposition établie dans ma communication précédente, à savoir : que l'action du brai à haute température sur les matières minérales, ne se manifeste pas seulement par des infiltrations dans les fissures ou les pores de ces matières, en leur communiquant des couleurs plus ou moins sombres, mais que, dans un très-grand nombre de circonstances, ce brai intervient aussi comme désoxydant, et cela toujours sans altération de la forme ou diminution de la consistance des pierres.

A l'exemple déjà cité de la pyrolucite, de la malachite, de l'azurite, de l'arséniate de cuivre, il convient de joindre celui du sesquioxyde de fer.

Sous l'influence désoxydante du brai, le peroxyde de fer passe à l'état d'un oxyde noir dont la dissolution dans l'acide chlorhydrique précipite en vert par la potasse, et donne du bleu de Prusse par le ferrocyanide et en même temps par le ferrocyanure de potassium. Cette observation n'est pas sans importance, car l'oxyde de fer est l'un des principes colorants les plus habituels des marbres, des agates, et intervient dans la constitution d'une infinité d'autres minéraux.

Les résultats de très-nombreuses expériences m'ont permis de constater que, dans son contact à chaud avec la plupart de ces minéraux, le brai n'agissait pas seulement par infiltration, comme je viens de le dire, mais qu'il modifiait encore profondément leur composition et leur aspect physique, par la réduction partielle des oxydes qu'ils renferment.

Je résumerai le plus succinctement possible par séries et dans un ordre logique les principaux résultats obtenus.

• . — Pénétration uniforme du brai , sans actions sur les principes constituants.

A. Du marbre blanc de Carrare a été transformé entièrement en marbre noir très-dense et parfaitement polissable , et cela en opérant sur des fragments ayant près de 1 décimètre d'épaisseur.

B. Des marbres de Sainte-Anne et de Boulogne , peu chargés d'oxyde de fer , deviennent d'un fonds gris-ardoise avec des veines noires sur les points où la porosité a été plus grande.

C. Du marbre bleu fleuri prend également une couleur presque noire ; les veines de ce marbre , dues à l'oxyde noir de fer , disparaissent presque entièrement , tant la couleur générale du marbre devient sombre.

D. L'opale prend une teinte enfumée bleuâtre ; il en a été de même d'un quartz-agate couleur de miel.

E. L'arragonite fibreuse , l'analcime de feldspath et des cristaux de dolomie et de spath fluor ont tellement absorbé de brai , qu'on pouvait les considérer comme pénétrés uniformément dans toutes les parties.

II. — Pénétration locale du brai par les fissures.

A. Dans cette série se rangent les spaths d'Islande , le quartz hyalin , le cristal de roche , la topaze , l'aigue-marine , le quartz fibreux.

B. Les concrétions siliceuses que dépose l'eau du Geyser , en Islande , entièrement blanches , acquièrent les caractères d'une agate blanche rubanée de noir , susceptible de recevoir un très-beau poli.

III. — Pénétration du brai avec désoxydation des oxydes colorants.

A. Dans le marbre jaune fleuri et le marbre de Sienne , colorés principalement par du carbonate de fer hydraté , la couleur jaune

passé au gris et au noir sur les points où ce carbonate de fer est déposé en plus grande quantité dans la masse, et y détermine des veines.

B. Le marbre onyx devient gris avec veinage très-accidenté en noir, et sa dureté augmente considérablement.

C. Les marbres rouges de Bourgogne et la griotte deviennent plus foncés; les veines blanches du marbre de Bourgogne se colorent en noir. Ce dernier marbre gagne beaucoup en dureté.

D. Le portor perd ses veines dorées par la réduction du peroxyde de fer, qui lui sert de principe colorant.

E. Les marbres vert des Alpes, vert d'Égypte prennent une plus grande intensité de couleur; le marbre vert des Alpes devient plus dur et reçoit un plus beau poli: le marbre leventeau prend des couleurs plus variées et plus foncées.

F. Une agate rose veinée de brun a pris des nuances plus nourries, des cristaux de quartz logés au centre ont présenté un aspect éclatant avec reflets dorés. Une agate rubanée, colorée en rouge, jaune et blanc, a donné des résultats analogues. Une agate blanche, veinée de violet et de gris, a donné une agate grise veinée de noir.

G. Un jaspé jaune, veiné de vert, a donné de magnifiques nuances noire et rouge.

H. Une brèche siliceuse rouge, mouchetée de jaune, a pris une couleur brune mouchetée de gris.

IV. — Désoxydations sans infiltration de brai.

Désireux de produire, par désoxydation sur les marbres et les agates des modifications de couleur non influencées par la présence assombrissante du brai, j'ai maintenu des fragments de ces pierres pendant quelque temps en contact avec du cyanure de potassium fondu, et j'ai obtenu les résultats espérés de colorations nouvelles

et des plus remarquables dans toutes leurs parties. La vivacité des couleurs était, pour plusieurs agates et jaspes ainsi transformés, rehaussée par la couleur d'un blanc mat éclatant, que, sur quelques échantillons, la perte de l'eau d'hydratation a donnée à des veines siliceuses restées transparentes et presque inaperçues dans l'état primitif.

V. — Modification des matières minérales naturelles par des agents oxydants.

Entré dans la voie des réactions chimiques, j'ai fait, sur les marbres, les agates et diverses pierres précieuses, une série correspondante d'essais, en remplaçant le brai ou le cyanure de potassium par du nitrate, du chlorate ou du bichromate de potasse.

Ces agents d'oxydation, qui m'avaient déjà servi à démontrer l'identité du principe colorant du quartz et du silex enfumés naturels et de l'opale blanche enfumée par le brai, ou enfin du silex blanchi et pénétré artificiellement de brai, m'ont permis de détruire le bitume qui sert de principe colorant à beaucoup de marbres. Ainsi, le marbre hleu fleuri, maintenu en contact pendant quelque temps avec du nitrate de soude fondu, devient blanc veiné de jaune. Les marbres de Sainte-Anne, les marbres des Écaussines, ont perdu, par le même traitement, une grande partie de leur couleur noire; mais aussi, en perdant leur principe bitumineux, ces marbres, contrairement à l'effet habituel de la bitumination artificielle, ont perdu un peu de leur dureté. Cette dureté pourrait leur être rendue, toutefois, en les imprégnant de brai. Certains marbres, tels que le vert des Alpes, le vert d'Égypte, le leventeau, ont pris des couleurs plus claires très-éclatantes et des nuances nouvelles. Le marbre de Sienne a échangé sa couleur jaune contre une couleur d'un rose admirablement veiné de rouge. Les pierres siliceuses qui, comme la pierre à fusil, subissent déjà l'action oxydante de l'air à une haute température, se sont décolorées avec une rapidité extraordinaire dans des bains de nitrate, de chlorate et surtout de bichromate de potasse.

Des jaspes veinés de jaune et de vert ont passé au rouge éclatant veiné de blanc.

Une calcédoine chrysoprase a perdu une grande partie de sa couleur verte, et sa translucidité a été détruite par deshydratation. On sait que cette pierre, dans l'état naturel, est assez perméable pour qu'on ait tenté souvent de lui donner frauduleusement une couleur plus foncée, en la laissant séjourner pendant quelque temps dans une dissolution de nitrate de cuivre, qui n'a aucune action sur les principes constituants de la pierre (4).

Plus les pierres soumises à mes essais étaient dures et denses, plus l'influence des agents dont j'ai fait usage s'exerçait difficilement. Les grenats et les émeraudes pâlissent, puis parfois se décolorent, mais fort lentement. Un travail récent de M. Lœvy a déjà fait soupçonner que l'émeraude pourrait devoir sa couleur à quelque matière organique.

Une tourmaline verte d'Amérique et du quartz lydien, ont résisté aux agents d'oxydation et de désoxydation; il en a été de même des rubis, et, jusqu'ici, mes tentatives pour détruire la couleur sombre des diamants enfumés n'ont pas été couronnées de succès. Ces pierres précieuses présentent, en raison de leur densité, une grande résistance à l'action des agents oxydants qui blanchissent rapidement le quartz, le cristal de roche enfumé et les quartz améthyste. Il importe d'ajouter que, dans le traitement du diamant, on se trouve placé entre deux écueils : celui de ne pas agir assez énergiquement pour détruire les matières colorantes accidentelles dont ils sont imprégnés, et celui de brûler le diamant lui-même. Ainsi, l'action du bichromate de potasse, à une température élevée, donne

(4) Il importe aussi de bien saisir la distance qui sépare mes transformations chimiques des applications presque superficielles, sur des marbres blancs, de quelques matières colorantes organiques qui s'altèrent en peu de temps et ne participent en rien à la constitution du marbre.

Pour mieux varier dans l'industrie l'aspect des marbres et des agates, mes transformations peuvent se faire à volonté sur une partie seulement de leur masse, en ne plongeant pas entièrement ces pierres dans les bains oxydants ou désoxydants.

lieu à une combustion lente du diamant ; sa surface devient rugueuse et se recouvre d'oxyde vert de chrome qui y adhère avec une grande force et dont je n'ai pu le dépouiller que par un traitement subséquent au nitrate de potasse. J'ai commencé des expériences dans lesquelles je cherche à remplacer une température très-élevée, qui expose à brûler le diamant, par une action prolongée à température modérée. Entré dans la voie tracée, il ne me parait pas impossible d'arriver au but de ces dernières tentatives, dont le succès intéresserait à un haut degré la joaillerie. Lorsque l'on fait agir le bichromate de potasse sur des opales ou des agates imprégnées de bitume, ce bichromate est également décomposé par le carbone, et les opales se teignent en vert. La seule imprégnation de bichromate de potasse, et l'action subséquente d'une température assez élevée pour décomposer ce sel, permettent d'arriver au même résultat, sans l'intervention désoxydante d'une matière bitumineuse.

VI. — Infiltrations métalliques par réduction.

La facilité avec laquelle, à une température élevée, certains liquides peuvent pénétrer dans des pierres dures, m'a conduit à imaginer un moyen d'introduire des lamelles de plomb ou d'argent dans des cristaux de roche, des topazes, etc.

A cet effet, je fais chauffer au rouge brun ces cristaux dans un bain de chlorure de plomb ou de chlorure d'argent, et, lorsque les fissures des pierres immergées sont bien imprégnées du composé métallique, je les laisse refroidir lentement, pour ensuite réduire l'oxyde ou les chlorures, en plaçant les cristaux qui en sont imprégnés, enveloppés de feuilles de zinc, dans de l'acide sulfurique étendu d'eau. Dans ces circonstances, l'hydrogène naissant réduit le plomb et l'argent, d'abord à la surface, puis successivement jusque dans les parties les plus centrales des cristaux. J'ai été conduit à faire ces dernières expériences par le désir de donner une explication des infiltrations métalliques naturelles.

En général, dans mes études sur toutes ces transformations, j'ai

pris pour guide les réactions qui doivent s'accomplir souvent, mais très-lentement, dans la nature, et qui donnent lieu à une foule d'épigénies. Dans leur formation, les produits naturels ont dû se trouver sous des influences tantôt oxydantes, tantôt désoxydantes; ainsi, sans faire intervenir les agents chimiques spéciaux auxquels j'ai eu recours comme moyen de démonstration, nous trouvons dans l'action lente de l'air une source inépuisable d'oxygène toujours prêt à entrer en combinaison, et les corps sont souvent admirablement disposés à ces combinaisons, par leur nature poreuse ou leur constitution chimique : de même il existe une cause permanente de désoxydation dans les altérations que subissent les matières organiques par la putréfaction et la présence des matières bitumineuses qui sont les derniers produits organiques de leur décomposition.

Aussi, n'est-il pas étonnant de trouver beaucoup de minéraux calcaires et siliceux plus ou moins imprégnés de bitume, et, dans ce cas, les oxydes qui peuvent les accompagner se présentent généralement au minimum d'oxydation. Ces mêmes minéraux, au contact de l'air, subissent des modifications qui consistent principalement dans la superoxydation des oxydes entrés dans leur formation. Ces effets se remarquent d'une manière remarquable dans certains marbres, où la masse générale se trouve chargée de protoxyde noir de fer, et où des crevasses ont été pénétrées subsequmment de calcaire chargé de sesquioxyde de fer.

VII. — Modifications dans la couleur, la dureté et la cristallisation dues à l'action de certains fluides élastiques.

Comme il entre dans le cadre de mes recherches sur la conservation des matériaux de construction et d'ornementation, d'étudier successivement tous les genres d'altération auxquels ces matériaux sont habituellement ou peuvent être exceptionnellement exposés, j'ai cru devoir rendre aussi complète qu'il m'a été possible de le faire, la série de mes expériences concernant en particulier l'action

des corps oxydants ou désoxydants sur les marbres, les agates et les pierres usitées dans la joaillerie.

J'ai été d'autant plus encouragé à approfondir ces recherches, qu'à chaque pas elles augmentaient d'intérêt au triple point de vue de la formation des matières minérales naturelles, de leurs transformations et de leur cristallisation, et qu'elles se rattachaient directement à un travail que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en 1857 (1), travail où j'envisageais les mêmes phénomènes dans la formation des roches par la voie humide.

Après avoir constaté que, par une sorte de cémentation ou une pénétration par capillarité, les propriétés caractéristiques de certains agents chimiques, les uns oxydants, les autres désoxydants, s'exerçaient sur les oxydes métalliques colorants engagés dans les marbres et même dans les pierres siliceuses les plus dures, lorsque ces agents sont mis en contact à l'état de fusion ignée avec ces matières minérales, je devais présumer que des modifications analogues pouvaient être produites avec plus de facilité encore, en faisant intervenir à l'état de fluides élastiques des agents ayant les mêmes propriétés et en favorisant également les réactions par une température plus ou moins élevée, selon la nature des minéraux et leur plus ou moins facile décomposition par la chaleur.

Dans la nature, les phénomènes de l'altération des roches ont lieu le plus souvent par l'exposition de ces roches à des vapeurs ou à des gaz altérants, en dehors des circonstances normales où l'air est le principal agent d'oxydation; cela est vrai surtout lorsqu'il s'agit des émanations volcaniques. Dans ces derniers cas, un point important restait à examiner : c'est la nécessité de l'intervention des hautes pressions à laquelle les géologues ont souvent subordonné des réactions, que nous ne pouvons apprécier que par leurs résultats.

Des expériences nombreuses tentées dans cette direction m'ont

(1) *Comptes-rendus des séances de l'Académie des Sciences, séances du 9 et du 15 novembre 1857.*

démontré jusqu'à quel point les matières minérales, même les plus dures et les mieux cristallisées, peuvent être pénétrées par les gaz lorsque leur porosité est augmentée par une élévation de température, et avec quelle facilité les réactions chimiques peuvent être produites par ces gaz au contact des oxydes que ces matières minérales contiennent.

Je vais énumérer sommairement les principaux résultats produits en dirigeant des courants de gaz sur diverses de ces matières, contenues dans des tubes de porcelaine et chauffées à des températures élevées, mais non susceptibles de les décomposer.

A. Oxygène. — Les marbres colorés par des matières bitumineuses se décolorent. Les agates, les jaspes jaunes ou verts prennent une couleur brune ou d'un rouge vif. Les quartz enfumés, les améthystes, les topazes se décolorent et conservent leur transparence. La couleur des émeraudes, du saphir, du disthène bleu et du grenat pâlit. Les cornalines rouges et jaunes se décolorent, mais la silice qui les constitue, en perdant son eau d'hydratation, devient d'un blanc mat. Il en est de même des veines transparentes ou translucides, qui traversent certains jaspes.

B. Deutoxyde d'azote. — Ce gaz agit d'une manière générale comme l'oxygène : il décolore de même l'améthyste, la cornaline. Une turquoise soumise à l'action de ce gaz au rouge brun a éclaté, mais les fragments ont conservé leur belle couleur bleue.

C. Chlore. — Son action ne diffère pas de celle des gaz précédents, quant à la décoloration de certaines pierres précieuses : le diamant seul avec le rubis et le saphir ont résisté. Par l'action du chlore et du gaz acide chlorhydrique, des agates et des jaspes colorés en vert et en orange ont pris une couleur brune. L'action de l'acide chlorhydrique sec a transformé en chlorure de calcium soluble dans l'eau, et cela à une grande profondeur, des veines de carbonate de chaux cristallisé qui traversaient les minéraux soumis à l'essai. Cet acide permet ainsi de faire un examen en quelque sorte anatomique de certains mélanges minéraux et de sim-

plifier leurs formules. Il peut permettre encore d'enlever par sublimation à des agates rouges et à d'autres minéraux une partie du peroxyde de fer qui les imprègne et qui se transforme en perchlorure de fer volatil.

D. *Hydrogène*. — Les marbres et les agates colorés en rouge par l'oxyde de fer prennent une couleur noire par l'effet de la réduction de cet oxyde. La malachite est réduite à l'état métallique ; le lapis-lazuli noircit ; un zircon d'Expailly coloré en grenat s'est décoloré, mais des veines noires y sont devenues apparentes. En soumettant ensuite ce zircon à un courant d'oxygène, les veines noires se sont transformées en veines rouges, et la pâte de la pierre est restée incolore et transparente.

E. *Ammoniaque*. Le granit rouge prend une couleur noire de même que le jaspe sanguin. La malachite est réduite à l'état métallique, et, ainsi que je l'ai démontré déjà, la pyrolucite est transformée en protoxyde de manganèse avec production d'acide nitrique, le protoxyde conservant la forme cristalline de la pyrolucite.

F. *Cyanogène*. — Ce gaz agit comme un désoxydant énergique ; il décolore l'améthyste, la cornaline jaune et rouge, avec dépôt de charbon dans les fissures de ces pierres. Les agates rouges deviennent noires par réduction de l'oxyde de fer.

G. *Acide sulfhydrique*. — Le diamant enfumé, le diamant jaune et le saphir n'ont pas subi d'altération. Le rubis a pris une teinte violacée. Le quartz rose et l'améthyste se sont décolorés sans cesser d'être transparents. La cornaline rouge s'est décolorée et a perdu sa transparence par déshydratation. La turquoise a pris une couleur noire ; les marbres, les agates, les granits colorés par de l'oxyde de fer ont pris une couleur noire. De l'oxyde de fer pur, s'est transformé en une masse noire recouverte sur les points les plus chauffés d'un vernis cristallin jaune, avec l'éclat métallique d'un sulfure de fer naturel.

J'ai constaté déjà qu'en opérant à froid ou à des températures modérées, l'acide sulfhydrique transformait le carbonate de plomb

natif en sulfure de plomb conservant la forme des cristaux du carbonate de plomb, et que la malachite donnait dans ces mêmes circonstances, du sulfure de cuivre qui conserve l'aspect fibreux et rubané de la malachite; enfin, qu'une épigénie analogue est obtenue en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur du formiate de plomb.

J'ai étendu ces réactions à la transformation en sulfures, d'autres produits cristallisés, notamment du carbonate de thallium qui m'a donné du sulfure de thallium présentant la cristallisation prismatique du carbonate; mais en répétant ces expériences, je me suis aperçu que si, après que les sulfures pseudo-morphiques sont ainsi obtenus, on continue de les maintenir dans un courant d'acide sulfhydrique en élevant graduellement la température, il arrive un moment où les cristaux pseudomorphiques se détruisent pour donner naissance à des groupements de cristaux affectant les formes cristallines propres aux sulfures.

M. Des Cloiseaux a eu l'obligeance de faire un examen attentif de ces cristaux artificiels et les a trouvés, quant à leur forme cristalline, généralement conformes aux sulfures naturels; mon travail contient quelques indications données à cet égard par ce savant cristallographe. Le courant de gaz favorise considérablement ces transformations en donnant aux molécules des sulfures une plus grande mobilité et en facilitant leur volatilisation. C'est ainsi que le sulfure de plomb provenant par épigénie du carbonate, donne par volatilisation de magnifiques cristaux cubiques à faces éclatantes, avec très-peu de trémies. Ces cristaux se fixent aux parois intérieures des tubes de porcelaine où la réaction a eu lieu.

Le sulfure de cuivre provenant par épigénie de la malachite donne des tables hexagonales, sans macles apparentes, comme la cupréine de Breithaupt, et paraissant se cliver suivant la base des cristaux. Du protoxyde de cuivre naturel, soumis à un courant d'acide sulfhydrique, a donné naissance à un sulfure de cuivre présentant une croûte cristalline d'un bleu indigo cuivreux correspondant au sulfure naturel, connue sous le nom de *Kupfer-indig*. Ajoutons que, d'après M. Des Cloiseaux, la cupréine, ou sulfure

de cuivre hexagonal , est souvent associée dans la nature à la malachite.

D'autres cristallisations de sulfures artificiels ont été obtenues en soumettant , à des températures élevées , les oxydes d'argent et de cadmium à un courant d'acide sulfhydrique. Le sulfure d'argent a été obtenu cristallisé en dodécaèdres rhomboïdaux groupés d'une netteté remarquable. Le sulfure de cadmium est brun et transparent ; il cristallise en prismes dodécagones réguliers terminés par une base ou par une ou deux pyramides hexagonales qui n'ont pu être déterminées.

Le sulfure de thallium , plus volatil que les deux précédents et se rapprochant en cela du sulfure de plomb , donne des lamelles cristallines qui , dans une première expériences ont été agglutinées , par suite d'une température trop élevée.

VIII. — Considérations générales.

Lorsqu'on envisage les modifications diverses que subissent les oxydes métalliques engagés dans les pâtes siliceuses et dans les marbres, par l'influence des agents d'oxydation, de réduction ou de sulfuration, l'on arrive à reconnaître que ces modifications sont quelquefois de puissantes causes de désagrégation de ces pierres, indépendamment des changements qui en résultent dans la coloration. De même que l'eau qui a pénétré dans les pierres poreuses les brise par son gonflement lors de sa congélation, de même des oxydes en se peroxydant ou en se changeant en sulfures peuvent à la longue produire la désagrégation des pierres les plus dures.

Quand il y a soustraction de matière par désoxydation de certains oxydes ou destruction de matières bitumineuses , la dureté des pierres diminue et la porosité augmente, et, dans ces cas , la cause de la désagrégation n'est pas aussi grande ; mais il ne saurait en être de même lorsque , dans une pierre , 100 d'oxygène, par exemple , sont portés à 150 , ou lorsque 100 d'oxygène sont remplacés par 200 de soufre. Dans ces derniers cas , les causes de

désagrégation sont les mêmes que lorsque, dans un plâtrage ou dans des pierres poreuses, il se développe du salpêtre par une fixation abondante d'oxygène. Ainsi, par ces actions chimiques, il y a souvent diminution dans la dureté, tandis que le contraire a lieu, comme je l'ai signalé précédemment, lorsque le brai pénètre dans les marbres; dans ces derniers cas, les marbres sont toujours plus durs et susceptibles de recevoir un plus beau poli.

Dans la plupart de mes expériences, où des modifications de couleurs ont été produites par superoxydation, j'ai dû faciliter l'action des agents d'oxydation par une température élevée; mais ces mêmes phénomènes s'accomplissent indubitablement aussi à la température ordinaire, par la seule action de l'oxygène de l'air. Seulement, dans ce dernier cas, ils s'accomplissent beaucoup plus lentement. Pour s'en convaincre, il suffit d'examiner attentivement l'action de l'air sur les marbres qui ont servi de revêtement extérieur à d'anciens monuments. Le Dôme et le Baptistère de Florence présentent à cet égard un exemple frappant.

Les jaspes colorés eux-mêmes ne résistent pas à l'action prolongée de l'air, surtout lorsque leur porosité est augmentée par la dissolution dans l'eau pluviale, des veines de carbonate de chaux qui les traversent souvent. Ces altérations des pierres naturelles justifient à un haut point la préférence que, dans l'antiquité et le moyen-âge, on a généralement donnée à l'émail dans la confection des mosaïques destinées au décor extérieur. Certes, si les mosaïques de Saint-Marc à Venise, de Saint-Pierre à Rome, et du portail de la cathédrale d'Orvieto, avaient été faites en pierre, elles n'eussent pas conservé cette fraîcheur de coloration qui les fait tant admirer aujourd'hui. Cette réflexion s'applique surtout aux mosaïques de Pompéi, qui constituent une des plus grandes richesses du musée de Naples.

Un grand nombre de mes essais viennent à l'appui de l'opinion que beaucoup de nos pierres précieuses sont colorées par des matières organiques. Cette opinion a été émise déjà par M. Lewy, en

ce qui concerne l'émeraude, et par M. Gauthier de Claubry en ce qui concerne la cornaline rouge.

J'ai démontré que cette décoloration ne s'arrêtait pas à ces pierres; qu'elle s'appliquait entre autres pierres précieuses à l'améthyste, dont l'oxyde de manganèse est généralement considéré comme le principe colorant. Cependant, Heintz, dans une analyse de l'améthyste, n'y a pas trouvé plus de 1/10000 de manganèse, et d'ailleurs la décoloration de l'améthyste en présence des gaz désoxydants rend difficilement contestable l'opinion de l'existence d'une matière organique. Le quartz rose de Rabenstein contient 1 pour 100 environ d'oxyde de titane. Il serait imprudent de se prononcer en faveur de la coloration de ce quartz par des matières organiques, s'il est vrai qu'il jouit de la propriété de reprendre sa couleur rose, quelque temps après qu'elle a été détruite par la chaleur.

Le fait le plus important, au point de vue géologique, qui résulte des recherches dont je viens de présenter le résumé, c'est que lorsque des matières minérales ont pris, par des épigénies, des formes pseudomorphiques, leurs molécules conservent une tendance à constituer des cristaux ou des groupes de cristaux d'après les formes qui leur sont propres, formes que ces corps affectent habituellement dans la nature; mes résultats démontrent de plus que ces transformations peuvent être obtenues sans pression et sous l'influence des causes mêmes qui ont déterminé l'épigénie, avec la seule différence d'une plus grande élévation de température.

Les exemples que j'ai cités pourront jeter quelque jour nouveau, sur les phénomènes si variés qui se produisent sous l'influence des émanations volcaniques, dans des circonstances où la production des sulfures est si fréquente et où des cristallisations analogues à celles du fer oligiste spéculaire, peuvent certainement avoir lieu. J'ai constaté, dans un travail publié en 1858 (1), que des cristaux isolés peuvent se produire par la voie humide, sans qu'il y ait d'eau de cristallisation. Aujourd'hui je viens signaler de nouveaux exem-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 17 mai 1858.

ples, où des cristaux non volatils isolément se produisent sous l'influence de courants gazeux à la pression ordinaire, en surexcitant la propriété cristallogénique de certains oxydes ou sulfures par l'action d'une température élevée.

Puisse l'ensemble de ces faits éclaircir quelques points encore obscurs de l'étude des nombreuses modifications que les matières minérales subissent à la surface du globe.

IX. — Nature des principes colorants des minéraux. Analyse par la voie gazeuse.

Les matériaux de nos constructions subissent quelquefois, dans leur couleur, des altérations accidentelles qu'il importe de ne pas confondre avec les effets de l'action lente de l'air. Ainsi, j'ai été à même de constater qu'à Rome, où tous les anciens monuments ont pris un aspect fauve légèrement doré, il y aurait erreur d'attribuer exclusivement, comme cela a lieu généralement parmi les artistes, ce ton chaud à l'action de l'air et du soleil.

Dans une visite que j'ai faite des principaux monuments romains dans la société et avec l'assistance empressée de M. Visconti, le savant directeur des Musées des États pontificaux, j'ai été tellement frappé de cette coloration, que j'ai voulu chercher à en constater la véritable cause.

Je n'ai pas tardé à m'apercevoir que la généralité des constructions romaines sont faites, de temps immémorial, avec un tuf calcaire, le travertin, et que le mortier qui sert à assembler ces pierres est préparé avec un mélange de chaux et d'une sorte de pouzzolane de couleur violette, contenant une très-grande quantité de sesquioxyde de fer. Or, ces mortiers ferrugineux, pénétrés par de l'eau pluviale, lui cèdent une grande quantité d'oxyde de fer qui, à l'état de dissolution à la faveur d'un excès d'acide carbonique, pénètre dans le tuf calcaire, on dans les plaques de marbre qui lui servent souvent de revêtement, et vient se déposer plus particulièrement à leur surface au fur et à mesure que l'acide carbonique qui lui sert de dissolvant s'échappe.

Ces sortes de colorations se remarquent aussi accidentellement dans nos propres monuments, partout où des crampons de fer ont été employés pour relier les pierres les unes avec les autres et partout où des bas-reliefs en fer ont été fixés sur du marbre. Lorsque ce sont des statues ou des bas-reliefs en bronze, les pierres en contact prennent une teinte verte. Il est facile de constater ces phénomènes sur la place de la Concorde, à Paris, au pied des candélabres en bronze; à Rome, au musée du Vatican, plusieurs des chefs-d'œuvre de sculpture en marbre blanc présentent des taches de rouille très-étendues, occasionnées par des boulons de fer, engagés dans le marbre dans un intérêt de consolidation. Une tache pareille existe sur un des bas-reliefs qui décorent le piédestal de la statue de Henri IV, à Pau. Lorsque le dépôt d'oxyde de fer n'est que superficiel, un lavage à chaud avec une dissolution d'acide oxalique rétablit la couleur blanche des marbres ou la couleur naturelle des pierres.

Ce n'est pas seulement le carbonate de fer ou de cuivre dissous dans l'eau qui peut occasionner ces colorations; j'ai démontré déjà qu'une dissolution de sulfate de ces métaux, en contact à chaud avec les pierres calcaires poreuses, les teignait en vert ou en brun, avec dégagement d'acide carbonique et formation de sulfate de chaux. A froid l'action, quoique plus lente, est la même, ce qui explique comment les sulfures métalliques peuvent, par des altérations successives, de même que les métaux, colorer des pierres calcaires, des coquilles, des os, etc.

En dehors de ces altérations entièrement accidentelles, il existe des modifications naturelles dans les couleurs des matériaux de construction; elles résultent généralement de phénomènes de combustion et d'oxydation ou de décomposition lente; ainsi, certaines colorations par des matières organiques peuvent disparaître, certains oxydes au minimum d'oxydation peuvent passer, au contact de l'air, à un état d'oxydation plus avancé, et lorsque les matériaux sont enfouis en terre, il peut y avoir des phénomènes de réduction. Certains oxydes peuvent aussi, sous l'influence d'émanations sulfu-

reuses, passer à l'état de sulfures, de même que des sulfures peuvent passer à l'état d'oxydes; enfin, la décomposition lente d'un silicate de fer peut occasionner des taches jaunes sur certaines pierres siliceuses qui présentent quelque porosité. Pour bien apprécier d'avance ces modifications, il importe que l'analyse des pierres ait déterminé d'une manière précise leur principe colorant.

Déjà, par mes précédentes expériences, faites en vue du perfectionnement des analyses qualitatives, je crois avoir ouvert un vaste champ à des investigations nouvelles, en démontrant la grande perméabilité des pierres les plus dures, et la possibilité de soumettre à une foule de réactions chimiques leurs matières colorantes. Nos connaissances sur la véritable nature de ces matières laissent aujourd'hui beaucoup à désirer. Ainsi, la cause de la coloration de la plupart des pierres précieuses est encore problématique, et souvent, à défaut de pouvoir constater, au moyen d'essais par la voie humide ou par la voie sèche, l'existence de quelque oxyde métallique colorant, nous attribuons cette coloration, non sans quelque hésitation, à une matière organique.

Il est deux faits qui ont particulièrement fixé mon attention dans mes recherches : c'est que, lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur un fragment de jaspe veiné et coloré par de l'oxyde de fer, du carbonate de chaux infiltré sous forme de veines dans la pâte siliceuse a été transformé en chlorure de calcium dans toute l'épaisseur du fragment de jaspe, et qu'après la réaction, un simple lavage à l'eau a permis de déplacer toute la partie calcaire; et, en second lieu, qu'une partie de l'oxyde de fer qui avait coloré le jaspe a été enlevée à la pierre par volatilisation, après sa transformation en chlorure de fer.

Il y a là de véritables résultats analytiques qui m'ont suggéré l'idée d'enlever aux pierres siliceuses, par un procédé analogue, l'acide silicique lui-même, afin de pouvoir constater plus facilement la nature des principes colorants ou des corps étrangers qui s'y trouvent associés.

Au lieu d'un courant d'acide chlorhydrique, j'ai été conduit à tenter l'action, à une température élevée, d'un courant d'acide fluorhydrique sec. On sait avec quelle facilité cet acide attaque la silice partout où elle se rencontre, soit isolée, soit en combinaison avec les différents oxydes, aussi, les savants qui se sont occupés avec le plus de succès de l'analyse ont-ils appliqué leurs efforts à faire intervenir cet agent comme moyen de dosage de ce corps. Berzélius et Henri Rose ont proposé de décomposer, par l'acide sulfurique concentré, du spath fluor en présence des silicates à analyser, mais les corps étrangers que peut contenir le spath fluor se trouvent ainsi mêlés aux oxydes associés à la silice, et en outre ces oxydes se trouvent engagés dans une grande masse de sulfate de chaux.

Pour arriver à des résultats plus certains, on a eu recours à l'acide fluorhydrique concentré et fumant avec lequel les silicates pulvérisés doivent être mis en contact. Ce procédé expose, par le maniement d'un acide aussi dangereux que l'acide fluorhydrique, à de si graves inconvénients, que l'on y a eu rarement recours; il nécessite d'ailleurs toujours de réduire à l'état d'une poudre impalpable des minéraux souvent assez durs pour détacher, pendant la pulvérisation, des parcelles de silice des mortiers d'agate, ce qui peut vicier les résultats de l'analyse. Enfin, nous lisons dans les *Annales de Poggendorff*. t. XLIV, p. 134, que M. Brunner a proposé de placer le silicate à analyser, en poudre impalpable, humectée avec de l'eau ou de l'acide sulfurique faible, dans une capsule en platine suspendue au milieu d'une atmosphère de gaz fluorhydrique, produit par la réaction de l'acide sulfurique sur le spath fluor, dans un vase en plomb hermétiquement clos et maintenu à une chaleur modérée.

Par ce procédé, il a fallu six à huit jours de temps à M. Brunner pour attaquer 1 ou 2 grammes de silicate; il est donc d'une excessive lenteur, et, dans son application, de la silice en gelée reste dans la capsule de platine mêlée aux oxydes qui lui étaient associés. L'opération peut être rendue plus rapide en élevant la température,

mais dès lors il se perd beaucoup de vapeurs très-incommodes. Ainsi, comme on le voit, les propriétés caractéristiques de l'acide fluorhydrique ont depuis longtemps fixé l'attention des chimistes les plus éminents, et mis leur sagacité à l'épreuve, mais le mode d'utilisation de l'action de cet acide, laisse toujours beaucoup à désirer.

En constatant la perméabilité, à une température élevée, des pierres siliceuses les plus dures, et en mettant en application d'une façon très-simple l'expulsion de la silice de ces pierres par un courant de gaz fluorhydrique sec, je suis arrivé à isoler d'une manière absolue les oxydes en combinaison avec la silice et à en permettre l'analyse par les procédés ordinaires sans avoir recours à l'emploi de la potasse ou du carbonate de potasse, ou enfin de la baryte caustique, tous procédés fort longs, et dont l'exactitude dépend de la pureté des masses considérables d'agents, qu'il est nécessaire de mettre en œuvre.

Si les fluorures correspondant aux oxydes associés à la silice, étaient tous fixés à une température élevée, il suffirait, après l'action du gaz fluorhydrique, de traiter le résidu par de l'acide sulfurique concentré et de chauffer le résultat de la réaction au rouge pour avoir tous ces oxydes à l'état de sulfate. Mais il est certains fluorures, et notamment le fluorure de fer, qui sont volatils et qui sont entraînés en tout ou en partie par le gaz fluorhydrique mêlé de fluorure de silicium; il devient, par conséquent, nécessaire de les rechercher dans les résultats de la condensation de ces gaz ou d'avoir recours, comme moyen complémentaire de recherches, à une analyse par la potasse. Toutefois, cette complication n'existe pas pour la plupart des oxydes dont il s'agit le plus souvent, et en particulier dans l'industrie, de constater la nature et la quantité; ainsi, j'ai appliqué avec succès la méthode nouvelle à l'analyse des feldspath, des verres, des cristaux, des émaux, des vitraux colorés, etc., et elle m'a donné des résultats constants et d'une grande précision.

Voici quelques détails sur la manière dont j'ai opéré :

J'ai fait construire en platine tout un appareil approprié à cette

analyse. Il consiste en une cornue où se produit l'acide fluorhydrique, au moyen de l'action, à une chaleur fort ménagée, de l'acide sulfurique monohydraté sur la cryolithe blanche ou, à défaut, sur le spath fluor le plus pur; en un tube étiré destiné à contenir des nacelles où se loge la matière à analyser; enfin en divers petits tubes accessoires, pour établir la communication entre la cornue et le tube où doit s'opérer la réaction, et entre ce dernier et les appareils de condensation et d'absorption des vapeurs, qui peuvent être en caoutchouc vulcanisé, de même que le corps de la cornue peut être construit en plomb.

La matière minérale est placée en petits fragments de 2 à 3 grammes dans les nacelles, et le tube qui les contient doit être chauffé à une chaleur d'un rouge brun, pendant qu'un courant de gaz fluorhydrique sec le traverse. L'opération dure environ une heure pour le traitement d'une dizaine de grammes de pierre, et ce temps suffit généralement pour que toute la silice que cette pierre a pu contenir, ait disparu par sa transformation en gaz fluosilicique; dans la nacelle se trouvent à l'état de fluorure les oxydes métalliques qui avaient été associés à la silice. Pour faire l'analyse des matières naturelles ou artificielles, où la silice ne forme pas la presque totalité du composé, il convient de n'opérer que sur des quantités moindres, sur 2 grammes par exemple, et de pulvériser le produit à analyser ou de le réduire en très-petits fragments.

Dans le contenu de la bouteille de caoutchouc qui termine l'appareil et qui doit recevoir un peu d'eau, il convient de rechercher les fluorures volatils. Les joints de l'appareil en platine sont hermétiques et à frottement, et le récipient en caoutchouc doit être entièrement plongé dans de l'eau froide et porter à sa partie supérieure un tube abducteur qui s'engage à son extrémité dans une éponge humide pour condenser les dernières traces de vapeurs.

Le mode d'investigation que je viens d'indiquer m'a permis d'abord de constater qu'aucun oxyde métallique n'existe dans l'amé-

thyste, que le gaz fluorhydrique à chaud amène la décoloration des émeraudes et du quartz jaune, que le diamant enfumé, le diamant jaune et le rubis ne sont pas altérés dans leur couleur, que le saphir bleu prend une teinte légèrement violacée; enfin, qu'après la séparation totale ou partielle de la silice il a été possible de constater, au moyen du spectroscope, ou par la simple coloration de la flamme du gaz en jaune et en violet, la présence de la soude et de la potasse dans l'améthyste, dans le quartz, le silex pyromaque, le jaspé, etc., ce qui vient à l'appui de l'opinion que j'ai émise dès 1844, de l'intervention des alcalis dans la formation des pâtes siliceuses naturelles produites par la voie humide. Le disthène bleu laisse un résidu ferrugineux et des fluorures de potassium et d'aluminium; la trémolite et un pyroxène m'ont donné des traces de potasse et de soude.

Enfin, et c'est un point important à constater, une cornaline rouge qui s'était décolorée en passant à un blanc mat sous l'influence des gaz oxydants et des gaz désoxydants, et dont par conséquent j'étais porté à attribuer la couleur à une matière organique, ayant été soumise à chaud à l'action d'un courant de gaz fluorhydrique sec, a laissé dans la nacelle de platine, après la gazéification de la silice, un résidu ferrugineux. Ce résultat ferait supposer que dans la formation des produits naturels l'oxyde de fer peut intervenir dans des conditions d'oxydation ou dans un simple arrangement moléculaire particulier qui lui donne des propriétés colorantes qui n'existent plus lorsque la calcination, sous l'influence des gaz réducteurs ou des gaz oxydants ou même de l'air, amène cet oxyde à l'état métallique ou de sesquioxyde de fer.

Je considère ce dernier fait comme très-digne de fixer l'attention des minéralogistes et des chimistes: c'est un des côtés sérieux de l'application du gaz fluorhydrique, dans les conditions que j'ai indiquées. Si, au point de vue de l'analyse quantitative des silicates naturels ou artificiels, le procédé nouveau se complique lorsque dans ces recherches il se trouve des oxydes dont les fluorures sont volatils, il faut reconnaître cependant que ces essais par la voie

gazeuse présentent d'immenses avantages sur les procédés habituellement en usage.

Je crois avoir mis entre les mains des chimistes un moyen simple et expéditif de faire, sans danger pour l'opérateur, d'une manière expéditive et sûre, l'analyse de la plupart des pierres siliceuses et d'un grand nombre de silicates naturels ou artificiels; je crois les avoir mis sur la voie de la constatation de la véritable cause de la coloration de certaines pierres, et enfin avoir ouvert un nouveau champ d'expérimentation aux recherches spectrales déjà si fécondes en résultats nouveaux, et qui trouveront dans les essais par la voie gazeuse des auxiliaires utiles pour interroger, en quelque sorte, les minéraux sur la nature du dissolvant qui a concouru à leur formation

HYGIÈNE.

CONSIDÉRATIONS

SUR

L'EMPLOI DU SULFATE DE CUIVRE ET DE DIVERSES AUTRES MATIÈRES SALINES

DANS LA FABRICATION DU PAIN.

1829.

(Société des Sciences de Lille, VII, 39).

Chargé à plusieurs reprises par les tribunaux d'examiner, par des procédés chimiques, du pain soupçonné de contenir des substances nuisibles à la santé, j'ai recueilli sur l'adultération du pain, un certain nombre de faits que je m'empresse de consigner, dans l'espoir qu'ils pourront guider les personnes chargées de ces sortes d'examen en leur évitant un grand nombre de tâtonnements, et qu'ils serviront surtout à éveiller l'attention de l'autorité, sur une matière d'un intérêt si grave et si direct pour la société entière.

Pour traiter ce sujet avec quelque ordre, je le diviserai en deux parties :

Dans la première je parlerai, en plusieurs sections différentes, de l'introduction dans le pain du sulfate de cuivre, de l'alun, du carbonate de magnésie, du carbonate d'ammoniaque; enfin, de tous les autres produits qui semblent avoir été mis en usage. Après avoir consigné ce que j'ai pu recueillir sur l'origine de l'emploi de ces produits, sur les proportions qui ont été adoptées, et sur l'action qu'ils exercent, je m'occuperai de décrire les procédés dont j'ai fait usage pour déceler la présence de ces corps, même en quantités minimales.

Dans la seconde partie, je déterminerai par des expériences exactes, l'action que les divers sels dont il est question, exercent sur la fabrication du pain. J'y présenterai par tableaux synoptiques, les résultats que j'ai obtenus par la cuisson d'un très-grand nombre de pains préparés avec introduction de diverses matières salines en quantités différentes. De ces expériences je déduirai mes conclusions sur la manière d'agir de ces produits, en recherchant jusqu'à quel point ces résultats pouvaient être présumés d'après les principes de la théorie chimique.

PREMIERE PARTIE.

§ I. — DU SULFATE DE CUIVRE, DE SON EMPLOI DANS LA FABRICATION DU PAIN.

Depuis quelque temps, l'attention publique a été fréquemment occupée de la fraude odieuse commise par un grand nombre de boulangers, par l'introduction d'une certaine quantité de sulfate de cuivre dans le pain.

Le nord de la France et la Belgique paraissent avoir été jusqu'ici seuls le théâtre de pareils empoisonnements publics. Je n'ai rien appris de bien positif sur l'époque à laquelle remonte l'origine de l'emploi du sulfate de cuivre dans la boulangerie, voici ce qui a été dit en décembre 1828, dans un journal de Bruxelles: « Il paraît que

» cette composition vénéneuse est employée dans presque toute la
» Belgique depuis 1816 et 1817, fatales années que n'ont point
» encore oubliées les malheureux. A cette époque le grain était
» généralement d'une mauvaise qualité, et cela au point que les
» meilleurs boulangers ne réussissaient pas à faire de beau pain ;
» pour ôbvier à cet inconvénient et afin de tromper subtilement le
» consommateur, en mêlant encore dans la farine des fêveroles,
» haricots secs, et autres substances panéifiables, quelques-uns
» eurent la coupable audace de faire usage d'alun bleu. » Plus loin
il est dit : « Les avantages que ces hommes cupides retiraient et
» retirent encore aujourd'hui de l'emploi du sulfate de cuivre, sont
» en grand nombre ; d'abord la facilité de pouvoir se servir de
» farine d'une qualité médiocre et mêlée, moins de main-d'œuvre
» et une panification prompte donnée à la pâte, ce qui rend la
» mie et la croûte plus belles ; l'avantage de pouvoir employer
» une plus grande quantité d'eau, ce qui fait augmenter le poids
» du pain, etc., etc. »

Voici les renseignements que j'ai recueillis sur la manière dont le sulfate de cuivre était employé chez un boulanger de Tourcoing qui a subi dernièrement une condamnation au tribunal de police municipale. Ces renseignements m'ont été fournis par un garçon boulanger qui avait, pendant longtemps, fait usage de ce produit vénéneux, sans en connaître ni le nom, ni la nature. Je conserverai autant que possible ces propres expressions.

« Dans les mauvaises années, comme celle-ci, l'addition du
» vitriol bleu est très-utile, parce que les farines sont généralement
» humides et que le pain *pousse plat* (la pâte s'étend en largeur
» et ne lève pas), inconvénient auquel on obvie par l'emploi du
» vitriol bleu, qui fait *pousser gros*, tout en retenant une plus
» grande quantité d'eau dans le pain, ce qui donne au boulanger
» une assez belle économie de farine. Les quantités de la liqueur
» bleue ajoutées sont extrêmement faibles, une tête de pipe
» pleine est versée dans l'eau nécessaire pour une cuisson. Lorsque

» la farine est de très-mauvaise qualité, on en ajoute un peu plus.
» L'addition de cette liqueur bleue ne se fait jamais en présence
» d'étrangers, non parce que le boulanger sait que ce produit est
» d'un emploi dangereux, lui-même mange du pain ainsi préparé ;
» mais parce qu'il attache une grande valeur à la possession du
» secret. Le vitriol bleu ne permet pas d'économie sur la levure, il
» est même convenable d'en mettre davantage. »

Un autre boulanger m'a communiqué la recette suivante pour l'emploi du sulfate de cuivre : « Dans un litre d'eau l'on dissout une
» once de sulfate de cuivre ; on met dans l'eau destinée à la prépa-
» ration d'une cuisson de cent pains de deux livres un verre à
» liqueur plein de cette dissolution bleue. L'avantage le plus grand
» de l'emploi du sulfate de cuivre dans la fabrication du pain, est,
» selon ce dernier, de rendre inutile, principalement pour le pain
» de fleur, l'emploi du levain, dont la préparation augmente de
» beaucoup la main-d'œuvre (1). »

Ces derniers documents s'accordent assez bien avec ce qui précède. Il semblerait donc constant que l'emploi d'une très-faible quantité de sulfate de cuivre peut donner une petite économie de farine en permettant de faire un pain léger, même avec des farines de qualité inférieure. Dans la dernière partie de ce mémoire, nous vérifierons la valeur de ces assertions.

(1) Le 27 janvier 1829, le tribunal correctionnel de Bruxelles prononça une condamnation contre treize boulangers de cette ville, convaincus d'avoir employé du sulfate de cuivre dans la fabrication du pain.

Les boulangers ont allégué, entr'autres considérations pour leur défense, que la connaissance du moyen ou secret dont ils ont fait usage leur est parvenue de différentes manières, mais surtout par des garçons boulangers qui entraient à leur service, après avoir travaillé et appris leur état dans le nord de la France et dans la Flandre ; que plusieurs d'entr'eux l'ont aussi appris dans des pourparlers et des conversations de cabaret entr' gens de même profession, et enfin dans des articles de journaux, et un prospectus signé FARCK, imprimé et distribué dans le pays, intitulé : *par brevet d'invention*, et qui annonçait la découverte et la vente d'un secret pour la levure, mais sans dire en quoi il consistait. Tous ont d'ailleurs présenté diverses preuves, tendant à établir leur bonne foi et l'ignorance complète où ils étaient, que les substances qu'ils employaient, pussent être nuisibles.

(Echo du Nord).

Voyons maintenant quel peut être pour le consommateur, le danger de la présence dans le pain du sulfate de cuivre dans les proportions indiquées. Pour peu que l'on observe l'action qu'exercent les agents chimiques sur l'économie animale, il sera facile de se convaincre que si de minimes quantités de sulfate de cuivre sont réparties uniformément dans la masse du pain, aucun inconvénient grave ne saurait en résulter pour une personne en bonne santé; j'aurais même de la peine à croire qu'un malade ou un enfant pussent en éprouver des atteintes funestes. Je crois que, réparti par une main habile, même à la dose d'un dix-millième le sulfate de cuivre ne peut occasionner d'accidents graves, mais je n'en suis pas moins profondément convaincu de l'urgente nécessité de sévir de toute la rigueur des lois contre l'introduction dans le pain des plus minimes quantités de ce sel vénéneux, introduction que je considère comme un véritable attentat à la santé publique.

Voici mes motifs à l'appui de cette opinion : l'emploi d'un agent aussi dangereux est laissé, dans une boulangerie, à la discrétion d'un garçon boulanger : il doit en mesurer une tête de pipe pleine ; mais qui sait si sa main n'a pas tremblé lorsqu'il a versé le poison ? Qui nous garantira contre les conséquences de ce raisonnement de la part du boulanger, que si une portion donne de bons résultats, une double portion en donnera de meilleurs ? Qui peut nous assurer que, se confiant au pouvoir magique de son secret, il n'a pas négligé de pétrir sa pâte suffisamment et que par suite le poison ne se trouve assez accumulé en certaines places du pain, pour occasionner la mort ?

Ces considérations ne sont pas suggérées par un esprit timoré ; elles ont été amenées par des faits, qui, étant connus, paraîtront d'une effrayante conséquence. Dans les analyses que j'ai été chargé de faire plusieurs fois avec quelques-uns de nos honorables collègues, analyses qui nous ont fourni le plus souvent la preuve de l'emploi du sulfate de cuivre, nous avons trouvé des parties de pain tellement chargées du sel vénéneux qu'elles en avaient acquies une

couleur verte (1), nous avons même eu sous les yeux un cristal de sulfate de cuivre renfermé dans un petit pain de fleur (pain français) (2). Et ce cristal de sulfate de cuivre, dans quelles circonstances a-t-il été remarqué? C'est au moment où une mère, allait préparer un potage pour son enfant.

§ 2. — PROCÉDÉ ANALYTIQUE POUR DÉCOUVRIR LA PRÉSENCE DU SULFATE DE CUIVRE DANS LE PAIN.

S'il est urgent de punir sévèrement des délits si graves, il n'est pas moins essentiel d'étudier avec soin les moyens que la science peut nous fournir pour en constater l'existence.

Le cuivre étant un des corps dont la présence se reconnaît par les moyens les plus précis, l'examen d'un pain soupçonné de contenir du sulfate de cuivre semble d'abord ne présenter aucune difficulté : le contact immédiat d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, de ferrocyanure de potassium ou de gaz ammoniac, devrait pouvoir détruire toute incertitude ; mais, si l'on considère dans quelle faible proportion ce sel vénéneux est employé habituellement, il sera facile de concevoir que ces sortes de recherches réclament des procédés analytiques plus étendus. Toutefois, l'action directe du ferrocyanure de potassium se manifeste déjà, lors même que le pain ne contient qu'une partie de sulfate sur environ neuf mille de pain, par une couleur rose, produite presque immédiatement. Il faut, toutefois, pour rendre sensible une si petite quantité de cuivre par ce moyen, n'opérer que sur le pain blanc ; car cette nuance ne serait que difficilement reconnaissable sur du pain bis. J'ai mis en contact du ferrocyanure de potassium et de l'hydrosulfate d'ammoniac avec du pain blanc contenant diverses quantités de sel cuivreux. Voici les résultats obtenus :

(1) Rapports à M. le Procureur du Roi, des 29 mars, 6 et 13 avril 1829, par MM. Charpentier et Kuhlmann.

(2) Rapport à M. le Procureur du Roi, du 24 mars 1829, par MM. Duhamel et Kuhlmann.

NUMÉROS.	QUANTITÉ de sulfate de cuivre dans le pain.	ACTION du ferrocyanure de potassium.	ACTION de l'hydrosulfate d'ammoniaque.
1	$\frac{4}{29.000}$	"	"
2	$\frac{4}{45.300}$	"	"
3	$\frac{4}{3700}$	Coloration en rose très-apparente	"
4	$\frac{4}{7360}$	Coloration en rose plus prononcée.	"
5	$\frac{4}{3390}$	Rouge de sang.....	Couleur brunâtre.
6	$\frac{4}{4875}$	Cramoisi foncé.....	Couleur brune apparente.

Il est à remarquer que l'action de l'hydrosulfate d'ammoniaque ne présente pas des caractères si tranchés que celle du ferrocyanure de potassium. Quant à l'ammoniaque liquide, il n'acquiert une couleur bleue sensible par le contact du pain, qu'autant que le sulfate de cuivre se manifeste déjà dans cet aliment par une couleur verte.

Je considère l'action immédiate du ferrocyanure de potassium comme un moyen préliminaire d'essai extrêmement utile, lorsqu'on opère sur du pain blanc, et qui peut, le plus souvent, indiquer suffisamment si le pain examiné contient assez de sulfate de cuivre pour nuire à la santé ou occasionner des symptômes d'empoisonnement. Ce moyen d'essai est tellement simple, que les personnes, même étrangères aux connaissances chimiques, peuvent facilement le mettre en usage.

Ce procédé, utile seulement dans quelques circonstances, ne pouvant servir à déterminer de très-minimes quantités de sel cuivreux que le pain peut contenir, j'ai dû porter mon attention sur

un moyen analytique d'une plus grande précision ; voici la méthode qui m'a servi dans les recherches les plus délicates , et que j'ai mises plusieurs fois à l'épreuve , en introduisant moi-même dans du pain des quantités infiniment petites de sulfate de cuivre ; une partie sur soixante-dix mille , par exemple , ce qui représente une partie de cuivre métallique sur près de trois cent mille parties de pain.

Je fais incinérer complètement, dans une capsule de platine, deux cents grammes de pain ; le produit de l'incinération , après avoir été réduit en une poudre très-fine , est mêlé, dans une capsule de porcelaine , avec assez d'acide nitrique (8 à 10 grammes) pour former une bouillie très-liquide. Je sou mets ce mélange à l'action de la chaleur , jusqu'à ce que la presque totalité de l'acide libre soit évaporée et qu'il ne reste qu'une pâte poisseuse , que je délaie dans environ vingt grammes d'eau distillée , en facilitant la dissolution par la chaleur ; je filtre et sépare ainsi les parties inattaquées par l'acide , et , dans la liqueur filtrée , je verse un petit excès d'ammoniaque liquide. Après refroidissement je sépare , par le filtre , le précipité blanc et abondant qui s'est formé , et je sou mets la liqueur alcaline à l'ébullition pendant quelques instants , pour dissiper l'excès d'ammoniaque , et la réduire au quart de son volume. Cette liqueur étant rendue légèrement acide par une goutte d'acide nitrique (le plus souvent , l'ébullition développe une acidité suffisante) , je la partage en deux parties ; sur l'une , je fais agir le ferrocyanure de potassium ; sur l'autre , l'acide hydrosulfurique ou l'hydrosulfate d'ammoniaque.

En suivant ponctuellement ce procédé , le pain ne dût-il contenir que $1/70,000^{\text{m}}^{\text{e}}$ de sulfate de cuivre , la présence de ce sel vénéneux serait rendue apparente au moyen du premier réactif , par la coloration immédiate du liquide en rose , et la formation , après quelques heures de repos , d'un léger précipité cramoisi. L'action du second réactif (l'acide hydrosulfurique ou l'hydrosulfate d'ammoniaque) communiquerait au liquide une couleur légèrement fauve , avec formation , par le repos , d'un précipité brun. A ces caractères il est facile de reconnaître la présence d'un sel cuivreux. Si les

quantités de poison introduites dans le pain étaient plus grandes, les précipités seraient plus immédiats et plus abondants; l'on pourrait même, alors, facilement constater la présence du métal, en le précipitant sur une lame de fer bien décapé.

Il est inutile d'ajouter que, dans ces essais de pain, l'opérateur doit porter la plus scrupuleuse attention à éviter la présence du cuivre dans les réactifs et les appareils dont il est fait usage. Les quantités de cuivre à décèler étant souvent minimales, la moindre négligence peut donner naissance à l'erreur la plus grave, et faire trouver du cuivre entièrement étranger au corps soumis à l'analyse. L'eau distillée dans un alambic en cuivre est rarement exempte de quelques traces de ce métal. Sa présence n'y devient reconnaissable par les réactifs, qu'autant qu'on fait agir ces derniers sur le résidu de l'évaporation d'une certaine quantité d'eau, d'un litre, par exemple.

Le procédé analytique, dont je viens de donner la description, tend uniquement à reconnaître la présence du cuivre. Toute expérience ayant pour but de reconnaître la présence de l'acide du sulfate n'aboutirait à aucun résultat concluant, puisque, le plus souvent, les eaux employées à faire le pain contiennent des sulfates, et notamment du sulfate de chaux, et que des sulfates peuvent exister dans les farines elles-mêmes. Du reste, le sulfate de cuivre doit être ordinairement décomposé en grande partie, et converti en chlorure par la présence de quelques parties de chlorure de calcium fourni par l'eau. Cette décomposition est assez probable, car le pain fortement chargé de sulfate de cuivre affecte une couleur verte qui n'est pas celle du sulfate. Dans les cas seulement où une grande quantité de sulfate de cuivre se trouverait dans le pain, la présence de l'acide sulfurique pourrait être reconnue par l'action des sels de baryte, sur l'eau distillée, qui aurait été mise en digestion avec ce pain.

Une commission, dont j'ai fait partie, ayant été chargée, par le Maire de Lille, d'exercer une surveillance sur la fabrication du pain dans cette ville, eut occasion d'examiner des farines pour en com-

parer les résultats analytiques avec ceux d'un pain suspecté, dans lequel elle avait reconnu quelques indices de la présence du cuivre. Elle obtint, avec ces farines, les mêmes résultats qu'elle avait obtenus avec le pain en question, ce qui l'amena à penser que des traces de cuivre pouvaient se trouver naturellement dans les farines, et, par conséquent, dans les céréales. (Rapport à M. le Maire de la ville de Lille, en date du 5 septembre 1829.)

J'ai souvent répété ces expériences sur des farines, sur du froment et du seigle, et j'ai toujours été conduit à admettre l'opinion, que des traces de cuivre existent dans les céréales; le ferrocyanure de potassium m'ayant toujours fourni un précipité d'une nuance rouge plus ou moins prononcée. La quantité de cuivre en question est, toutefois, bien difficile à déterminer d'une manière rigoureuse.

La découverte de quelques traces de cuivre dans les céréales, n'a, du reste, rien de très-surprenant pour les chimistes. M. Sarzeaud a déjà reconnu la présence de ce métal dans quelques produits organiques (1), et M. Meissner, à Hall, en a reconnu des traces dans un très-grand nombre de plantes.

Ces faits commanderont toujours, dans les essais du pain, la plus grande circonspection. Ils ne détruisent, toutefois, en rien, la garantie que la santé publique peut trouver dans l'analyse chimique, pour faire découvrir la coupable manœuvre des boulangers. Il existe encore une énorme différence entre les résultats que fournit un pain chargé de $1/70,000^{\text{mcs}}$ de sulfate et ceux que peut fournir un pain qui a été préparé sans faire emploi de ce sel. Avec du pain à $1/70,000^{\text{mcs}}$ de sulfate, la liqueur ammoniacale, rendue légèrement acide, devient presque immédiatement rose par l'addition du ferrocyanure de potassium, tandis que le résultat que fournit le blé et la farine, ne s'obtient qu'à la longue, et, dans bien des cas, la minime quantité de ferrocyanure de potassium ne devient apparente que parce qu'elle est entraînée par une base

(1) M. Sarzeaud a publié depuis (*Annales de Chimie et de Physique*, vol. 44), les résultats de quelques expériences analytiques sur les céréales et les farines. Ces résultats sont entièrement d'accord avec les nôtres.

blanche qu'elle colore, et qui paratt être un peu de phosphate terreux, redissous par l'ammoniaque.

Dans la seconde partie de ce travail, je chercherai à établir jusqu'à quel point l'action du sulfate de cuivre, dans la panification, peut s'accorder avec les principes de la science; j'examinerai jusqu'à quel point les résultats annoncés par les boulangers sont positifs; enfin, je chercherai à répondre à cette question: l'usage du sulfate de cuivre dans la fabrication du pain est-il le résultat de la découverte de l'efficacité de ce sel, ou bien cet usage s'est-il établi et perpétué par l'ignorance et les préjugés?

§ 3. — DE L'ALUN, DE SON EMPLOI DANS LA BOULANGERIE ET DES MOYENS D'EN RECONNAITRE LA PRÉSENCE DANS LE PAIN.

Je ne sais à quelle époque peut remonter l'usage de l'alun dans la fabrication du pain; cet usage paratt être fort ancien, et adopté presque généralement à Londres.

Voici ce que disent sur cet objet les différents auteurs anglais qui se sont occupés d'hygiène. M. Accum, dans son traité sur les poisons culinaires, dit que la qualité inférieure de la fleur de farine, dont les boulangers de Londres font habituellement usage pour la fabrication du pain, rend nécessaire l'addition d'alun, afin de donner au pain le coup d'œil blanc du pain fait avec de la belle fleur.

Cet emploi d'alun semble permettre de mêler à la fleur de la farine de fèves et de pois, sans nuire à la qualité du pain.

Selon le docteur Ure, la moindre quantité d'alun nécessaire pour produire avec une farine de qualité inférieure un pain léger et poreux, est de 113 grammes pour 109 kilogrammes de fleur.

Le docteur P. Markham, dans ses *considérations sur les ingrédients que l'on emploie pour frauder sur la fleur de farine et le pain*, porte la quantité d'alun employée à 240 grammes sur 109 kilogrammes de fleur.

Enfin cette quantité d'alun est encore employée dans la propor-

tion de 1 kilogramme pour 127 kilogrammes de fleur, donnant 80 pains de 4 livres, ou 40 grammes d'alun par pain (article *boulangerie* du supplément de l'encyclopédie britannique).

Cette quantité d'alun paraît devoir varier selon la qualité des farines employées, et remplacer en tout ou en partie le sel marin qui entre ordinairement dans la confection du pain.

Dans les diverses proportions données, la quantité d'alun varie de 1/127^e à 1/964^e de la farine employée ou de 1/145^e à 1/1077^e du pain obtenu.

L'action de l'alun sur l'économie animale n'est pas à comparer pour son énergie à celle du sulfate de cuivre, aussi la présence d'une petite quantité d'alun dans le pain, ne pourra pas facilement occasionner des accidents immédiats; cependant il est à craindre que ce sel n'exerce une action funeste par son introduction journalière dans l'estomac, surtout chez les personnes d'une constitution faible.

Il sera facile de reconnaître la présence de ce sel dans le pain, en suivant le procédé décrit par le docteur Ure, dans son dictionnaire de chimie, vol. IV, et qui consiste à faire agir un sel de baryte sur l'eau distillée, dans laquelle on a émietté le pain. Ce procédé ne déterminant que la présence de l'acide sulfurique, et par suite d'un sulfate quelconque, il peut être utile dans des recherches de ce genre d'avoir recours à l'incinération. La grande quantité, et surtout le volume des cendres, servira déjà d'indice (1). Il faut toutefois avoir égard à la petite quantité d'alumine que peuvent contenir les cendres de quelques céréales. La présence de quelques traces de cette base a été reconnue dans les cendres du seigle par Schrader (2).

(1) Deux cents grammes de pain blanc sans alun m'ont fourni, dans un grand nombre d'expériences, 1/27 grammes à 1/30 de cendres, tandis que du pain contenant 1/176 d'alun, m'en a fourni 1/60 grammes. Cette cendre était beaucoup plus blanche, d'un volume plus que double, et l'incinération a été plus facile, probablement en faveur de la division des cendres et de leur infusibilité sur le feu.

(2) *Gehlen's journal*, tome III, page 525.

Je remets à la seconde partie du mémoire de constater par des expériences les résultats que peut produire l'introduction de l'alun dans la fabrication du pain.

§ 4. — DES AUTRES PRODUITS MIS EN USAGE PAR LES BOULANGERS.

1° Sulfate de zinc.

Le sulfate de zinc, ou vitriol blanc, paraît aussi avoir été mis en usage par les boulangers, pour faciliter la levée du pain ; peut-être ce sel a-t-il été confondu avec le sulfate de cuivre, vitriol bleu. Voici un moyen analytique que j'ai mis en usage pour décèler la présence de ce sel éminemment vénéneux.

Le zinc étant volatilisable, j'ai dû avoir recours à l'analyse par voie humide. La présence de l'acide sulfurique ayant été déterminée par l'action d'un sel de baryte sur l'infusion aqueuse du pain, j'ai fait évaporer une partie de cette infusion aqueuse en consistance serupeuse et je l'ai délayée dans de l'eau légèrement ammoniacale : la liqueur filtrée et saturée par un acide a été mise en contact avec le ferrocyanure de potassium et l'hydrosulfate d'ammoniaque, qui donnèrent l'un et l'autre des précipités blancs de ferrocyanure et de sulfure de zinc hydratés.

2° Carbonate de magnésie.

M. Edmond Davy, professeur de chimie à l'institution de Cork, a fait des expériences desquelles il résulte que 20 à 40 grains (4 ou 2 grammes environ) de carbonate de magnésie, intimement mêlés avec un pound (environ 450 grammes) de fleur de farine de mauvaise qualité, améliorent matériellement la qualité du pain fabriqué avec ce mélange. Ce procédé paraît avoir été mis quelquefois en usage. (Dictionnaire de chimie du docteur Ure, volume IV, page 135).

Le carbonate de magnésie, en si petite quantité, doit être, pendant la fabrication du pain, converti en grande partie en acétate. Ce dernier sel, quoique jouissant des propriétés purgatives, ne se

trouvera pas dans le pain en quantité suffisante pour incommoder. Dans les recherches qui auraient pour but de découvrir la présence de ce sel magnésien, il faudrait avoir égard au phosphate de magnésie qui se trouve en grande quantité dans les cendres des céréales. La présence des phosphates dans le pain fait que les vases de platine qui servent à l'incinération s'altèrent promptement.

3° Carbonates alcalins.

Un grand nombre d'auteurs ont avancé que le carbonate d'ammoniaque pouvait être d'un puissant secours pour faire lever le pain et en augmenter la blancheur ; la propriété qu'a ce sel de se réduire en vapeur par l'action de la chaleur , semble justifier cette assertion ; je doute cependant qu'une grande partie de carbonate (à moins de faire l'emploi d'une très-forte dose de ce sel) puisse se sublimer ainsi au four , et produire l'effet mécanique de soulever la pâte et de la rendre poreuse ; car l'acide du levain doit être le plus souvent en quantité suffisante pour convertir en acétate la totalité du sel alcalin. S'il faut admettre un effet mécanique, c'est plutôt dans le dégagement de l'acide carbonique du carbonate qu'on le trouvera.

D'autres carbonates alcalins, ceux de potasse et de soude, semblent aussi avoir été mis en usage : je présume que c'est dans le but de retenir plus longtemps l'humidité dans le pain. Cette fraude est facile à reconnaître par l'examen des cendres , car lorsque celles-ci proviennent d'un pain non-sophistiqué , elles ne contiennent que peu de matières solubles et surtout peu d'alcali libre.

4° Produits divers.

Un grand nombre d'autres substances, telles que la craie, la terre de pipe et le plâtre, ont encore été employées pour l'adultération du pain. L'emploi de tous ces corps paraît n'avoir eu lieu que dans le but d'augmenter le poids du pain ou peut-être sa blancheur. Comme ils ne peuvent présenter quelque résultat avantageux au boulanger que lorsqu'ils sont introduits en assez grande quantité

pour pouvoir influencer sur le poids du pain, l'incinération seule suffira pour faire apercevoir ces sortes de fraudes, par l'augmentation du poids des cendres. La nature des corps qui peuvent avoir été introduits dans le pain peut être déterminée par des moyens analytiques fort simples, dont l'exposé donnerait trop d'étendue à ce travail, sans en augmenter l'utilité.

L'emploi du blanc d'œuf, de l'eau de gomme, de la colle de poisson et d'autres substances visqueuses, dans l'art du pâtissier et du confiseur, a pu porter les boulangers à faire usage dans la confection du pain de quelques autres substances organiques, dans le but de donner plus de liant à la pâte.

Le docteur Perceval recommande l'emploi de 30 grammes de salep par kilogramme de fleur, pour obtenir un pain plus beau et en même temps plus pesant que par le travail habituel.

DEUXIEME PARTIE.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES SUR LA FABRICATION DU PAIN.

Si l'on considère la nature des divers produits employés dans le but de tirer un parti plus avantageux des farines de qualité inférieure, il est difficile de se créer une opinion sur le rôle que jouent dans la fabrication du pain ces diverses substances.

Un grand nombre d'entre elles semblent plutôt propres à retarder le mouvement de la fermentation qu'à l'activer. Ce qui paraît surtout peu concevable, c'est l'action que doivent exercer sur le pain des quantités de sulfate de cuivre aussi minimes que celles employées.

Le désir de constater par moi-même l'influence de ce sel vénéneux sur la marche de la fermentation m'a fait entreprendre une série d'opérations pratiques, dont je vais consigner les résultats. J'ai cherché à constater l'action du sulfate de cuivre, de l'alun, du carbonate d'ammoniaque, du carbonate de magnésie, du sulfate de zinc, du sel marin et de quelques autres produits, qui m'ont semblé devoir influencer, d'une manière plus ou moins efficace, sur la qualité du pain. Je présenterai ces résultats dans l'ordre dans lequel ils ont été obtenus.

PREMIÈRE CUISSON.

Diverses espèces de farines ont été employées :

1^o De la fleur de 1829 ayant le défaut d'être un peu *lâchante* ou de fournir une pâte dont la *poussée* ne se faisait qu'en largeur, de manière à donner pour résultat habituel un pain fort peu levé ;

2^o De la farine dite à pain d'avot (provenant d'une qualité de froment dit *blanzé*, sans séparation de fleur, avec extraction de 25 pour 100 de son) ;

3^o De la farine à pain bis (farine de froment, dit *macaux*, avec séparation de 10 pour 100 de son).

Des pâtes furent confectionnées avec chacune de ces farines, en y incorporant des quantités égales de levain et de levure. Immédiatement après, je fis pétrir séparément avec les mêmes quantités de farine, de levain, de levure et d'eau, diverses pâtes dans lesquelles il fut introduit des quantités plus ou moins grandes de sulfate de cuivre. Pour apprécier plus facilement les quantités de ce sel, je l'ai fait dissoudre dans une quantité déterminée d'eau ; la dissolution, mesurée exactement, était ajoutée à l'eau destinée à confectionner les pâtes. Travillées avec rapidité, ces pâtes furent maintenues à une douce température, sur des planches couvertes de toile, jusqu'à ce que le boulanger eût jugé convenable de les *enfourner*.

J'ai remarqué avant l'enfournement que les diverses pâtes, sans sel de cuivre, n'augmentaient qu'en étendue, et proportionnellement peu en hauteur, tandis que celles qui renfermaient les plus petites quantités de sulfate se gonflaient de plus en plus, et se crevassaient à la surface ; que la plupart de ces dernières pâtes étaient devenues très-élastiques et très-poreuses ; enfin, que les pâtes qui avaient reçu les plus grandes proportions de cuivre, étaient basses et n'augmentaient pas sensiblement en volume.

Les diverses pâtes furent enfournées ensemble ; la cuisson dura environ une demi-heure, et présenta les résultats consignés dans le tableau suivant :

NUMÉROS.	QUANTITÉ relative de pain pour un gramme de corps étranger.	DIMENSION MOYENNE des pains en centimètres.		OBSERVATIONS.
		Hauteur	Largeur	
PAIN DE FLEUR.				
1	Sans corps étranger.	6 1/2	28	Pain assez beau quoique un peu compact, yeux petits, bien cuit, grain uniforme, bien blanc, odeur douce. Résultat un peu moins beau qu'on ne l'obtient par le travail ordinaire.
2	4 29.000 de sulfate de cuivre.	8 1/2	26	Très-beau, grain fin, forme ronde et élevée, d'un blanc plus beau que le précédent, ce qui est dû à sa plus grande porosité.
3	4 40.500 idem.	10 1/4	26	Aussi beau que le N° 2, élevé dans toute sa largeur et par conséquent plus volumineux. C'était le plus beau pain qu'il soit possible de voir, mais peu sapide. Il serait bien difficile, dit le boulanger, d'obtenir avec cette farine, par les procédés habituels, un pain si léger et si élastique que celui des N°s 2 et 3, car si en forçant la quantité de levure, on essayait de faire pousser aussi gros, le pain ne serait pas aussi léger et il pourrait acquérir une saveur amère: il s'élèverait d'abord et retomberait au four. Si l'on avait prévu ce résultat, dit encore le boulanger, on aurait laissé pousser davantage en mettant plus d'eau dans la pâte et donnant plus de travail; le pain eût été aussi beau et plus large.
4	4 8700 idem.	9 1/2	26 1/2	Très-beau pain, forme élevée dans toute sa largeur, couleur un peu moins blanche que le N° précédent, odeur ayant quelque analogie avec celle du pain bis.
5	4 7360 idem.	9 1/2	28	Pain très-gonflé, le plus gros de tous, très-grands yeux, couleur plus grise encore que le N° 4, odeur de pâte sure, un peu gras. D'après le boulanger, une pareille odeur se développe lorsqu'on met trop de levain dans la pâte.
6	4 3390 idem.	8 1/2	28 1/2	Un peu moins levé que le N° 4, très-grands yeux, couleur sombre avec une nuance légèrement verdâtre, odeur comme le N° 5, mais plus prononcée. Le pain n'a plus que la blancheur du pain d'avot ou pain de ménage, il est fort gras et lourd.
7	4 4875 idem.	6	25	Véritable pâte traversée par quelques trous très-grands, présentant de larges soufflures à sa surface, aspect humide, couleur verte, odeur d'eau d'amidon sure très-désagréable, saveur de pâte, avec arrière goût métallique. Le boulanger prétend que de la pâte, sans levain ni levure eût levé autant.
PAIN D'AVOT OU DE MÉNAGE.				
8	Sans corps étranger.	5 1/2	27	Blancheur habituelle, mais moins bien levé qu'à l'ordinaire, mais plus serré, grain uniforme, bien cuit.
9	4 36.700 de sulfate de cuivre.	8	29	Résultat incomparablement plus beau que le précédent, fort bien levé, haut dans toute sa largeur, plus poreux que le N° 8, couleur pareille, odeur peu différente.
10	4 20.600 idem.	9	29	Au moins aussi beau que N° 9. Selon le boulanger, il serait bien difficile d'obtenir, même dans un travail en grand, du pain d'avot aussi beau que les N°s 9 et 10, sans faire emploi de sulfate de cuivre. Ce résultat est donc d'autant plus remarquable qu'il est obtenu dans un petit essai et par conséquent avec des circonstances défavorables.
11	4 9350 idem.	8 1/2	29	Yeux plus grands que les N°s précédents, plus humide, odeur de pâte sure, couleur sombre.
12	4 7520 idem.	8 1/2	27	Yeux irréguliers, crevasses à l'intérieur, humide, flet pâteux près la croûte inférieure, ramassé en boule, couleur bise, odeur plus forte. Selon le boulanger, le flet pâteux est dû à ce que le pain a été mal placé au sortir du four.
13	4 3560 idem.	7 1/2	26	Pain compact et pesant, très-humide, yeux moins grands que le N° 12, couleur bise, verdâtre, odeur d'acide très-forte. La mauvaise qualité de ce pain est due à l'excès de cuivre. Une cuisson plus longue, dit le boulanger, l'aurait amélioré.
14	4 4890	8	24	Plus pâteux que le N° précédent, grandes crevasses à l'intérieur, la croûte se détachant de la mie. La mie n'a aucune consistance, couleur verte, odeur très-désagréable.
PAIN BIS.				
15	Sans corps étranger.	6	26	Assez beau, un peu plat, grain uniforme, odeur de son n'ayant rien de désagréable, résultat ordinaire.
16	4 7400 de sulfate de cuivre	7	27 1/2	Pain plus élevé que le N° précédent, plus humide, plus friable, plus foncé en couleur et plus lourd, odeur de pâte aigre.
17	4 3720 idem.	7 1/2	25	Pâteux, très-gras, s'attachant au couteau, fissures grandes et nombreuses, sans consistance, couleur très-sombre, odeur de levain, très-forte et désagréable.

OBSERVATIONS SUR LES RÉSULTATS DE LA PREMIÈRE CUISSON.

Selon l'opinion généralement admise par les boulangers, il y a deux actions distinctes dans la panification; l'une due principalement au levain et qui consiste à raffermir la pâte; l'autre action due à la levure et en partie aussi au levain, consiste dans le mouvement de fermentation qui développe des gaz et fait ainsi augmenter le volume du pain.

La présence du sulfate de cuivre employé dans tous ces essais s'est manifestée, même dans la plus petite proportion, en raffermissant la pâte et en l'empêchant de s'étendre ou de *pousser plat*.

Toutefois, un excès de sel cuivreux a nui essentiellement, en retenant ou raffermissant la pâte, au point même de l'empêcher de lever. Peut-être aussi a-t-il eu la propriété, dans ce cas, d'arrêter le mouvement de fermentation; c'est ce dont je m'assurerai plus tard.

L'action du sulfate de cuivre sur la pâte semble donc présenter de l'analogie avec celle du levain, sous ce rapport que ce sel lui donne la consistance nécessaire pour approvisionner les bulles de gaz qui se développent, et rendre ainsi le pain plus poreux.

Un excès de levain présente encore cette analogie d'action avec le sulfate de cuivre, que l'odeur contractée par les pains trop chargés de cuivre est aussi celle qui résulte d'un excès de levain.

Il est à présumer, d'après cela, que si, en effet, plusieurs pains sont restés pâteux et humides, par le motif que le sulfate et le levain, agissant simultanément, ont empêché la pâte de s'étendre et même de devenir poreuse, qu'un résultat plus heureux doit être obtenu, en maintenant les mêmes proportions de sulfate métallique, mais en supprimant entièrement ou en partie l'emploi du levain.

Outre la propriété de donner un pain plus beau, plus poreux et plus léger, lorsque sa proportion ne dépasse pas 4/10,000^e de la quantité du pain, le sulfate de cuivre conserve à cet aliment une

plus grande quantité d'eau, au point que le N^o 7 (pain de fleur à 4/1875), n'a presque rien perdu de son poids au four.

Dans le but de constater plus positivement si, en effet, cette augmentation de poids est en raison de la quantité de sulfate métallique employée, et de m'assurer si la suppression du levain peut produire un effet avantageux sur les pains trop chargés de cuivre, j'ai fait préparer une seconde fournée, en variant les doses des produits, et en ayant l'attention de peser très-exactement toutes les substances qui devaient entrer dans la fabrication de la pâte. J'ai consigné le tableau suivant sur le résultat de la cuisson.

NUMÉROS.	QUANTITÉS EN GRAMMES					Poids en grammes des pains obtenus (pesés 24 heures après la cuisson).	Quantités relatives des corps étrangers pour une partie de pain.	DIMENSION MOYENNE des pains en centimètres.		OBSERVATIONS.
	DE							Hauteur	Largeur	
	Fleur.	Ban.	Levain.	Levure.	Corps étranger					
1	4125	625	250	90	"	4720	"	6 1/2	30	PAIN DE FLEUR. Beau, bien cuit, mais un peu plat, grain serré, odeur douce et agréable. Cet essai a eu lieu pour servir de point de comparaison.
2	4125	625	250	90	0,025 sulf. de cuivre.	4743	69800 sulf. de cuivre.	8 1/2	30	Infinitement plus beau et mieux levé que le N° 1, d'un plus beau blanc, grain fin, odeur douce et agréable.
3	4125	625	250	90	0,050 idem.	4762	4 35240 idem.	9	29 1/2	Pain superbe, très-élastique, léger, spongieux, yeux grands et uniformes, odeur douce. C'est le plus beau pain de la fournée.
4	4125	625	250	90	0,200 idem.	4802	4 9049 idem.	9	27 1/2	Très-beau, mais un peu moins léger et moins élastique que le N° précédent, aspect un peu plus humide et moins blanc, odeur un peu moins douce. L'excès de sulfate de cuivre se manifeste déjà par un aspect humide.
5	4125	750	250	90	0,200 idem.	4812	4 9060 idem.	8	28 1/2	Très-beau, très-léger, élastique, très-spongieux, yeux très-grands, surtout près la croûte supérieure. Une plus grande quantité d'eau a produit un effet très-salutaire, car le pain est infiniment plus beau que le N° précédent.
6	4125	625	250 de pâte fraîche.	90	4,000 idem.	4800	4 4800 idem.	8 1/2	28	Très-beau, mais couleur verdâtre et un peu humide, très-poreux, grands yeux, grain uniforme, odeur de pâte aigre; l'absence du levain a produit l'effet le plus heureux.
7	4125	750	250	90	"	4665	"	4	32 1/2	Pain très-massif, à grain fin, présentant une couche de pâte d'un demi-centimètre d'épaisseur au-dessus de la croûte inférieure; les parties poreuses sont moins transparentes et par conséquent plus blanches que celles N° 5. Au sortir du four, la croûte était séparée de la mie par une énorme souillure ayant 4 à 6 centimètres de haut; par le refroidissement cette croûte s'est affaissée. Ce pain, dit le boulanger, présente le résultat d'une pâte noyée. Dans le N° 5, l'emploi de la même quantité d'eau a donné un pain très-beau en faveur du sulfate de cuivre, résultat très-remarquable.
8	4125	625	250	90	"	4735	"	6 1/2	30	Absolument pareil au N° 1. Le peu d'augmentation en poids peut tenir à ce que la pâte a été faite plus tard et qu'elle s'est un peu moins desséchée avant d'entrer au four. Cet essai a été fait comme point de comparaison, c'est le même que le N° 1, mais la pâte faite une demi-heure plus tard.
9	4125 fleur aut. qual moins humide.	625	250	90	"	4740	"	6 1/2	33	Un peu plus beau que le N° 8, grain plus uniforme, un peu plus blanc et sensiblement plus léger; avec un volume beaucoup plus grand, il n'y a pas d'augmentation sensible de poids.
10	4125 idem.	625	250	90	0,050 alun.	4740	4 3420 alun.	6 1/2	30	Absolument semblable au N° 1 et au N° 8, peut-être un peu plus blanc, mais cette différence est peu remarquable. L'alun n'a nullement agi sur la levée.
11	4125 idem.	625	250	90	0,050 carbonate d'ammoniaque.	4745	4 3490 carbonate d'ammoniaque.	7	31 1/2	Beau grain, un peu plus uniforme et plus léger que les N°s 1, 8 et 10. Le pain est un peu plus léger et plus élastique. L'action du carbonate d'ammoniaque n'a produit qu'un résultat bien peu sensible.
12	4125	625	250	90	"	4752	"	5 1/2	31	PAIN D'AVOT ou DE MÉNAGE. Pain bas et fort étendu en largeur, grain uniforme et serré, belle couleur jaunâtre. Nullement humide. Le boulanger pense que la farine d'avot ne pouvant supporter la même quantité d'eau que la fleur, la pâte a été un peu noyée.
13	4125	625	250	90	0,500 sulf. de cuivre.	4833	4 3666 sulf. de cuivre.	6 1/2	28	Plus rond, plus haut et moins large que le N° précédent, mais d'une couleur grisâtre très-prononcée. Humide et massif. La pâte, observe le boulanger, s'est maintenue trop ferme, le pain n'a pas pu augmenter en volume.
14	4125	625	250 de pâte fraîche.	90	0,500 sulf. de cuivre.	4845	4 3630 idem.	7	27	Un pain moins humide que le N° précédent, moins foncé en couleur et plus élastique. L'absence du levain a produit un effet avantageux.

OBSERVATIONS SUR LES RÉSULTATS DE LA SECONDE CUISSON.

Les résultats de cette seconde cuisson ont été tels que je l'avais présumé.

1° L'action du cuivre sur la qualité du pain a été très-manifeste et très-favorable même dans la proportion de 1/69,800.

2° L'augmentation en poids du pain a été très-sensible. Elle s'est élevée jusqu'à une once par livre de pain, par l'emploi de 1/9060 de sulfate, la pâte ayant été faite suffisamment liquide. La même liquidité donnée à une quantité égale de pâte exempte de sel cuivreux a donné un pain très-étendu, très-massif, et exactement moitié moins haut, pesant 8 p. 100 de moins que le résultat précédent.

3° La suppression du levain a été très-favorable ; car du pain à 1/1800, qui était resté à l'état d'une véritable pâte dans la cuisson précédente, à cause du concours simultané de l'action du levain et de celle d'une forte dose de sel cuivreux, a donné dans cette cuisson, à la faveur de cette suppression, un pain très-beau, très-poreux, et le plus levé de tous. Mais l'excès de sel cuivreux s'y est manifesté par une odeur désagréable et une couleur verdâtre.

L'emploi de 1/3400 alun, et de 1/3490 de carbonate d'ammoniaque, n'a produit aucun résultat sensible sur la qualité du pain. L'emploi de ces sels ayant lieu, d'après divers auteurs anglais, dans la fabrication du pain à Londres, j'ai pensé que j'avais employé de trop faibles doses de ces produits et je fis de nouveaux essais dans une troisième cuisson.

NUMÉROS.	QUANTITÉ EN GRAMMES EN					Poids en grammes des pains obtenus (pesés 24 heures après la cuisson).	Quantité relative des corps étrangers pour une partie de pain.	DIMENSION MOYENNE des pains en centimètres.		OBSERVATIONS.
	Fleur.	Eau.	Levain.	Levure.	Corps étranger			Hauteur	Largeur	
1	4425	625	250	70	"	4740	"	7 1/2	29	Résultat ordinaire, couleur belle, grain un peu serré.
2	4425	625	250	70	2.50 alun.	4745	$\frac{4}{686}$	8	30	Sensiblement plus blanc, plus léger et plus poreux que le N° 1.
3	4425	625	250	70	40.00 idem.	4765	$\frac{4}{476}$	8 1/2	30	Pain superbe, rond, uniformément levé, d'une blancheur éclatante, odeur douce, aucune saveur étrangère au pain.
4	4425	625	250	70	40.00 idem. 5.00 sucre.	4805	$\frac{480}{4}$	8 1/2	34	Au moins aussi beau que le N° 3, aussi blanc et un peu plus large, élevé dans toute sa largeur.
5	4425	625	250	70	4.00 bicarb. de potasse.	4730	$\frac{4}{4730}$	7	30	Résultat parfaitement pareil au N° 1.
6	4425	625	250	70	2.50 carbon. d'ammo- niacque.	4780	$\frac{4}{742}$	6	32	Pareil au N° 1, grain uniforme, un peu serré et un peu moins cuit.
7	4425	625	250	70	4.00 carbon. de ma- gnésie.	4770	$\frac{4}{442}$	7 1/2	30	Même qualité que le N° 1, mais moins blanc, d'une teinte jaunâtre prononcée, grain très-uniforme, croûte pâle en couleur.
8	4425	625	250	70	4.00 sulfate de soude sec.	4725	$\frac{4}{2725}$	7	32	Grain serré, croûte détachée de la mie, même couleur que le N° 1.
9	4425	625	250	70	5.00 sel marin.	4740	$\frac{4}{342}$	8	32	Plus léger, plus grands yeux et plus élastique que le N° 1, paraissant un peu plus blanc.
10	4425	625	250	70	0.50 sulfate de potasse.	4750	$\frac{4}{3500}$	8	29	Un peu plus blanc et plus léger que le N° 1.
11	4425	625	250	70	0.50 sulfate de zinc.	4740	$\frac{4}{3480}$	8	30	Plus léger et plus blanc que le N° 1, mais moins blanc et moins léger que les N° 3 et 4.
12	4425	625	250	70	0.50 sulfate de fer.	4720	$\frac{4}{3440}$	7	30	Résultat du N° 1.
13	4425	625	250	70	0.50 acide sulfurique.	4760	$\frac{4}{3520}$	8	30	Résultat du N° 1, paraissant cependant un peu plus blanc.
14	4425	625	250	70	4.00 acide acétique	4690	$\frac{4}{4690}$	7 1/2	30	Résultat du N° 1.
15	4425	625	250	70	2.00 alcool.	4725	$\frac{4}{862}$	7	30	Résultat du N° 1.
16	4425	625	250	70	5.00 sucre.	4760	$\frac{4}{352}$	7	30	Un peu plus léger et plus blanc que le N° 1, mais présentant quelques soufflures.

OBSERVATIONS SUR LES RÉSULTATS DE LA TROISIÈME CUISSON.

Des résultats de ce dernier travail j'ai pu tirer les données suivantes :

1° Que l'alun à la dose de $1/686$ et surtout à la dose de $1/176$, produit un effet analogue à celui d'une petite quantité de sulfate de cuivre, en donnant un pain très-blanc, très-poreux, et par conséquent très-léger; que ce résultat est plus beau encore en ajoutant une petite quantité de sucre, $1/352$ par exemple.

2° Que $1/442$ de carbonate de magnésie donne un pain dont la levée n'est pas sensiblement plus belle que celle du pain ordinaire, mais que ce sel lui communique une nuance dorée.

3° Que le sel marin, dans la proportion de $1/342$ a donné un résultat un peu plus favorable que celui obtenu sans emploi de ce produit.

4° Que le sucre, dans la proportion de $1/342$ a un peu augmenté la hauteur du pain, mais qu'il y a développé quelques soufflures.

5° Que le sulfate de zinc semble avoir agi comme le sulfate de cuivre, mais d'une manière bien moins énergique.

6° Enfin, que le carbonate d'ammoniaque, le bicarbonate de potasse, le sulfate de soude, le sulfate de potasse, le sulfate de fer, l'acide sulfurique, l'acide acétique et l'alcool n'ont eu aucune influence bien apparente sur les résultats.

Les effets produits par la petite quantité de sel marin dans l'essai précédent, m'ont porté à recommencer un essai avec une double dose de ce sel ou $1/170$. J'ai obtenu un effet bien plus sensible, un pain aussi élevé que le plus beau obtenu par le secours du sulfate de cuivre ou de l'alun, mais qui n'était pas si blanc, parce que les yeux étaient plus grands.

N'ayant eu aucun résultat décisif de l'emploi du carbonate d'ammoniaque, j'ai fait préparer de nouveau du pain avec addition des

mêmes proportions de ce produit, et j'ai reconnu que, dans les proportions employées, aucune action n'avait lieu.

Craignant que la nuance particulière donnée par le carbonate de magnésie ne fut le résultat de quelque erreur, je me suis assuré, par la confection d'un second pain, que cette nuance était bien due à la présence du sel magnésien. La levée a été très-uniforme et le pain d'une couleur jaune fort prononcée.

Un second essai a eu lieu de même avec 1/630 de sulfate de zinc, mais je n'ai pas remarqué une différence bien grande entre le pain ainsi altéré et le pain ordinaire, préparé en même temps et dans les mêmes circonstances.

CONCLUSIONS SUR L'ACTION RESPECTIVE DES DIVERS AGENTS EMPLOYÉS DANS
LES ESSAIS PRÉCÉDENTS.

Sulfate de cuivre.

Le sulfate de cuivre exerce une action extrêmement énergique sur la fermentation et la levée du pain. Cette action se manifeste de la manière la plus apparente, lors même que ce sel n'entre dans la confection du pain que pour 1/70,000^e environ, ce qui fait à peu près une partie de cuivre métallique sur 300,000 parties de pain, ou un grain de sulfate pour sept livres et demi de pain. La proportion qui donne la levée la plus grande est celle de 1/30,000^e à 1/15,000^e; mais en augmentant davantage la dose de sulfate, le pain devient plus humide, il acquiert par là une couleur moins blanche.

En faveur de la propriété qu'a le sulfate de cuivre de raffermir la pâte, on peut facilement obtenir un pain bien levé avec des farines dites lâchantes ou humides. L'augmentation en poids du pain, par suite d'une plus grande quantité d'humidité retenue, peut s'élever jusqu'à 1/16^e ou une once par livre, sans que la qualité du pain en souffre. C'est surtout en été que le besoin de raffermir les pâtes et de les empêcher de pousser plat se fait sentir. On y parvient habituel-

lement par l'emploi du levain et du sel marin; mais l'action d'une très-petite quantité de sulfate de cuivre peut dispenser de faire entrer l'un et l'autre de ces produits dans la pâte, mais dès lors il devient nécessaire d'augmenter un peu la quantité de levure.

L'action du sulfate de cuivre est plus favorable au pain blanc qu'au pain bis; ce dernier, humide par sa nature, le devient encore davantage pour peu qu'on y mette de ce sulfate.

La quantité de sulfate la plus grande qui puisse être employée sans altérer très-sensiblement la beauté du pain est celle de $1/40,000$; passé cette proportion le pain est très-aqueux, à grands yeux; et avec $1/800$ de sulfate de cuivre, la pâte ne peut nullement lever, toute fermentation semble arrêtée, et le pain acquiert une couleur verte. En supprimant dans ce dernier cas l'emploi du levain et en mettant plus d'eau dans la pâte, le pain lève bien, il devient très-poreux, avec de grands yeux, mais il est humide, verdâtre et a une odeur de levain très-prononcée et très-désagréable.

Il me paraît évident que dans le sulfate de cuivre, c'est bien moins l'acide que la base qui influe sur la panification; car le sulfate de soude, le sulfate de fer, et même l'acide sulfurique, ne m'ont donné dans des essais comparatifs aucun résultat analogue.

Alun.

Les résultats de l'emploi dans la fabrication du pain, sont à peu près les mêmes que ceux obtenus avec le sulfate de cuivre, mais ce sel agit avec beaucoup moins d'énergie à dose égale. Ainsi $1/3500$ de sulfate de cuivre est une bien trop grande proportion; à tel point qu'au lieu de favoriser la levée de la pâte, on la diminue. Cette même proportion d'alun ne produit encore aucun résultat apparent. Pour obtenir un effet sensible, il a fallu élever la quantité d'alun à $1/686$, à la dose de $1/176$, l'effet a été plus remarquable.

Il est possible cependant qu'une beaucoup plus grande quantité d'alun puisse, comme un excès de sulfate de cuivre, arrêter le gonflement de la pâte. L'action qu'exerce l'alun sur la pâte est absolument la même que celle du sulfate de cuivre; il *retient*, pour me servir d'un terme usité par les boulangers, et fait *pousser gros*.

Sulfate de zinc.

Les résultats obtenus par le sulfate de zinc ont été peu sensibles, et non comparables avec ceux donnés par l'emploi du sulfate de cuivre.

Carbonate de magnésie.

Le carbonate de magnésie ne produit pas un grand effet sur la levée du pain; mais dans la proportion de 1/442 il communique au pain une couleur jaunâtre qui peut modifier d'une manière avantageuse la couleur sombre que donnent au pain, quelques farines de qualité inférieure.

Carbonate d'ammoniaque.

Le carbonate d'ammoniaque ne m'ayant donné aucun résultat bien remarquable, quoique j'aie fait deux essais avec ce produit, je ne pense pas qu'il puisse être d'un grand secours pour faire lever du pain, à moins d'être employé à une dose très-forte. En se convertissant en acétate, ce sel partage peut-être, avec les carbonates de potasse et de soude, la propriété de conserver plus longtemps au pain son humidité.

Sel marin.

Le sel marin possède, comme l'alun et le sulfate de cuivre, la propriété de raffermir la pâte, mais à un degré moindre. Toutefois il ne donne jamais une mie aussi divisée et par conséquent aussi blanche que ces derniers, mais la qualité du pain n'en est que

meilleure ; car les pains très-poreux, obtenus par des proportions convenables de sel de cuivre ou d'alun, n'ont pas beaucoup de saveur. Le sel marin retient aussi dans le pain plus d'humidité : son emploi, bien loin d'être fait en pure perte par le boulanger, lui procure encore des bénéfices par l'augmentation du poids du pain.

Une quantité suffisante de sel, peut, de même que le sulfate de cuivre et l'alun, dispenser de faire usage de levain, et le pétrissage seul, lorsqu'il a lieu pendant un peu plus de temps, permet de diminuer considérablement la dose de ce ferment.

RÉSUMÉ.

Tout en constatant les résultats remarquables de l'emploi du sulfate de cuivre dans la panification, ces recherches font naître une idée consolante, c'est que, par l'analyse chimique, il est facile de retrouver dans le pain jusqu'aux parties les plus minimes de ce produit vénéneux.

Chaque consommateur peut mettre en usage un moyen d'essai fort simple, qui décèle déjà la présence du sulfate de cuivre dans le pain, avant que ce sel soit en quantité assez grande pour occasionner des accidents graves. Une goutte de dissolution de ferrocyanure de potassium (prussiate de potasse) versée sur le pain, le colore en rose au bout de quelques instants, lors même que cet aliment ne renferme qu'une partie de sulfate de cuivre sur neuf mille parties de pain.

Ces recherches nous ont encore fait connaître que le sulfate de cuivre ne saurait être introduit dans le pain en très-grande quantité, pas même dans la proportion d'une partie de sel sur 3,500 parties de pain, sans nuire à la beauté de cet aliment, et même arrêter toute fermentation de la pâte ; enfin, qu'une odeur sûre et désagréable se manifeste dans le pain, aussitôt que la quantité de sulfate de cuivre que l'on y a introduite dépasse une partie de ce sel sur 7,000 parties de pain.

J'essayerai, dans un nouveau travail, d'expliquer quelles peuvent être les causes des phénomènes qui résultent de la présence, dans le pain, du sulfate de cuivre, de l'alun, du sel marin, ou de tout autre produit ayant la propriété de faire mieux lever les pâtes.

L'opinion que nous nous sommes formée des réactions diverses dont se compose la fermentation du pain, est encore bien vague. Les savants se sont trop peu occupés d'un sujet d'une si haute importance, et qui méritait certainement de fixer leur attention d'une manière sérieuse. Puissent les nombreux résultats, que j'ai consignés dans ce mémoire, fournir quelques éclaircissements et frayer la voie à quelque explication plus complète et plus satisfaisante de ce qui se passe dans la confection du pain. La pratique et la science y gagneraient : la théorie de la fabrication du pain étant bien connue, la science perfectionnerait bientôt les pratiques d'un art qui est le plus ancien et le moins perfectionné peut-être, d'un art qui est bien certainement celui dont les perfectionnements tourneraient le plus directement au profit du bien général. C'est surtout pour l'emploi des qualités inférieures de farine, que la connaissance approfondie de ce qui se passe dans la panification pourrait être utile. Le moindre résultat, dans de telles recherches, peut devenir de la plus haute importance. De quelle utilité n'a pas été l'application de la levure, et quels services n'a pas déjà rendu l'emploi, dans la fabrication du pain, de la fécule de pommes de terre ?

L'on a consacré des volumes à la culture des céréales, et à peine trouve-t-on quelques pages qui traitent de la fabrication du pain, qui est le but final de cette culture.

Les chimistes ont pénétré dans les fabriques et les raffineries de sucre ; ils ont extrait la gélatine des os ; ils se sont occupés d'améliorer le produit des vendanges, de préparer les liqueurs vineuses de toutes espèces, et de les transformer en eau-de-vie. De tous les objets alimentaires, c'est le pain, le plus important de tous, qui n'a pas occupé les savants d'une manière sérieuse. A peine a-t-on

proposé quelques machines pour pétrir la pâte ; et ces inventions ne datent pas de longtemps.

C'est l'obscurité dont se trouve enveloppée cette partie de nos arts , c'est l'explication incomplète des phénomènes de la fermentation du pain , qui contribue puissamment à rendre les boulangers attentifs à tout procédé secret , et y fait attacher une importance si funeste.

Les effets remarquables du sulfate de cuivre et de l'alun présenteront toujours de grands appas à l'avidité des boulangers. Obtenir un pain plus blanc , plus poreux , d'un grain plus fin , en obtenir une plus grande quantité avec le même poids de farine ; enfin , pouvoir se dispenser de préparer du levain , sont des avantages trop grands pour ne pas craindre qu'ils puissent prévaloir sur l'intérêt de la santé des consommateurs , chez quelques boulangers peu consciencieux. Mais l'administration , sous la tutelle de laquelle la santé publique est placée , ne saurait rester inactive et muette , là où des intérêts si graves peuvent être journellement compromis.

Nota. — Il est , parmi les nombreux résultats que j'ai consignés dans ce travail , beaucoup de documents que j'ai hésité quelque temps de livrer à la publicité , dans la crainte qu'ils ne soient mis à profit par les boulangers eux-mêmes dans de coupables intentions. Mais j'ai cru plus funeste de laisser à cette pratique odieuse le prestige du secret qui eût rendu sa propagation plus rapide , et surtout plus funeste , que de la dévoiler comme un abus criminel. Le boulanger n'ayant pas connaissance des dangers auxquels il peut exposer les consommateurs , serait en quelque sorte moralement justifié de s'être servi de ce sel vénéneux. J'ai voulu faire cesser la dangereuse

inaction que devaient amener , de la part de l'administration supérieure , les conclusions d'un rapport fait au nom du Conseil de salubrité de Paris , desquelles il résultait que le sulfate de cuivre n'était pas employé dans le travail du pain , et que si l'on avait trouvé du cuivre dans cet aliment , il fallait en attribuer la cause à l'emploi d'ustensiles en cuivre ou au hasard. J'ai voulu enfin que l'action extraordinaire qu'exercent différents sels dans la fabrication du pain ne fut par ignorée des savants , dans l'espoir que cette connaissance conduirait à quelque perfectionnement dans un art si éminemment utile.

NOTICE
SUR
L'ÉTABLISSEMENT THERMAL DES EAUX
ET BOUES MINÉRALES DE SAINT-AMAND.

1833.

Société des Sciences de Lille, X. 107.

M. le Préfet du Nord, occupé de la restauration de l'établissement de Saint-Amand, s'est adressé au Conseil central de salubrité du département, pour connaître son opinion sur l'état actuel de ces eaux minérales, sur les dispositions à prendre pour la conservation de leurs propriétés médicales, et en général sur les améliorations dont cet établissement est susceptible. Ce Conseil a chargé une Commission, composée de MM. Th. Lestiboudois, Brigandat et de moi, de lui présenter un rapport en réponse à la demande de M. le Préfet. Organe de cette Commission, j'ai signalé au Conseil les faits principaux sur lesquels il nous a semblé nécessaire de fixer l'attention de l'Administration.

Dans mon rapport, j'ai dû me borner à l'exposé pur et simple de l'opinion de la Commission, telle qu'elle est résultée de l'inspection des lieux et des résultats principaux, fournis par l'analyse chimique, sans pouvoir entrer dans aucun détail scientifique. Ayant été chargé spécialement des opérations chimiques qui ont servi à asseoir notre opinion, j'ai cru utile, pour compléter ma

tâche, de consigner dans une notice spéciale que je viens offrir à la Société, l'ensemble des faits qui concernent l'étude d'une question qui intéresse vivement tout le département du Nord, l'établissement de Saint-Amand étant le seul établissement de ce genre qu'il possède.

DE L'ÉTABLISSEMENT DE SAINT-AMAND CONSIDÉRÉ D'UNE MANIÈRE
GÉNÉRALE.

La position topographique de l'établissement de Saint-Amand est aussi agréable qu'on peut le désirer dans un pays où, pour la variété et le pittoresque des sites, rien ne peut être emprunté aux accidents naturels du sol; où tout doit se trouver dans l'aspect des végétations diverses qui s'y trouvent réunies. Sous ce dernier rapport, l'établissement de Saint-Amand ne laisse rien à désirer. Au nord et à l'est, il aboutit à une vaste forêt percée dans sa partie la plus rapprochée de larges avenues qui offrent aux baigneurs des promenades fort agréables. Au sud et à l'ouest, s'offre la vue d'une campagne riante, couverte, dans la saison des bains, de riches récoltes, et dont l'uniformité est souvent interrompue par des plantations d'arbres de diverses espèces.

La proximité des eaux de Saint-Amand d'un grand nombre de villes importantes par leur population et leur richesse, les place dans une des conditions les plus favorables à ces sortes d'établissements; mais, lorsque l'on considère l'établissement en lui-même, lorsque l'on a occasion de reconnaître le peu de ressources qu'il offre aux baigneurs dans son état actuel, l'aspect triste qui résulte de l'état de dégradation des bâtiments destinés aux bains et aux boues, l'on reste étonné de le voir fréquenté encore autant qu'il l'est. Ce n'est plus l'agrément du séjour qu'on peut avoir en vue pour visiter Saint-Amand; l'effet thérapeutique des eaux et des boues doit être l'unique motif, et, nous ne craignons pas de le dire, cet effet est insuffisant dans beaucoup de cas: personne n'ignore qu'elle influence peut exercer sur le baigneur l'agrément

du site, les distractions offertes par l'établissement lui-même et la fréquentation d'une société nombreuse, disposée au plaisir par l'entourage riant où elle se trouve placée.

Au lieu de cela, rien n'impressionne aujourd'hui favorablement le malade qui visite les eaux de Saint-Amand; de grandes maisons, construites en briques, non plâtrées, semblables à une caserne, n'annoncent nullement un séjour de distraction; des champs cultivés en blés, en légumes, remplacent dans les cours de l'établissement même, des jardins anglais; une vaste prairie à surface inégale, coupée de mares d'eau stagnante, s'offre à l'entrée, et donne à l'établissement de Saint-Amand l'aspect d'une ferme abandonnée.

DES SOURCES MINÉRALES.

Les sources d'eau minérale sont au nombre de trois; deux sont placées dans le bâtiment le plus rapproché de la forêt; la troisième, au nord du bâtiment qui renferme les boues, est isolée. L'eau qui s'échappe du trop plein de la citerne en maçonnerie où débouche cette source, se rend sous un petit pavillon construit en lattes à claire-voie. Ces diverses sources ont chacune un nom consacré par le temps; les sources qui existent dans le bâtiment principal portent les noms de : *Fontaine-Bouillon* et *Fontaine du Pavillon ruiné*; celle isolée s'appelle *Fontaine de l'Évêque d'Arras*, ou *Fontaine de vérité*.

Les sources du Bouillon et du Pavillon ruiné, débouchent chacune dans un large bassin rectangulaire, construit en maçonnerie; les parois de ces bassins sont formés des murs même du bâtiment. L'eau arrivée à une hauteur d'environ un mètre au-dessous du niveau du sol, découle par une rigole, dans un petit puisard, au bout duquel les deux filets d'eau se réunissent et se déversent dans les fossés de l'établissement. Une source parait s'être fait jour plus récemment dans ce puisard pavé en dalles. Un tampon de bois creusé, et muni d'un petit tuyau d'écoulement en métal, a été

fixé dans l'ouverture pratiquée par la source : de ce tuyau sort aujourd'hui un filet d'eau continu. Cette dernière source paraît être sinon identique, au moins en communication avec la fontaine du Pavillon ruiné ; car, en retirant le tampon de bois et laissant, par conséquent, affluer autant d'eau que la source le permet, aussitôt la rigole d'écoulement ou le vide trop plein de la fontaine du Pavillon ruiné, cesse de recevoir de l'eau.

Nous désignerons dans ce travail cette quatrième fontaine sous le nom de *Fontaine du Puisard*.

Depuis plus d'un siècle, la nature des sources de Saint-Amand a été l'objet de l'attention d'un grand nombre de médecins et de chimistes, tantôt prônées, tantôt décriées, rarement les opinions émises ont été exemptes d'exagérations. Les qualités médicales de ces eaux devaient toujours se prêter aux résultats plus ou moins exacts, des recherches auxquelles elles ont donné lieu.

Voici comment on s'exprime à leur égard, dans une instruction sur l'usage des eaux minérales, publiée en 1775 : « Les eaux de Saint-Amand sont, de toutes les eaux minérales, celles dont la réputation est la moins méritée : leurs sources sont dans une prairie dont le fond est marécageux et qui, à raison de l'odeur putride qu'elles exhalent, a fait croire qu'elles contenaient du soufre ; mais l'analyse la plus scrupuleuse n'en a pas découvert la moindre parcelle. » L'auteur ajoute que, l'expérience a toutefois prouvé qu'elles guérissaient ou palliaient les éruptions dartreuses, les articulations nouvellement ankylosées ; qu'elles relâchaient les brides des anciennes cicatrices. Leur usage intérieur ne produit pas grands effets ; il n'y a que l'application des boues et des bains qui opère ces différentes guérisons. »

D'un autre côté, nous voyons les propriétés médicales de l'eau de Saint-Amand exaltées, sans doute exagérées dans les écrits d'Héroguelle. (La vraie panacée dédiée à Louis-le-Grand, imprimée à Tournai, en 1685) ; les mémoires de Brisseau, médecin des hôpitaux du roi, à Tournai ; l'on peut consulter encore le *Traité des Eaux minérales de Saint-Amand*, par Mignet, médecin

des hôpitaux du roi, à Mons (1700); le *Temple d'Esculape*, par Pitoye (1700); le *Traité des Eaux minérales de Saint-Amand*, par Brassart (1714); un mémoire de M. Morand, lu à l'Académie des Sciences de Paris, le 24 avril 1743; les observations de M. Gosse, médecin à l'hôpital militaire de Saint-Amand, publiées en 1750; un Essai physique sur les Eaux minérales de Saint-Amand, par Bouquié, chirurgien en chef de l'hôpital de Saint-Amand, en 1750; l'Essai historique et analytique des Eaux et des Boues de Saint-Amand, par Desmilleville, médecin des hôpitaux du roi, à Lille, imprimé à Valenciennes, en 1767; enfin, l'Apologie des Eaux minérales de Saint-Amand, par Trécourt, chirurgien-major de l'hôpital militaire de Rocroy.

Dès 1714, l'eau de la petite fontaine de l'Évêque d'Arras avait été soumise à quelques essais chimiques, par Brassart; il la signale comme plus forte en odeur et en goût que celle des autres fontaines: elle jaunit, dit Brassard, l'argent en très-peu de temps, et finit par le noircir comme le ferait la poudre à canon.

La qualité des eaux de la fontaine d'Arras, dit Brisseau, est plus énergique que celle des autres: c'est ce qui peut avoir donné lieu à changer le nom de cette fontaine, en celui de fontaine de Vérité, titre honorable que lui ont acquis les guérisons d'un grand nombre de personnes. Parmi les observations plus modernes qui ont été faites sur les eaux minérales de Saint-Amand, je signalerai ce qui est consigné dans l'Essai sur les Eaux minérales naturelles et artificielles de Bouillon-Lagrange; voici comment s'exprime cet auteur:

« Saint-Amand possède trois sources d'eaux minérales qui jouissent d'une grande réputation: la première est connue sous le nom de fontaine Bouillon; la deuxième s'appelle fontaine d'Arras; et la troisième fontaine ferrugineuse. Les malades font plus particulièrement usage de l'eau des deux premières, et l'expérience a, en effet, prouvé qu'elles étaient préférables dans bien des cas à la troisième.

» Parmi les analyses qui ont été faites des eaux de Saint-

» Amand, dit Bouillon-Lagrange, celle de Monnet paraît la plus
» exacte : suivant ce chimiste, l'eau des deux premières sources a
» une légère odeur de gaz hydrogène sulfuré. Mise dans la bouche,
» elle y laisse la même impression que celle du foie de soufre ;
» une pièce d'argent, exposée pendant quelque temps à sa surface,
» jaunit d'abord et finit par noircir. Quant à l'eau de la troisième
» source, indépendamment des matières salines et terreuses qui se
» trouvent dans les autres, elle contient encore du fer qu'on
» reconnaît facilement par la couleur violette et noire qu'elle prend
» lorsqu'on la mêle avec une infusion de noix de galle. »

En 1804, M. Drapier, pharmacien à Lille, s'est occupé de l'analyse de l'eau de la fontaine de Bouillon ; il y détermina une température de 20 degrés réaumur, et l'odeur d'œufs pourris. Quatre litres lui ont donné environ 6 grammes de matières salines, et 0 gr. 68 de gaz acide carbonique libre, ce qui donne environ 87 centimètres cubes par litre, à la température 0.

Une analyse plus récente encore, a été faite par M. Pallas, qui dit avoir reconnu dans l'eau de la fontaine Bouillon, 556 centimètres cubes de gaz carbonique à 49 degrés centigrades, et dans l'eau de la fontaine du Puisard, 332 centimètres cubes de ce gaz par litre.

Tels sont les documents qui nous sont fournis par les recherches antérieures aux nôtres.

Ces documents reposent sur des faits plus ou moins bien constatés selon l'état de la science, aux diverses époques auxquelles ces recherches ont eu lieu. Toutefois, nous devons croire que les nombreuses contradictions qui résultent de la comparaison des résultats qui ont été obtenus, peuvent provenir des modifications que ces eaux minérales ont pu subir dans leur composition.

Voici quels sont les résultats de nos propres observations :

Les eaux des quatre fontaines paraissent entièrement identiques ; quant à la nature des matières salines qui s'y trouvent dissoutes : ces sels consistent principalement en carbonate et sulfate de chaux, carbonate sulfate et muriate de magnésie, et sulfate de soude ; la

proportion dans laquelle l'eau de ces diverses sources est chargée de ces sels varie peu ; ces différences ne sauraient être appréciées par l'emploi des réactifs ; je n'ai donc pas cru devoir m'occuper de l'analyse quantitative de l'eau de chacune des sources, ce travail m'aurait pris beaucoup de temps et n'aurait pas été d'une utilité bien réelle.

Je me suis contenté de soumettre à l'analyse, l'eau de la fontaine dite Bouillon, et celle de la source qui s'est fait jour dans le Puisard, placé entre la fontaine Bouillon et celle du Pavillon ruiné.

ANALYSE DE L'EAU DE LA FONTAINE BOUILLON.

Essais préliminaires.

Caractères physiques. — Elle est limpide, sans saveur particulière, sans odeur ; sa température est de 26 degrés centigrades dans le bassin qui la reçoit et de 27.50 à une profondeur de 4 mètres dans le creux pratiqué au moyen du déplacement, par la source, d'un sable très fin, noirâtre, qui forme le fond du bassin.

Recherche des acides. — Du fond de la source et du sable qui forme le fond du bassin, il se dégage fréquemment des bouillons de gaz que l'on prendrait facilement pour de l'acide carbonique, mais qui, examiné avec soin, s'est trouvé formé pour 400 parties, de 9.50 acide carbonique, 90 azote, et environ 0.50 oxygène.

Un litre d'eau fut soumis à l'ébullition dans un ballon muni d'un tube plongeant par son extrémité dans une dissolution d'acetate de plomb : aucune trace de sulfure de plomb ne fut remarquée.

Elle donne par le nitrate d'argent un précipité blanc cailleboté soluble dans l'ammoniaque.

Par l'acetate de plomb, un précipité blanc grenu.

Par le chlorure de barium, un précipité blanc, abondant, insoluble dans l'acide nitrique.

Par l'eau de chaux, un précipité blanc floconneux.

Recherche des bases. — Par l'oxalate d'ammoniaque, elle donne un précipité blanc très-abondant.

Par le ferrocyanure de potassium et la noix de galle, aucun précipité.

Un litre de cette eau additionnée de potasse caustique en assez grande quantité, fut soumis à l'ébullition dans un ballon muni d'un tube, pour diriger les vapeurs dans une dissolution faible d'acide hydrochlorique. Après quelque temps d'ébullition, on évapora à sec la liqueur acide, il ne resta aucune trace de sel ammoniaque.

Évaporation. — Une certaine quantité de cette eau fut soumise à l'évaporation; d'abord, l'eau se troubla par la formation d'un dépôt de carbonate de chaux; à mesure qu'elle diminua elle laissa déposer du sulfate de chaux cristallisé. Évaporée à siccité, elle laissa un résidu salin blanc qui se colora par l'action de la chaleur, pour blanchir ensuite à une température plus élevée. Cette matière n'était pas entièrement soluble dans l'acide hydrochlorique. Traitée par l'eau légèrement alcoolisée, elle donna une dissolution d'une saveur amère, qui précipita abondamment par les sels de baryte: le phosphate d'ammoniaque alcalin y dénote la présence de la magnésie. Le liquide ammoniacal après la séparation du phosphate ammoniaco-magnésien, traité par la chaux vive, filtré et évaporé, donna des cristaux de sulfate de soude bien caractérisés.

Nous voyons, d'après les documents fournis par ces essais préliminaires que cette eau renferme les acides carbonique, hydrochlorique, sulfurique, combinés à la chaux, à la magnésie et à la soude, qu'il y existe en outre de la silice et quelques traces de matière organique.

ANALYSE QUANTITATIVE.

Voici la méthode analytique que j'ai employée.

J'ai constaté la présence de l'acide carbonique libre, en sou-

mettant à l'ébullition une quantité déterminée d'eau. Le gaz a été recueilli sur le mercure, la quantité en a été déterminée par son absorption au moyen de la potasse caustique, en tenant compte des différences de température et de pression.

Trois litres de l'eau à analyser ont été soumis à une évaporation ménagée : cette évaporation a été arrêtée à une époque proche de la dessiccation, pour éviter la décomposition du muriate de magnésie. La matière saline obtenue a été traitée à plusieurs reprises par l'alcool, ensuite par l'acide hydrochlorique et par l'eau alcoolisée ; le résidu insoluble fut traité à part.

Voici comment on a examiné ces différentes parties distinctes de notre produit :

Liquide alcoolique. — Il ne précipitait pas par l'oxalate d'ammoniaque. Il fut évaporé à sec et calciné pendant une heure, pour décomposer le chlorure de magnésium, et lavé ensuite par l'eau : la magnésie restant insoluble fut convertie en sulfate, pour déterminer par le calcul la quantité de chlorure qui se trouvait dans l'eau. La liqueur qui passa par le filtre fut évaporée, le résidu calciné donna la quantité de sel marin.

Traitement par l'acide hydrochlorique. — La matière, insoluble dans l'alcool absolu, fut introduite dans un petit ballon muni d'un tube engagé sous la cloche de l'appareil de M. Gay-Lussac, pour l'analyse organique. De l'acide hydrochlorique faible, renfermé dans une petite bouteille en gomme élastique, en communication avec le ballon, fut versé, en comprimant cette bouteille, sur la matière renfermée dans le ballon, et aussitôt il se dégaga de l'acide carbonique, dont le volume fut déterminé avec les précautions d'usage, et dont le poids fut obtenu par le calcul.

Après la séparation de l'acide carbonique, le produit fut traité par une quantité d'acide hydrochlorique suffisante, pour dissoudre tout le sulfate de chaux, et l'on sépara par le filtre une matière insoluble, qui fut calcinée et reconnue pour de la silice. Le liquide filtré fut évaporé à sec, calciné et repris par l'eau alcoolisée, qui

laisa insoluble le sulfate de chaux et la magnésie provenant du carbonate converti en chlorure.

Liquide aqueux alcoolisé. — Ce liquide obtenu après le traitement à l'acide hydrochlorique fut traité par l'oxalate d'ammoniaque qui précipita la chaux provenant du carbonate converti en chlorure ; l'oxalate obtenu fut calciné et converti en sulfate, pour calculer la quantité de carbonate dans l'eau.

Après l'action de l'oxalate, le liquide fut évaporé, le résidu calciné avec un excès d'acide sulfurique, pour détruire les sulfures qui auraient pu se former ; l'on obtint un mélange de sulfate de soude et de sulfate de magnésie : la magnésie fut séparée par le phosphate d'ammoniaque alcalin ; le liquide, après la séparation du phosphate ammoniaco-magnésien, fut traité par la chaux vive pour en séparer l'acide phosphorique, et ensuite par un peu d'oxalate d'ammoniaque pour en séparer toute la chaux : évaporé, il donna par la calcination du résidu, le sulfate de soude contenu dans l'eau minérale.

Produit insoluble dans l'eau alcoolisée. — Il consistait en sulfate de chaux et en un peu de magnésie provenant du carbonate ou d'un peu de chlorure décomposé ; il fut calciné avec un excès d'acide sulfurique, lavé ensuite par l'eau alcoolisée. L'évaporation du liquide donna le sulfate de magnésie qui servit à calculer la quantité de carbonate, et le résidu insoluble calciné donna le poids de sulfate de chaux.

Il est à remarquer qu'en suivant le procédé de Murray, comme je l'ai fait pour séparer la magnésie au moyen du phosphate alcalin d'ammoniaque, l'on peut tomber dans une grave erreur, en évaporant et calcinant le produit ammoniacal, après la séparation de la magnésie, pour déterminer, comme le proposent différents auteurs qui ont traité de l'analyse et Murray lui-même, la présence du sel marin ou du sulfate de soude. Le phosphate d'ammoniaque restant, devenu phosphate acide, par la calcination, chasse l'acide sulfurique des sulfates et ne se vaporise que très-difficilement, et à une température à laquelle le sel marin lui-même

s'échappe. Le sel marin, dans cette circonstance, peut encore être décomposé en donnant du phosphate, du phosphore et du chlore.

RÉSULTATS OBTENUS POUR TROIS LITRES D'EAU.

Gaz acide carbonique libre ou combiné aux carbonates	
57 c. c. à 19 1/2 centigr. et 0 ^m 7630 pression.	
Chlorure de magnésium	0,285
Chlorure de sodium	0,055
Sulfate de magnésie	0,454
Sulfate de soude	0,703
Sulfate de chaux	2,611
Carbonate de magnésie	0,238
Carbonate de chaux	0,198
Silice	0,060
Matières organiques et fer (des traces)	0,000
Grammes	<u>4,003</u>

ANALYSE DE L'EAU DE LA FONTAINE DU PUISARD.

L'eau de cette fontaine se distingue de celle de la fontaine Bouillon, en ce qu'elle a une odeur et une saveur hépatiques sensibles lorsqu'elle sort de la terre et qu'elle est à une température un peu plus élevée. Cette différence de température provient de ce qu'elle n'est pas exposée aux mêmes causes de refroidissement que celle des fontaines Bouillon, de l'Évêque d'Arras et du Pavillon Ruiné, qui toutes se rendent dans des bassins où elles séjournent longtemps au contact de l'air. L'eau de ces trois fontaines est à 26° centigrades, la température de l'air étant à 20, tandis que celle de la fontaine du Puisard est à 27 degrés couverts.

Cette eau laisse déposer sur son passage de petits filaments blancs, semblables à du savon décomposé; ils sont gras au toucher, l'alcool les dissout et acquiert la propriété de précipiter par l'eau. La potasse dissout également cette matière, qui se rapproche beaucoup par ses propriétés des corps gras.

L'essai par les réactifs a fourni avec cette eau les mêmes résultats qu'avec l'eau de la fontaine Bouillon.

Dans le but de déterminer la quantité d'hydrogène sulfuré qu'elle contient, un litre d'eau a été soumis à l'ébullition, la vapeur étant dirigée dans une dissolution d'acétate de plomb. La quantité de sulfure obtenu, fut si petite, qu'à peine le tube de dégagement fut légèrement coloré au point de contact avec le sel de plomb.

Les moyens analytiques employés pour reconnaître la composition de cette eau ont été les mêmes que ceux précédemment décrits; il ne me reste donc qu'à donner les résultats de cette analyse.

RÉSULTATS DE L'ANALYSE DE L'EAU DE LA FONTAINE DITE DU PUISARD,
SUR TROIS LITRES.

Acide carbonique libre 97 cent. cubes à 19 1/2° temp. et
76,30 pression.

Chlorure de magnésium	0,230
Chlorure de sodium	0,055
Sulfate de magnésie	0,384
Sulfate de soude	0,511
Sulfate de chaux	2,525
Carbonate de magnésie	0,303
Carbonate de chaux	0,136
Silice	0,085
Matière organique, fer, hydrogène sulfuré, ou sulfure de sodium (traces).	

Grammes 4,229

Aucune des sources ne contient du fer en quantités notables. Celui qui peut y avoir été signalé semble provenir plutôt des réactifs employés, que de l'eau elle-même. Toutes les sources sont parfaitement limpides; l'eau de la fontaine Bouillon et du Pavillon ruiné, puisée dans les bassins, n'a aucun goût particulier, aucune odeur; celle de la fontaine d'Arras ou de Vérité, et notamment celle

de la fontaine du Puisard ; contiennent assez d'hydrogène sulfuré pour avoir une odeur et une saveur hépatiques bien prononcées ; mais la quantité de ce gaz est difficilement appréciable en poids.

L'hydrogène sulfuré ou plutôt le sulfure de sodium , est en si petite quantité dans ces eaux, que le contact de quelques heures à l'air suffit pour leur faire perdre toute odeur ; de l'eau renfermée immédiatement au sortir de la source , n'avait plus aucune odeur arrivée à Lille.

Quoique nous n'ayons pu déterminer la moindre trace d'hydrogène sulfuré dans l'eau des fontaines Bouillon et du Pavillon ruiné, nous n'avons aucun doute sur l'identité de nature de ces différentes sources. Si les eaux du Puisard et de la fontaine d'Arras ont le goût et l'odeur hépatiques , c'est qu'elles sont puisées immédiatement à la source , tandis que les autres , reçues dans un large bassin , sont pendant longtemps en contact avec l'air. Nous avons déjà dit que la source du Puisard est en communication directe avec celle du Pavillon ruiné, si toutefois ce n'est pas la même source. Ce fait seul suffirait pour rendre concluante notre opinion sur l'identité des sources ; car l'eau du Puisard arrivée dans le bassin du Pavillon ruiné, perd entièrement son odeur hépatique.

La quantité de gaz carbonique que renferment les eaux de Saint-Amand , si elle est restée constamment la même , a été exagérée dans les résultats des analyses de M. Drapiez , et surtout de M. Pallas ; ce dernier, pour l'eau de la fontaine Bouillon , estime la quantité de gaz acide carbonique à plus de la moitié du volume de l'eau ; 556 centimètres cubes par litre à 49°. Des expériences faites sur chacune des différentes sources de Saint-Amand , ne nous ont donné que 20 à 30 centimètres cubes de gaz acide carbonique libre ; à une température de 20°, et sous la pression de 76 centimètres de mercure.

Dans les bassins des sources de Saint-Amand, il y a un bouillonnement abondant qui a été considéré jusqu'ici comme le résultat d'un dégagement d'acide carbonique.

On soumettant le gaz dégagé à l'analyse , nous n'y avons trouvé

que $9\frac{1}{2}$ pour cent d'acide carbonique, demi pour cent d'oxygène, le reste était de l'azote pur. La production de l'azote dans cette circonstance sera facilement comprise par le chimiste, lorsqu'il considèrera que les eaux de Saint-Amand, au sortir de la source, contiennent un peu de sulfure de sodium, qu'elles viennent se mêler dans les bassins avec de l'eau chargée d'air; que de là doivent nécessairement résulter un dégagement d'azote et la formation du sulfate de soude,

La température de l'eau dans la bassin du Bouillon est de 26 degrés du thermomètre centigrade; la température de l'atmosphère étant à 20° ; il en est de même de celles du bassin de la fontaine du Pavillon ruiné et de la fontaine d'Arras; mais la température de l'eau de la fontaine du Puisard, est de plus d'un degré plus élevée; cette différence s'explique facilement; l'eau de cette dernière fontaine n'éprouve pas la même déperdition de chaleur; sa température a été prise au sortir de la terre, tandis que les autres sources versant leurs eaux dans des bassins en maçonnerie, présentent à l'air de grandes surfaces en état de refroidissement constant.

Nous avons plongé un thermomètre à une profondeur de trois à quatre mètres dans le sable mouvant qui forme le fond du bassin de la fontaine du Bouillon, et à la place où l'eau semblait s'être frayé plus particulièrement un passage; le thermomètre, étant retiré au bout de dix minutes, marquait $27\frac{1}{2}$ degrés centigrades. Cette expérience explique la différence de température entre l'eau de Bouillon et celle de la fontaine du Puisard.

La température des eaux de Saint-Amand, moins considérable qu'elle pourrait l'être sans la grande déperdition de chaleur qu'occasionne leur exposition à l'air dans de vastes bassins, ne paraît pas toutefois avoir varié depuis longtemps. C'est au moins ce qui résulte des expériences faites en 1767, par Demilleville et Decroix; le liquide des trois fontaines leur a donné un température uniforme de 20 degrés réaumur, ce qui représente 25 degrés du thermomètre centigrade. Ce température, déterminée en 1804 par M. Drapiez, a été reconnue être de 20 degrés réaumur couverts,

ce qui donne en degrés centigrades à peu près la température que nous avons observée.

DES BOUES MINÉRALES ET THERMALES.

L'établissement des boues thermales de Saint-Amand, se trouve placé au Nord-Ouest du bâtiment qui renferme les sources.

Jusqu'en 1767 le terrain où l'on allait prendre les boues était exposé aux injures du temps. Ce n'est qu'à cette époque, que par les soins particuliers de M. Taboureau, Intendant de la province du Hainaut, il a été construit un bâtiment qui les renferme encore aujourd'hui. Ce bâtiment consiste en un hangar garni au midi de châssis vitrés en assez grand nombre.

Le sol y est partagé au moyen d'un châssis de charpente, en cases d'un mètre environ de large, sur deux mètres de long. C'est dans l'espace décrit par ce châssis horizontal, et occupé par la boue, que le baigneur se plonge. Des toiles suspendues à un encadrement fixé à deux mètres de haut, servent à clore la cellule au moment de l'entrée et de la sortie des malades.

Les boues de Saint-Amand sont entretenues dans un état de consistance convenable par l'eau qui les imprègne et qui est, d'après nos résultats analytiques, de la même nature que celle des sources; mais renferme, outre les sels déjà connus, une certaine quantité de carbonate d'ammoniaque. Cette eau se renouvelle peu, un déversoir existe à chaque case, et permet à l'eau qui vient de la surface des boues, de s'écouler dehors par une rigole commune à deux rangées de cases. Les boues qui sont entraînées dans cette rigole, après s'être déposées, sont rejetées dans les cases, de sorte que depuis un temps immémorial c'est la même boue qui sert aux baigneurs. Cette boue est d'un gris-noir, elle a une odeur de marais légèrement ammoniacale; elle dégage du carbonate d'ammoniaque étant chauffée, et consiste principalement, d'après nos essais analytiques, en une matière sablonneuse de même nature que celle à travers laquelle pénètre l'eau des fontaines pour arriver à la surface du sol. Ce sable

est mêlé et intimement lié à un terreau noir ; le tout imprégné , comme il a été dit , de l'eau des sources thermales.

Une analyse de M. Pallas ayant désigné le soufre natif comme partie constituante de ces boues , dans une proportion assez considérable , plus de un quart pour cent , nous nous sommes occupés d'en constater l'existence.

Cent grammes de boue soumis à l'ébullition avec de l'eau distillée dans un ballon muni d'un tube recourbé , plongeant par son extrémité dans une dissolution d'acétate de plomb , n'ont pas donné de traces de sulfure de plomb. Un peu de carbonate de plomb s'est formé par le dégagement du carbonate d'ammoniaque.

Cette même expérience , répétée sur une autre partie de cent grammes de boue , a donné quelques traces de sulfure non-appreciables au poids. Après quelques minutes d'ébullition , on y ajouta de l'acide hydrochlorique , et l'on fit bouillir encore ; une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré s'est dégagé : le sulfure de plomb recueilli n'a pesé que quatre milligrammes.

Cent grammes de boue soumis à l'ébullition avec de la potasse caustique , additionnés ensuite d'un excès d'acide acétique et chauffés de nouveau , ont donné par l'absorption de l'hydrogène sulfuré , au moyen d'un sel de plomb , trois centigrammes de sulfure de plomb.

Il résulte de ces expériences que ces boues renferment des traces de sulfures alcalins , qui paraissent provenir de quelques matières organiques en décomposition , et dont la présence n'est qu'accidentelle , car la première expérience n'a fourni par l'ébullition que du carbonate d'ammoniaque. La troisième expérience a été répétée plusieurs fois ; elle a toujours fourni des quantités variables , mais toujours très-petites , de sulfure de plomb. C'est , selon toutes les apparences , à des parcelles de bisulfure de fer disséminées dans la masse , qu'est due , dans cette circonstance , la formation du sulfure de potassium. Cette opinion est bien plus probable que celle de la préexistence du soufre natif , des pyrites ayant été observées

souvent dans les terres qui avoisinent l'établissement de Saint-Amand.

Nous ne saurions expliquer la présence de la grande quantité de soufre, un quart pour cent, observée par M. Pallas, que par la décomposition de quelques pyrites, pendant la calcination que ce chimiste a fait subir à la boue, pour insinérer les produits organiques. L'hydrogène sulfuré produit par l'action des acides acétique et muriatique, sur le résultat de cette incinération, pouvait aussi provenir en grande partie de la décomposition de quelque sulfate échappé à son observation.

La température des boues est moins élevée que celle des eaux ; à la surface elle est de 22° centigrades, mais en plongeant le thermomètre à un mètre de profondeur, le thermomètre s'est élevé à 26° ; la température de l'atmosphère étant de 20°.

Si l'établissement des bains laisse beaucoup à désirer sous le rapport de l'agrément et de la commodité des baigneurs, celui des boues mérite bien davantage de fixer l'attention de l'administration.

Le local où se prennent ces boues n'est pas aéré ; une odeur infecte s'y développe par la fermentation putride et l'agitation, à laquelle les boues sont constamment exposées.

Les cases sont trop éloignées des baignoires, où, après être sorti des boues, il est nécessaire de se laver ; un inconvénient plus grave encore résulte de la température trop basse des boues à leur surface.

RÉSUMÉ.

Après vous avoir rappelé ce qui, dans l'établissement de Saint-Amand devait faire l'objet de ce travail, et avoir rendu compte des résultats fournis par l'analyse chimique des eaux et des boues thermales, nous allons signaler les points sur lesquels il nous paraît le plus convenable d'appeler l'attention de l'administration, occupée de la restauration de cet établissement.

Disons d'abord d'une manière générale qu'un établissement thermal dans notre département, nous paraît devoir être d'une utilité publique, s'il réalise tous les avantages qu'il peut procurer aux nombreuses populations qui l'entourent.

Pour réaliser ces avantages, un établissement de ce genre doit présenter un séjour riant, des moyens de distraction nombreux; mais il doit présenter aussi des garanties de stabilité qui n'en font pas dépendre le succès de la mode, de l'engouement du moment: il faut que le médecin reconnaisse dans les ressources qu'il présente, des moyens curatifs d'une efficacité reconnue, et dirigés par des personnes habiles; il faut, pour qu'un établissement de ce genre prospère longtemps, plus qu'une réputation de plusieurs siècles; il lui faut des avantages reconnus par chacun, et d'une appréciation facile.

Si en appliquant ces raisonnements à l'établissement de Saint-Amand, nous y trouvons des éléments de succès déjà existants, nous devons l'avouer, nous en espérons de plus grands et de plus stables, des améliorations dont il est susceptible et que nous allons signaler en peu mots.

Le séjour de Saint-Amand doit perdre cet aspect sauvage et sévère que lui donnent ces bâtiments qui, par l'uniformité de leur construction, ressemblent à une caserne. Les terres de l'établissement doivent être consacrées à la culture des fleurs et des arbustes; un jardin anglais, des avenues ombragées doivent remplacer des prés marécageux, des terres en labour.

L'établissement doit présenter plus de ressources sous le rapport des logements des baigneurs; les logements doivent être plus sains et plus agréables; mais c'est surtout dans le local où se trouvent les sources et les boues que des améliorations sont urgentes.

Le bâtiment qui contient les boues nous semble à reconstruire en entier; il présente un tableau hideux: il doit être remplacé par une construction légère et élégante, où l'on aura à concilier le besoin

d'obtenir une température convenable ; avec celui non moins essentiel d'une ventilation continue.

Les boues sont trop froides à leur surface ; un conduit d'eau chaude pourra être dirigé de l'établissement des bains dans celui des boues, et s'ouvrir par un robinet à la surface de chaque case. Par là disparaîtra cet inconvénient très-grave d'un refroidissement chez des personnes infirmes ; de même que celui du développement d'une odeur infecte due à une fermentation putride facilitée, dans l'état actuel, par le trop lent renouvellement de l'eau.

Le bâtiment qui renferme les sources doit être convenablement restauré. Les bassins qui reçoivent les eaux, réduits dans leurs dimensions, doivent être maintenus dans un état constant de propreté.

Un appareil de chauffage plus économique que celui actuel, peut être adopté et combiné de manière à faciliter l'établissement d'étuves à vapeur.

Les résultats de l'analyse chimique, consignés dans ce travail, font ranger les eaux de Saint-Amand, parmi les eaux minérales salines, et à la dernière limite des eaux sulfureuses, par la petite quantité de sulfure de sodium qu'elles renferment. Ces eaux, au contact de l'air, perdent même tout caractère sulfureux.

Aussil es eaux de la fontaine Bouillon et du Pavillon ruiné, ne sont que très-légèrement purgatives par les sels magnésiens et le sulfate de soude qu'elles renferment, se rapprochant, à la température près, des eaux de Luxeuil et de quelques sources de Plombières ; mais, nous le répétons, l'effet moral dans l'usage des eaux minérales est à Saint-Amand, comme dans la plupart des établissements thermaux, l'élément principal d'utilité et d'efficacité.

Pour augmenter cette utilité, pourquoi ne tenterait-on pas pour l'établissement de Saint-Amand ce qui a été fait avec tant de succès à Dresde, à Berlin et à Brighton ? Nous voulons parler de la formation des sources artificielles, en présence même des sources minérales

existantes. Quoi de plus facile que de donner aux eaux de Saint-Amand le caractère des eaux de Barèges, en augmentant la quantité de sulfure de sodium; de même, pour obtenir une eau qui remplisse toutes les conditions des eaux de Seltz, il suffirait de charger l'eau de Saint-Amand d'une plus grande quantité de gaz acide carbonique.

L'on pourra objecter que, pour boire de l'eau minérale artificielle, il n'est pas nécessaire d'aller à Saint-Amand; mais tout le monde conviendra avec nous que lorsqu'on boit une eau minérale, soit naturelle, soit artificielle dans sa chambre, sans prendre aucun exercice, sans sortir de ses habitudes, l'on ne saurait en attendre le même résultat qu'en fréquentant les eaux dans un établissement, où tout est fait pour le délassement et la distraction.

En adoptant la mesure dont il est question, de construire à Saint-Amand une machine pour charger de gaz une partie de l'eau des sources, il s'offrirait pour cet établissement un nouvel élément de prospérité, c'est la vente de l'eau gazeuse dont l'usage devient de plus en plus général, surtout dans les grandes villes.

Toutefois, nous ne nous dissimulons pas que pour réaliser tous ces avantages, il se présente plus d'une difficulté; les améliorations dont il est question ici d'une manière générale, ne peuvent être obtenues qu'après une étude approfondie des appareils à mettre en usage, et des dispositions qui peuvent être les plus utiles et les plus économiques. Ces améliorations ne pourraient être obtenues que par des personnes qui aient une parfaite connaissance des sources naturelles, et qui méritent, de la part des médecins, une confiance entière. Ce n'est donc pas un projet étudié dans ses détails que nous présentons ici, nous avons voulu nous borner à émettre quelques idées que nous croyons réalisables avec succès, et sur lesquelles nous appelons l'attention de l'administration.

DES CHEMINÉES MÉTALLIQUES
ET DES INCONVÉNIENTS DE LEUR EMPLOI DANS
L'INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE.

1835.

Société des Sciences de Lille, XII, 286.

Une plainte avait été adressée à M. le Préfet du Nord par le sieur Dhondt, maître charron, à Roubaix, à l'occasion des inconvénients qui résultaient pour lui, du voisinage de son habitation d'une cheminée surhaussée par un large tuyau en cuivre. A plusieurs reprises le plaignant avait remarqué qu'il était tombé du haut de sa propre cheminée, s'ouvrant en dehors à côté du tuyau de cuivre en question, de la suie qui, par son contact avec les aliments qu'il faisait préparer, leur communiquait une teinte verte et un goût désagréable, ce qui lui avait fait soupçonner la présence d'une certaine quantité de vert-de-gris dans cette suie. L'attention de l'administration devait être d'autant plus vivement excitée par ces plaintes, que les mêmes circonstances pouvaient se présenter ailleurs; les faits dénoncés étaient surtout d'une grande gravité à Roubaix, où il existe un grand nombre de cheminées en cuivre, et où faute d'eau de puits en quantité suffisante, on fait un usage assez général des eaux pluviales, tombées sur les toits des habitations et recueillies dans des citernes.

Dans cette circonstance, M. le Préfet a jugé convenable de pren-

dre l'avis du conseil central de salubrité du département, qui délégua un de ses membres pour s'assurer sur les lieux de la réalité des faits signalés. Le rapport de ce conseil fit connaître que les plaintes du sieur Dhondt étaient fondées, et que des dangers réels pouvaient résulter de l'usage des cheminées en cuivre.

Par suite de ce rapport, M. le Préfet a cru nécessaire de signaler cet objet à l'attention de M. le Ministre du commerce, en le priant de vouloir bien provoquer une ordonnance royale pour interdire l'emploi du cuivre dans la construction des cheminées. M. le Ministre ayant désiré que les faits dénoncés fussent l'objet d'une nouvelle vérification, il a été nommé une commission spéciale à l'effet de s'assurer :

1^o Si sur les toits des maisons voisines des cheminées surmontées de tuyaux de cuivre, on trouve réellement des traces d'oxyde de cuivre ;

2^o Si les eaux pluviales qui s'écoulent de ces sortes de toits en renferment des quantités sensibles et si on en trouve au fond des citernes où ces eaux sont recueillies.

Cette commission, composée de MM. Delezenne, Bailly et de moi, m'a chargé de rendre compte à l'administration des résultats auxquels elle a été conduite par ses investigations et que je crois utile de livrer à la publicité ; en empruntant autant que possible les termes de mon rapport.

Pour être à même de répondre aux questions soumises par l'administration, il a été nécessaire d'examiner quelles dispositions résultaient de la construction de la cheminée qui avait provoqué les plaintes du sieur Dhondt pour s'assurer si quelque cause locale et particulière, n'avait pas pu influencer sur les résultats signalés. Aux questions posées venaient s'en joindre d'autres en grand nombre et qu'il était utile de résoudre. En effet, comment comprendre que de l'oxyde ou du carbonate de cuivre ait pu être entraîné en assez grande quantité à travers un tuyau de cuivre, pour qu'en retombant dans une cheminée voisine, il ait pu occasionner les inconvénients dont s'était plaint le sieur Dhondt ?

Cet oxyde était-il produit dans l'intérieur de la cheminée de cuivre, ou s'était-il détaché de sa surface extérieure par les dilatations et contractions successives du métal, ou enfin, n'existait-il pas dans la cheminée du plaignant lui-même, une cause qui pût expliquer les résultats observés ?

Le premier soin de la commission a été de s'assurer sur les lieux des situations respectives de la cheminée du sieur Dhondt et de celle surmontée d'un tuyau en cuivre, appartenant au sieur Degrandel, filateur.

Les deux cheminées dont il s'agit sont accolées l'une à l'autre et séparées par un mur mitoyen ; elles débouchaient à une hauteur égale d'environ 1 mètre 30 centimètres au-dessus du toit, ne présentant entre elles qu'une maçonnerie de 40 à 42 centimètres d'épaisseur, lorsque le sieur Degrandel, tant pour obtenir dans ses foyers un tirage suffisant, que pour se soumettre aux conditions imposées par l'administration pour la mise en activité d'une machine à vapeur nécessaire à son usine, a exhausté le conduit de cheminée qui lui appartenait par un tuyau de cuivre d'environ 8 mètres de hauteur.

En examinant les cendres et la suie tombées de la cheminée du sieur Dhondt, il ne fut pas difficile d'y reconnaître la présence d'un sel de cuivre soluble, en assez grande quantité pour colorer l'eau qu'on mettait en contact. Cette suie, exposée à l'air humide, présentait des parties distinctes colorées en bleu.

Cette matière pouvait être tombée dans la cheminée du sieur Dhondt, entraînée par le courant établi dans la cheminée voisine et précipitée par sa pesanteur, comme aussi elle pouvait être le résultat d'une altération extérieure du tuyau de cuivre. Pour fixer nos idées sur ce point, nous avons examiné le couronnement de la cheminée en maçonnerie ; aucune trace apparente d'oxyde de cuivre n'existait sur la maçonnerie ; le tuyau de cuivre n'était que très-peu altéré par oxydation ; aucune écaille d'oxyde ne s'en était détaché ; mais il était facile de reconnaître à la vue que par les joints des feuilles de cuivre il s'était écoulé au dehors une matière liquide,

qui, s'étant desséchée avant d'arriver au bas du tuyau, y avait laissé des traces d'un vert foncé.

Jusqu'alors aucune circonstance n'avait pu servir à expliquer d'une manière satisfaisante comment la suie de la cheminée du sieur Dhondt avait pu être chargée d'une si grande quantité de sel de cuivre. Nos idées se fixèrent à cet égard, lorsqu'après avoir fait démolir une partie de cette cheminée, nous parvîmes à nous assurer de quelle manière le tuyau de cuivre du sieur Degrandel avait été fixé dans la maçonnerie commune.

Nous nous assurâmes que ce tuyau de cuivre, d'un diamètre plus grand que n'était l'ouverture de la cheminée du sieur Degrandel, dépassait les bords de cette dernière de manière à s'ouvrir en partie à sa base dans l'intérieur de la cheminée du sieur Dhondt.

Il existait une communication de la largeur de 4 à 5 centimètres entre les deux cheminées ; en portant la main dans cette ouverture il en sortit une grande quantité de suie mêlée de cendres blanches ; l'intérieur du tuyau de cuivre était tapissé d'une croûte friable, poreuse et formée d'une infinité de paillettes brillantes, blanches, qui, examinés à la loupe, dénotaient une cristallisation régulière. Cette cendre et ces croûtes cristallines, exposées à l'air humide, se coloraient en bleu ; les cristaux se dissolvaient entièrement dans l'eau et donnaient une dissolution d'un bleu d'azur.

Les résultats analytiques les plus décisifs nous ont permis de constater que ces cristaux consistaient en sulfate de cuivre anhydre.

Conduits ainsi à une explication toute satisfaisante des inconvénients observés par le sieur Dhondt, il restait à examiner sous le rapport théorique la production assez extraordinaire d'une grande quantité de sulfate de cuivre anhydre dans un tuyau de cuivre servant de cheminée. Après nous être assurés que ce résultat ne pouvait être attribué à aucune circonstance particulière du travail de fabrication du sieur Degrandel, nous avons été conduits à en attribuer la cause à l'emploi de la houille comme combustible.

Voici comment ce phénomène nous semble devoir être envisagé.

La houille contient des quantités variables de pyrites, bi-sulfure

de fer ; ce produit, à une température élevée, se transforme en mono-sulfure en abandonnant la moitié de son soufre. Par une alimentation continue et bien réglée du foyer, ce soufre se brûle et passe à l'état d'acide sulfureux ; mais au moment du chargement, si le foyer reçoit une grande quantité de combustibles à la fois, l'oxygène qui passe par la grille est insuffisant, ou la température s'abaisse trop pour permettre l'inflammation des gaz, et une partie du soufre s'échappe à l'état d'hydrogène sulfuré ou d'hydrosulfate d'ammoniaque, qui, en passant par le tuyau de cuivre, convertit une partie de ce métal en sulfure.

La transformation du sulfure de cuivre en sulfate s'explique facilement par l'influence de l'air qui, pendant la nuit, passe à travers la cheminée ; cette transformation présente toutefois cela de remarquable que le sulfate produit affecte l'état cristallin (4).

Après avoir constaté la présence d'une grande quantité de sulfate de cuivre dans l'intérieur d'un tuyau de cuivre, nous avons cherché à nous assurer si une partie du sel pouvait être entraînée au-dehors par le courant.

Ces recherches ont pu avoir lieu dans le domicile même du sieur Dhondt. Nous n'avons remarqué aucune trace extérieure bleue ou verte sur le massif de maçonnerie qui avait reçu le tuyau de cuivre, ni sur le toit, dans les parties avoisinant la cheminée. Notre visite ayant eu lieu peu de temps après une pluie assez abondante, il était permis de présumer que le sulfate de cuivre qui aurait pu s'échapper avait été entraîné à l'état de dissolution dans une citerne établie dans la cour.

L'analyse de l'eau de cette citerne nous a confirmés dans cette opinion : les réactifs n'ont aucune action directe et immédiate sur

(4) Je n'ai encore observé le sulfate de cuivre anhydre à l'état de cristaux que dans les ateliers destinés à l'affinage des matières d'or et d'argent, où ce sulfate est obtenu en grande quantité. Il se dépose sous forme de cristaux blancs, ou légèrement colorés en jaune, par le refroidissement des dissolutions de ce sel dans une grande quantité d'acide sulfurique concentré.

cette eau, mais le produit de l'évaporation d'un litre de ce liquide nous a permis de nous assurer de l'existence du sulfate de cuivre, dont nous ne pouvons toutefois évaluer la quantité au-delà d'un cent millième, quantité qui nous paraît insuffisante pour pouvoir, par l'emploi de cette eau aux usages domestiques, occasionner le moindre danger. Mais le fait que nous signalons n'en est pas moins grave, car il est à remarquer que si la citerne du sieur Dhondt, contenant environ 120 hectolitres d'eau, et par conséquent 120 grammes de sulfate de cuivre, avait été construite sur une plus petite échelle, elle aurait pu contenir les 120 grammes de sulfate dans une quantité de liquide telle que le sel vénéneux eût pu avoir une influence funeste sur la santé des personnes qui auraient fait usage de cette eau. Ce résultat aurait lieu inévitablement dans la saison où les eaux pluviales sont peu abondantes et dans le cas aussi où la citerne serait disposée de manière à ne recevoir que les premières eaux pluviales, à raison de sa faible capacité.

Des taches vertes, observées sur des pièces de bois placées dans la cour du sieur Dhondt et qui étaient dues au dépôt d'une certaine quantité de sel de cuivre, mêlé à du noir de fumée, ainsi qu'il a été reconnu par les réactifs, nous ont donné une nouvelle preuve de l'émission par la cheminée d'une certaine quantité de sulfate de cuivre, entraîné par le courant.

Après avoir constaté ces faits dans le domicile du sieur Dhondt, nous avons examiné la cendre déposée au pied de la cheminée du sieur Degrandel. Cette cendre était fortement chargée de sulfate de cuivre.

Des essais chimiques ont eu lieu encore sur les cendres des cheminées surhaussées en cuivre de M. Nadaud, rue Neuve, à Roubaix; de M. Delerue atné, rue du Gallon-d'Eau, dans la même ville; chez M. Adolphe Yon, rue du Maire, et de M. X. Sellier, rue des Bouchers, tous deux à Lille; dans toutes nous avons reconnu le sel de cuivre en assez grande quantité pour colorer l'eau en bleu par le seul contact; partout le cuivre était à l'état de sulfate.

Nous avons soumis aussi à des essais de l'eau recueillie chez

M. Dupuis-Demay, le plus proche voisin de M. Delerue et dont le toit est situé au pied de la cheminée de la machine à vapeur de ce dernier. Cette eau avait été recueillie dans un tonneau, elle était chargée d'une plus grande quantité de sulfate de cuivre que celle puisée dans la citerne du sieur Dhondt.

L'examen chimique de l'eau d'une citerne recevant les eaux pluviales des toits voisins de la cheminée du sieur Nadaud, à Roubaix, ne nous a pas fourni de caractère suffisamment positif de la présence du cuivre.

Aucune trace du sel de cuivre n'a été reconnue dans l'eau d'une citerne appartenant à Madame veuve Prouvost, dont la maison est séparée de celle du sieur Degrandel par l'habitation du sieur Dhondt et dont le toit est plus élevée.

Ce dernier essai a été fait dans le but de nous assurer si, par le courant établi dans les cheminées en cuivre, le sulfate pouvait être entraîné à une distance considérable du point où il s'était produit.

Là s'est terminé l'examen de la question qui nous était soumise ; nous eussions pu répéter nos essais sur les quatorze cheminées de cuivre qui ont été établies à Roubaix, mais les résultats observés suffisent pour prouver jusqu'à l'évidence, la production du sulfate de cuivre, et constater le danger de l'emploi des eaux pluviales recueillies sur les toits qui avoisinent ces cheminées métalliques.

Les faits que je viens de mentionner étaient à peine signalés à l'administration, lorsqu'une autre circonstance est venue attirer son attention sur les cheminées, et plus particulièrement sur celles des machines à vapeur : il ne s'agit plus du préjudice qu'elles peuvent causer aux voisins par la formation du sulfate de cuivre, mais des dangers d'incendie auxquels elles exposent quelquefois par l'émission d'un nombre considérables d'étincelles qui atteignent les propriétés voisines à de grandes distances, lorsque l'incendie vient à s'y déclarer. Un fait de cette nature a donné lieu récemment dans la ville de Lille à des réclamations que l'autorité municipale, dans

sa sollicitude pour la sûreté des citoyens, a cru devoir soumettre à l'avis d'une commission d'hommes spéciaux (1). Après s'être occupée de recueillir des renseignements généraux sur le service du balayage des cheminées de la ville, cette commission a pu examiner quelles mesures de sûreté pouvaient être ordonnées aux propriétaires des machines à vapeur, pour éviter le retour des inconvénients signalés, et à cette occasion il a été soulevé une question dont la solution devait nécessiter quelques recherches préalables.

De très-rare exemples constatent la possibilité de l'incendie des dépôts qui s'attachent contre les parois des cheminées de machines à vapeur, lorsqu'elles sont construites en maçonnerie, tandis que l'expérience a démontré que ces incendies sont très-fréquents dans les cheminées surmontées de tuyaux en cuivre. L'étranglement que subit l'ouverture de la cheminée à l'entrée dans le tuyau de cuivre, en ralentissant dans la partie inférieure le tirage, peut occasionner la formation d'un dépôt abondant de suie contre les parois en maçonnerie ; mais n'existe-t-il pas un autre motif encore qui puisse contribuer à l'incendie des cheminées munies de tubes en cuivre ? la suie qui s'attache facilement contre la paroi métallique, à cause de sa grande conductibilité du calorique et du refroidissement qu'elle produit sur les parties fuligineuses, n'agit-elle pas dans quelques circonstances par la condensation de l'oxygène de l'air, ce qui pourrait en déterminer spontanément l'inflammation, alors même que la chaleur transmise par le foyer serait peu considérable ? enfin la réaction signalée plus haut, de la transformation du sulfure de cuivre en sulfate ; ne peut-elle pas être quelquefois la cause déterminante de ces incendies, ou du moins y contribuer puissamment en produisant une élévation suffisante de température au milieu d'une masse si combustible et si peu conductrice du calorique que le noir de fumée ? L'action, dans ce dernier cas,

(1) Cette commission, présidée par M. Auguste Richebé, adjoint au Maire, était composée de MM. Benvignat, Davaine, Delezenne, Kuhlmann, Leplus, Peuvion et Poirel.

aurait quelque analogie avec celle si remarquable du pyrophore de M. GAY-LUSSAC (1).

Ces questions, basées surtout sur la différence de chances d'incendie entre les cheminées en maçonnerie et celles formées d'un tuyau de cuivre, ont paru de nature à mériter quelque examen avant de statuer sur les mesures de sûreté auxquelles il pouvait être dans les intérêts communs d'astreindre les propriétaires de machines à vapeur. La commission a jugé convenable de charger l'auteur des observations dont je viens de parler, de recueillir tous les documents qui pourraient être de nature à fixer son opinion sur les circonstances qui facilitent ou provoquent l'incendie dans les cheminées. Cette tâche nécessitait des démarches nombreuses, et, par leur nature, peu agréables, pour moi surtout, qui, précédemment déjà, à l'occasion de l'émission par les cheminées de sels de cuivre, avais été chargé de faire un rapport dont les conclusions avaient provoqué, de la part de l'administration du département, quelques mesures contre l'existence des cheminées de cuivre. Je n'ai consulté, en cette circonstance, que l'intérêt puissant qui s'attache à cette investigation, et, je dois le dire, la question scientifique m'a assez préoccupé pour ne pas me laisser arrêter par un désagrément momentané.

Voici les renseignements que j'ai été à même de recueillir.

A Roubaix, où il existe de nombreuses cheminées en cuivre, l'on a remarqué d'assez fréquents incendies; l'on n'y fait nulle attention le jour, mais la nuit, ils ont été souvent l'objet de la crainte des voisins, parcequ'en effet, la nuit seulement, ces incendies présentent à la vue des caractères alarmants. Entre autres cheminées où se sont déclarés des incendies, on m'a signalé la cheminée de M. Nadaud. Cette cheminée est construite en maçonnerie jusqu'à la toiture et se

(1) On sait que ce pyrophore s'enflamme par son contact avec l'air, à la température ordinaire; j'ai même été témoin d'une explosion violente produite par l'accès de l'air dans la cornue où ce pyrophore avait été préparé. Cette explosion, qui a eu lieu deux jours après que le pyrophore eut été obtenu, a occasionné la rupture de la cornue, dont les éclats ont été projetés au loin. Cette circonstance doit commander beaucoup de précautions dans les expériences sur ce produit.

trouvait, jusque dans ces derniers temps, surmontée d'un large tuyau de cuivre, qui a été remplacé depuis par un tuyau en tôle. Pour éviter le retour des incendies fréquents qui s'étaient déclarés dans sa cheminée, le sieur Nadaud avait pris le parti de la faire nettoyer tous les quinze jours ; mais il était difficile de nettoyer convenablement le tuyau de cuivre : le ramoneur se bornait à le secouer pour en faire tomber la suie. Cette opération présentait même un certain inconvénient, car l'ouvrier, qui devait respirer au milieu de la poussière vénéneuse qui tombait du tube de cuivre, en éprouvait souvent une très-grave indisposition. Malgré ces précautions, il est arrivé qu'un incendie a eu lieu dans la cheminée du sieur Nadaud, deux jours après qu'elle eut été balayée, et alors qu'il n'avait pas encore pu se déposer beaucoup de suie dans le conduit de maçonnerie. Une autre circonstance bien importante à signaler, c'est que les incendies, dans la cheminée du sieur Nadaud, s'étaient déclarés le plus souvent après que le feu eut été éteint, même à une heure ou deux heures du matin, quoique le service de la machine à vapeur eût déjà cessé dès neuf heures du soir. M. Nadaud m'a assuré avoir écarté toute cause d'incendie pendant la nuit, en fermant le soir, après le travail de ses ateliers, le registre placé au pied de la cheminée, interceptant ainsi tout accès à l'air extérieur.

A ces faits viennent s'en joindre d'autres, observés dans la ville de Lille. M. Yon, rue du Maire, a fait construire, il y a deux ans, une cheminée en maçonnerie de 26 mètres de hauteur et l'a fait surmonter d'un tuyau de cuivre de 4 mètres. Dans cette cheminée, la suie s'est enflammée à différentes époques, et, dans ces derniers temps, ces incendies ont eu lieu trois fois dans l'espace de trois mois. Lorsque la cheminée de cuivre vomissait des torrents de suie enflammée, la température extérieure de la cheminée en maçonnerie n'annonçait pas que le feu s'y fût déclaré. Il a été reconnu, peu de jours après une émission abondante d'étincelles, que la maçonnerie était parfaitement nette, et que déjà il s'était déposé, contre les parois refroidissantes du cuivre, une couche de suie d'un centimètre d'épaisseur.

J'ai voulu m'assurer si les cheminées en tôle présentaient, quant à l'incendie, les dangers signalés pour les cheminées de cuivre. Il existe à Lille une cheminée en tôle, dans l'atelier de marbrerie de M. Verly, place de l'Arсенal. Cette cheminée, toute en métal, et d'une hauteur d'environ 20 mètres, existe depuis deux ans. Des incendies s'y sont déclarés à diverses époques, et ce qu'ils ont présenté de remarquable, c'est que le feu n'a pas gagné de proche en proche en partant du foyer; il s'est déclaré au milieu de la hauteur du tuyau, et, dans une autre circonstance, à environ 2 mètres au-dessous de la couronne, sans qu'il y ait eu élévation extraordinaire de température dans les parties inférieures.

J'ai été témoin, dans mon habitation, d'un incendie qui s'est déclaré dans un tuyau de cheminée en tôle, servant de prolongement à une cheminée en maçonnerie, et construit dans le but d'utiliser dans une mansarde une partie de la chaleur de la fumée. Un très-petit foyer était allumé et brûlait sans flamme dans un étage inférieur, et la cheminée en maçonnerie, surmontée du tuyau en question, était à peine échauffée, lorsque l'incendie a eu lieu.

Les opinions émises précédemment acquièrent, par ces faits, une certaine autorité; n'est-il pas à présumer que le charbon divisé, dont le dépôt dans les tuyaux de cuivre ou de fer est facilité par le refroidissement que subit la fumée par le contact de la paroi métallique, condense l'air au point d'en déterminer l'inflammation, sans qu'il soit nécessaire d'une élévation considérable de température? Le charbon agirait ici, en quelque sorte, comme l'éponge de platine dans un mélange d'hydrogène et d'air, ou comme l'oxyde de fer réduit par un courant d'hydrogène et qui est pyrophorique lorsqu'une très-haute température n'a pas détruit sa porosité. On acquiert une preuve palpable de la propriété pyrophorique du noir de fumée, en calcinant cette matière dans un creuset fermé et en retirant le couvercle du creuset avant l'entier refroidissement. En peu d'instants, toute la surface du noir se met en incandescence par une élévation spontanée de température. Ces phénomènes se produisent fréquemment dans la fabrication du noir animal; l'oxy-

gène est si facilement condensé par le charbon, que les os calcinés blanchissent, pour peu qu'ils soient exposés à l'air avant d'être complètement refroidis (4).

Il est déjà arrivé dans les fabriques de poudre à canon que du charbon de bois pulvérisé ait pris feu spontanément par l'absorption de l'air à la température ordinaire.

L'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition des pyrites contenues dans la houille augmente peut être la propriété pyrophorique du noir de fumée : chacun sait avec quelle facilité les charbons poreux absorbent ce gaz. Th. de Saussure a constaté que le charbon de bois en absorbait 55 fois son volume et que cette espèce de charbon pouvait condenser plus de 9 fois son volume d'oxygène. D'un autre côté. M. Braconnot, en analysant le noir de fumée provenant selon toute apparence de la houille, y a trouvé 3,30 p. $\frac{0}{0}$ de sulfate d'ammoniaque, qui ne saurait être dû en grande partie qu'à l'action de l'air, sur l'hydrosulfate absorbé par le charbon.

Si les cas d'incendie sont plus rares dans les cheminées en maçonnerie que dans les cheminées métalliques, c'est que la maçonnerie, plus uniformément chauffée, ne facilite pas autant le dépôt du noir de fumée, et que le charbon déposé ne s'y trouve pas dans des conditions si favorables à l'absorption du gaz. Dans les tuyaux de fer ou de cuivre cette absorption est facilitée, surtout pendant les interruptions dans l'alimentation du foyer, par le contact du métal constamment refroidi par l'air extérieur.

(4) Le charbon animal en grains présente une autre propriété qui a quelque analogie avec celle que je viens de signaler, c'est de pouvoir décomposer l'eau sans le secours d'une température élevée.

Lorsque ce charbon récemment préparé est humecté avec un peu d'eau, au bout de quelque temps il s'y développe une température élevée et le noir animal se trouve dépouillé d'une partie de son carbone et prend une teinte grise.

La même observation est applicable au noir en grains qui a servi dans la fabrication du sucre; mais dans ce dernier cas l'élévation de température peut être attribuée en partie à la fermentation du sucre qui imprègne ce noir. Cette élévation de température est si considérable lorsque ces produits sont en grande masse, et la combustion du charbon fait de tels progrès que ces résidus deviennent entièrement blancs et ne consistent bientôt qu'en phosphate et carbonate de chaux.

Une question restait à décider, savoir : si le sulfure de cuivre par sa transformation en sulfate peut être aussi une cause déterminante de l'incendie dans les tuyaux de cuivre. L'observation faite chez M. Verly nous conduirait tout d'abord à décider négativement si le fer n'était pas susceptible des mêmes altérations ; mais tout en changeant de métal les mêmes circonstances ne sont-elles pas reproduites ? Le fer comme le cuivre est susceptible de décomposer l'hydrogène sulfuré, même à la température ordinaire ; ce fer sulfuré peut donner lieu au mêmes réactions que le cuivre sulfuré ; l'incendie spontané des schistes et lignites pyriteux dans les aluneries, en est un preuve.

Il y a des exemples fréquents de l'incendie spontané des houilles chargées de pyrites ; quelquefois ces incendies ont même lieu dans les galeries d'extraction, et certes, dans ce dernier cas, la combustion se trouve dans des conditions beaucoup moins favorables que dans les tuyaux métalliques, où un sulfure très-divisé est en contact avec du charbon également très-divisé et susceptible d'opérer jusqu'à saturation la condensation de l'oxygène de l'air, et de faciliter ainsi la transformation du sulfure en sulfate. Il existerait donc une certaine connexion entre l'action absorbante et pyrophorique du charbon et la production des sulfates dans les tuyaux métalliques, et ces deux causes d'incendie pourraient fort bien agir simultanément.

La prompté altération que subissent les tuyaux de cheminées en fer, semble confirmer la formation du sulfure en question, dont, du reste, j'ai acquis la preuve par l'analyse des cendres tombées au bas de la cheminée de M. Verly. Ces cendres sont très-chargées de sulfate de fer et contiennent de nombreuses écailles du sulfure, partiellement transformé en sulfate. Le sulfate s'y trouve à l'état de protoxyde, et cela doit être, vu la présence d'un excès de sulfure.

S'il est évident que la suie ne saurait s'attacher aux cheminées dans ses parties les plus voisines du foyer, et que par conséquent l'incendie ne saurait avoir lieu qu'à une certaine hauteur, il n'en est pas moins difficile d'expliquer les incendies dont j'ai parlé plus

haut. Ils se sont déclarés à de très-grandes distances du foyer, et dans des circonstances qui ne permettent pas d'admettre, qu'ils soient dus uniquement à une communication directe du feu. Un fait surtout est important à noter, c'est l'incendie dans la cheminée de cuivre de M. Nadaud, à Roubaix, incendie qui s'est déclaré après que le foyer eut été éteint depuis quelques heures, et dont le retour a pu être évité en supprimant le courant d'air qui s'établissait pendant la nuit. La fermeture pendant la nuit du registre qui sert à régler le tirage, sera toujours une précaution doublement utile à recommander aux propriétaires de cheminées surmontées de tubes métalliques. Ils conserveront ainsi à la maçonnerie une température élevée, cause essentielle du tirage, et éviteront la transformation des sulfures en sulfates, tout en diminuant les chances d'incendie.

Si l'emploi des cheminées métalliques peut être applicable dans quelques rares circonstances, peu de mots suffiront pour démontrer combien leur adoption est peu économique. Outre la grande déperdition de chaleur qui se fait par les tuyaux métalliques et qui diminue la puissance du tirage, ces tuyaux présentent encore l'inconvénient d'une altération extrêmement prompte. Ainsi le tuyau de cheminée en fer placé par M. Verly s'est trouvé, après deux années de service seulement, altéré et percé, à tel point qu'il a été nécessaire de le revêtir d'enveloppes dans les parties où l'incendie s'était déclaré.

Curieux de me rendre compte de la rapidité de l'altération du cuivre employé dans la construction des cheminées, j'ai fait peser le tuyau de cuivre démonté dans ces derniers temps par M. Yon; sur un poids primitif de 67 kilog., ce tuyau a perdu dans l'espace de deux années, 47 kilog. de métal, et se trouvait perforé, surtout aux points de soudure, sans qu'aucune altération sensible ait eu lieu aux surfaces extérieures.

Ainsi, sur une longueur de tuyau de 4 mètres, il y a eu une perte de 47 kilog. de métal, en deux ans, soit 8 kilog. et demi par an, ou dans le même espace de temps, environ 2 kilog. par

mètre de long, sur un diamètre de 26 centimètres, ce qui fait 2 kilog 603 gr. par mètre carré de surface de cuivre.

La rapidité de cette altération doit dépendre, toutefois, de l'importance des foyers, du diamètre des tuyaux, de la nature plus ou moins sulfureuse de la houille, et elle n'est probablement pas égale à toutes les hauteurs. Ainsi, un tuyau de cuivre de 7 mètres 50 centimètres de long, sur un diamètre de 0,47, et qui avait servi de cheminée dans la raffinerie de sucre de MM. Bernard frères, en cette ville, n'a perdu que 23 kilog. $\frac{1}{2}$ de son poids primitif dans l'espace de deux ans, ce qui ne fait que 4 kil. 064 gr. par mètre carré et par an.

Si à la perte du métal on ajoute les frais de renouvellement total de la cheminée après un petit nombre d'années, et la différence de valeur entre le cuivre vieux et le cuivre neuf et ouvré, l'on se convaincra facilement combien peu est profitable ce genre d'appareils.

Le petit travail que je viens d'offrir à la Société royale n'a pas une grande valeur scientifique, mais il conduit à des conclusions qui intéressent vivement l'industrie manufacturière, comme aussi la sûreté et la santé publique. Voici ces conclusions :

1^o Les cheminées de cuivre éprouvent par leur usage, lorsqu'elles servent au tirage des foyers alimentés par la houille, une prompte altération : il s'y développe contre les parois intérieures une croûte de sulfure de cuivre, qui passe peu à peu à l'état de sulfate anhydre, et qui, dans cet état est facilement entraîné au-dehors par le courant et retombe sur les toits environnants. Les eaux pluviales dissolvent ce sulfate et le conservent en dissolution dans les citernes destinées à les recevoir. Les eaux de ces citernes peuvent contenir des quantités variables de sel vénéneux suivant l'exposition des

toits dont l'écoulement les alimente, la direction du vent et surtout aussi, suivant la capacité de ces citernes.

2° L'altération signalée plus haut a lieu aussi pour les tuyaux de fer; il s'y forme, dans les mêmes circonstances, du sulfure et du sulfate de fer en grande quantité.

3° L'emploi des tuyaux métalliques servant de cheminée donne lieu à des incendies dont la fréquence doit être attribuée à la propriété pyrophorique du noir de fumée, et peut-être aussi à la transformation du sulfure de fer ou du cuivre en sulfate.

4° L'altération des ces cheminées est tellement rapide et les dangers occasionnés par cette altération sont tellement graves, qu'il suffira de livrer au public la connaissance des faits consignés dans cette notice pour éloigner les industriels d'un usage qui, tout en lésant leurs intérêts pécuniaires, compromet leur tranquillité et celle des propriétaires voisins.

DE LA FABRICATION DU NOIR ANIMAL

DANS SES RAPPORTS AVEC LA SALUBRITÉ PUBLIQUE.

1838.

Société des Sciences de Lille, XIII, 199.

L'immense développement de la fabrication du sucre en France, et surtout dans les départements du Nord, a donné naissance à des industries qui, sans être nouvelles, n'avaient pas jusqu'alors acquis l'importance qu'elles ont aujourd'hui. Parmi les établissements dont la création a été provoquée par l'industrie sucrière, il en est plusieurs qui ont témoigné du peu d'harmonie qui existe entre les dispositions législatives concernant les usines incommodes ou insalubres et les inconvénients de créations industrielles en rapport avec les besoins actuels. De nombreuses lacunes se sont présentées, et ont amené quelquefois pour l'administration des difficultés sérieuses.

Le décret du 15 octobre 1810, dont les dispositions ont été puisées dans un rapport fait à la section des sciences physiques et mathématiques de l'Institut, sur la question de savoir quel parti on doit prendre par rapport aux fabriques dont le voisinage peut porter préjudice aux particuliers, divise en trois classes les établissements insalubres ou incommodes, suivant leur degré d'insalubrité ou d'inconmodité, et indique pour chaque classe les conditions auxquelles les autorisations administratives sont accordées.

La fabrication du sucre de betteraves, industrie nouvelle, ou qui jusqu'alors n'avait pas une importance suffisante pour en opérer le classement, a été omise dans l'état général annexé au décret du 15 octobre 1810 et à l'état complémentaire sanctionné par l'ordonnance du 14 janvier 1815. Mais l'article 5 de cette ordonnance a levé toute difficulté sous ce rapport ; cet article est ainsi conçu :

« Les préfets sont autorisés à faire suspendre la formation ou
» l'exercice des établissements nouveaux qui, n'ayant pas pu être
» compris dans la nomenclature précitée, seraient cependant de
» nature à y être placés ; ils pourront accorder l'autorisation d'éta-
» blissement pour tous ceux qu'ils jugeront devoir appartenir aux
» dernières classes de la nomenclature, en remplissant les forma-
» lités prescrites par le décret du 15 octobre 1810, sauf dans les
» deux cas à en rendre compte à notre directeur général des ma-
» nufactures et du commerce. »

Les fabriques de sucre indigène n'étant pas comprises dans les nomenclatures de 1810 et de 1815, leur création a eu lieu dans les premiers temps de leur multiplication, sans qu'elles fussent soumises à une autorisation administrative ; mais bientôt les inconvénients inhérents à ce genre d'industrie ayant été l'objet de quelques réclamations, l'administration locale, en vertu de l'article 5 de l'ordonnance du 14 janvier 1815, assimila ce genre d'usines aux raffineries de sucre comprises dans la deuxième classe, et depuis, la création des fabriques de sucre indigène est subordonnée à l'observation des formalités qui concernent cette classe. Cette décision a été confirmée par l'autorité supérieure, mais n'a pas encore force de loi, car elle n'est sanctionnée par aucune ordonnance d'administration publique (1).

Un autre genre d'industrie dont le développement est dû à la grande extension du nombre des usines à sucre, a bientôt amené de nombreuses réclamations à Lille, comme à Arras, Douai et

(1) Depuis la rédaction de cette notice les fabriques de sucre ont été rangées dans la deuxième classe, par une ordonnance royale en date du 27 janvier 1837.

Valenciennes. C'est la fabrication des machines en tôle et en cuivre. Les ateliers de grande chaudronnerie pour confection de générateurs, de chaudières à déféquer, à évaporer, à cuire le sucre, se sont multipliés dans nos villes, et le bruit qu'ils occasionnent a été l'objet de vives réclamations de la part des voisins de ces usines. Cependant aucune disposition de loi ne leur est applicable dans les limites des heures de travail habituel. Dans un rapport (1) présenté au Conseil de salubrité du département du Nord et adopté par ce Conseil, j'ai appelé l'attention de l'Administration sur ce point, pour faire soumettre la création de ces ateliers à quelques formalités administratives, qui soient de nature à garantir les intérêts des voisins et en même temps à mettre l'industriel à l'abri des poursuites et des vexations quelquefois injustes, que l'irritation peut provoquer.

Il est un genre d'usines qui mérite aussi de fixer toute l'attention de l'Administration; je veux parler des fabriques de noir animal. Pour permettre de juger du développement qu'a pris depuis quelques années cette fabrication, il suffit d'indiquer que l'on compte habituellement sur une consommation de 75 kilogrammes de noir animal pour 100 kilogrammes de sucre, et de rapprocher cette donnée du chiffre de 50,000,000, qui exprime approximativement le nombre de kilogrammes de sucre de betteraves produit par la récolte de 1836. Aussi, si nous consultons l'état des demandes d'autorisations de créer des établissements insalubres, nous arrivons, pour les trois dernières années, au chiffre énorme de 46 usines destinées à cette fabrication dans le seul département du Nord.

La plupart de ces usines forment des annexes des fabriques de sucre indigène; mais il est aussi des établissements spécialement consacrés à ce genre de fabrication et dont les produits annuels s'élèvent à 4,500,000 kilogrammes de noir animal, et où, par

(1) Ce rapport a été fait au nom d'une commission composée de MM. Barrois, Brigandat et de moi.

conséquent, se produit la calcination de près de 3,000,000 de kilogrammes d'os. Le décret du 15 octobre 1840 et la nomenclatura qui y est jointe rangent ce genre de fabrication, sans distinction du mode de travail, dans la deuxième classe des établissements insalubres et incommodes sous la dénomination de fabriques de noir d'ivoire; mais l'état annexé à l'ordonnance du 14 janvier 1845, comprend ces fabriques dans la première ou la deuxième classe, suivant que l'opération s'exécute avec ou sans combustion des gaz. Dans le premier cas, l'autorisation peut être accordée par le Préfet, et l'éloignement des habitations n'est pas rigoureusement nécessaire: et dans le deuxième cas, celui de la fabrication du noir animal sans combustion de fumée, il est nécessaire d'obtenir une autorisation par ordonnance du roi, et cette autorisation ne peut être accordée, si l'usine projetée se trouve dans le voisinage des habitations.

Cette distinction présente dans l'application des difficultés presque insurmontables. S'il est vrai que nul ne peut être tenu à l'impossible, il devient nécessaire de commenter les termes de l'ordonnance du 14 janvier 1845, et de rechercher quelle a été l'intention de l'Administration ou plutôt celle du Comité consultatif des arts et manufactures attaché au ministère, et qui a préparé les éléments de cette ordonnance. Si l'on envisage la question sous le rapport théorique, nul doute que l'on peut amener les gaz qui résultent de la distillation des os dans un état où aucun ne possède d'odeur: à l'état d'azote, d'acide carbonique et de vapeur d'eau; mais peut-on admettre une combustion complète, une décomposition en quelque sorte ultime et qui nécessite le concours de beaucoup de circonstances qu'il est impossible de réunir dans un travail manufacturier, où l'on opère sur de grandes masses? Une pareille prétention de la part de l'Administration serait ridicule et ne saurait être admise.

C'est donc dans les limites de la réalisation raisonnablement possible, qu'il faut admettre le sens des mots: *avec combustion des gaz*. Le même raisonnement est applicable aux termes de

combustion de fumée ou foyer fumivore, employés en différentes circonstances, et sur l'acceptation desquels il s'est souvent présenté de graves discussions judiciaires. Des distinctions dont l'appréciation est si difficile et ne saurait être faite que par des hommes qui, par la spécialité de leurs études, sont à même de les bien comprendre, justifient l'utilité de la création, dans quelques départements, de conseils de salubrité : il est à regretter que cette organisation ne soit pas régulièrement instituée dans toute la France par une disposition législative qui déterminerait les attributions de ces conseils, seuls compétents en questions d'industrie et d'hygiène publique. La tâche de l'Administration serait facilitée ; sa responsabilité personnelle serait à couvert, les intérêts de la salubrité publique seraient défendus avec plus de discernement, d'énergie et d'indépendance ; enfin, l'industriel serait sûr de trouver, dans un corps d'hommes éclairés, une juste appréciation des motifs qui militent en faveur de sa demande, et de l'étendue des servitudes qu'il est d'un intérêt général d'imposer à la propriété, en faveur de l'exercice de l'industrie manufacturière.

Sous ces différents rapports, le conseil de salubrité du département du Nord a déjà rendu à l'administration comme aux industriels des services signalés. Appelé fréquemment à apprécier le sens des dispositions législatives qui ont rapport à la fabrication du noir animal, il s'est toujours attaché non à la lettre, mais à l'esprit de la loi, mais au sens qu'il était rationnel de donner aux termes du décret du 15 octobre 1840 et de l'ordonnance du 14 janvier 1845. Ce n'est pas toutefois sans rencontrer de nombreuses difficultés dans l'application qu'il est entré dans cette voie ; car si dans le cas présent il est juste de ne pas exiger du fabricant une combustion complète, où devra s'arrêter la limite de cette combustion ? D'un autre côté, le conseil peut-il, sans encourir une responsabilité qui doit peser tout entière sur le fabricant, réclamer la prescription de dispositions qu'il croira de nature à produire une combustion suffisante des gaz, pour que les fabriques de noir puissent être maintenues dans le voisinage des habitations, ainsi que l'entend l'ordonnance

du 14 janvier 1845. Il ne peut sans danger réclamer la prescription de dispositions spéciales, qu'autant que ces dispositions conduisent à des résultats certains et sanctionnés par une longue expérience ; mais tant que des dispositions de cette nature ne seront pas connues, il doit se borner à indiquer en termes généraux les conditions voulues par la loi et répandre, autant qu'il est en son pouvoir, la connaissance de faits qui rendent au fabricant sa tâche moins difficile et lui permettent de se conformer religieusement aux conditions de son autorisation.

Ayant fait depuis plusieurs années des essais nombreux dans le but de perfectionner la fabrication du noir animal, et surtout de détruire autant que possible l'incommodité grave que ce genre de fabrication occasionne aux voisins, je crois faire une chose utile aux intérêts généraux de la salubrité publique, comme aussi aux intérêts privés des fabricants, en consignait les résultats de mes essais, non avec la réserve de l'industriel qui cherche à profiter seul de ses observations, mais avec cet abandon que doit commander le désir de contribuer à quelque amélioration, dans une question aussi importante que celle de la salubrité publique.

Mes premiers essais ont eu pour but d'amener à une combustion plus complète les gaz provenant d'un four au noir animal de construction ordinaire et d'une dimension suffisante pour renfermer environ 300 pots chargés d'os et empilés les uns sur les autres, au nombre de 6 par pile. Les gaz qui se dégagent par la cheminée de ces fours sont encore en grande partie combustibles, car dans le travail de la calcination des os au moyen de ces fours, il est essentiel de ne pas produire un feu oxydant, qui blanchirait les os et détruirait les pots de fonte en peu de temps. Il ne doit donc pas passer à travers la grille du foyer de ces fours, une quantité d'air suffisante pour brûler tous les gaz ; une grande partie de ces gaz s'échappent par la cheminée et se mélangent avec l'air jusqu'à des distances très-considérables, en lui communiquant une odeur infecte. Pour compléter autant que possible la combustion de ces gaz, j'ai fait construire en prolongement du four en question une

galerie en maçonnerie, dont la section intérieure est de 30 centimètres en hauteur et 1 mètre en largeur. Cette galerie, d'une longueur de 15 mètres, est couverte dans toute sa longueur d'une voûte cylindrique. Au sortir du four à calcination et au moment d'entrer dans cette galerie, les gaz glissent à la surface d'un foyer bien activé à large grille et se trouvent ainsi ramenés à une température élevée et mélangés d'une quantité d'air convenable pour prendre feu. La flamme produite durant une grande partie de l'opération, occupe tout l'intérieur de la galerie et s'étend jusqu'à la cheminée qui s'ouvre à son extrémité et au point le plus éloigné du foyer. Lorsque l'opération est bien conduite et que le foyer du four à combustion est bien entretenu, l'opération de calcination des os marche avec la même rapidité que s'il n'y avait pas de four intermédiaire et l'odeur qui en résulte est en quelque sorte nulle. Cette odeur n'est bien sensible que dans les premiers moments de la distillation, parce qu'alors il s'échappe avec les premiers produits de la décomposition une grande quantité de vapeur d'eau qui refroidit considérablement le foyer de combustion des gaz. Mais cet inconvénient ne se présente que pendant les deux premières heures, et alors que l'odeur n'a pas encore pu acquérir une grande fétidité. J'ai essayé en vain de faire passer la fumée du four à travers la grille du foyer à brûler les gaz, pour les mettre plus directement en contact avec ce foyer, et laisser échapper moins de gaz combustibles; mais le feu de ce petit foyer supplémentaire est presque immédiatement étouffé, tant par le refroidissement opéré par la vapeur d'eau, que par le manque d'oxygène.

Les dispositions que je viens de décrire, et dont les détails se trouvent figurés sur une planche qui accompagne cette note, ne sont pas fort dispendieuses et sont facilement applicables dans toutes les circonstances, sans entraver la marche des opérations. Elles nécessitent à la vérité la dépense d'un peu de charbon pour opérer la combustion des gaz, mais par compensation elles permettent d'utiliser le dessus de la galerie où se brûlent les gaz, comme moyen de dessiccation.

Les résultats satisfaisants de ces premiers essais m'ont donné l'espoir d'arriver à une combustion plus complète des gaz, en déterminant la distillation d'une manière plus égale et sans qu'il soit nécessaire de recourir à un foyer supplémentaire. J'avais en vue aussi de rendre continue l'opération de la carbonisation des os, et de réaliser ainsi une économie de main-d'œuvre et de combustible, tout en donnant plus de régularité au travail et plus d'uniformité aux produits.

Je conçus l'idée d'établir une circulation continue ou à volonté intermittente, dans un long four à réverbère, et, à cet effet, je fis construire un massif en maçonnerie dans des dimensions à peu près égales à celles de la galerie de réverbération dont je viens de faire la description, en donnant à l'aire de ce four une pente suffisante pour que des cylindres en tôle chargés d'os et placés parallèlement l'un à côté de l'autre, pussent s'y mouvoir par leur propre poids. Afin que ces cylindres ne fussent pas arrêtés dans leur course par le frottement opéré sur une surface trop grande, je les munis à leurs extrémités de cercles saillants destinés à s'engager dans des ornières de fonte fixées sur l'aire inclinée du four et construites de manière à permettre la libre dilatation sans porter d'obstacle à la circulation.

Les cylindres ne se touchant que par la surface de leurs cercles saillants et étant maintenus dans une bonne direction par les ornières en fonte, il me devint facile d'en opérer la circulation continue.

L'expérience m'a démontré qu'en donnant aux ornières en fonte une pente de 23 à 24 centimètres par mètre, les cylindres descendent avec facilité tout en roulant sur eux-mêmes; cette dernière condition était importante dans l'application que je me proposais de faire de ce four à circulation, pour obtenir une calcination uniforme de tous les os renfermés dans le même cylindre.

A l'extrémité supérieure du four, je fis pratiquer, au-dessous de la porte en fer destinée à l'enfournement, un carneau communiquant à une cheminée, et à peu de distance de l'extrémité infé-

rieure fut construit le foyer, occupant presque toute la profondeur du four, profondeur qui est déterminée par la longueur des cylindres de tôles. Ce foyer fut séparé des cylindres par une voûte à claire-voie, pour éviter l'action directe du feu. Une porte en fer pour le défournement des cylindres, fut placée à l'extrémité du four et à environ 3 mètres du foyer.

L'appareil ainsi disposé, je remplis d'os les cylindres au nombre d'environ 50, je les fais descendre l'un après l'autre dans le four, au moyen des rails de fer qui s'y trouvent construits et en évitant toute secousse, jusqu'à ce que toute la longueur du four soit garnie; le feu étant allumé ensuite, l'opération de la calcination commence par les cylindres les plus rapprochés du feu, et lorsque ces cylindres ont été maintenus pendant quelque temps à la chaleur rouge, on les fait rouler vers la porte de défournement, en retirant à ce point et successivement des cylindres froids, qui, n'ayant pas subi l'action de la chaleur, sont employés à remplir le vide qui s'est opéré près de la porte d'enfournement, tous les cylindres ayant fait quelques pas pour occuper la place des cylindres retirés.

Lorsqu'au défournement on a atteint les cylindres qui ont subi l'action du feu et dont le refroidissement s'est déjà en partie opéré avant leur sortie du four, on les vide de leurs os calcinés et on les remplit d'os frais pour les enfourner et maintenir toujours la série de cylindres au complet.

Dans les premiers temps de l'opération, il y a un dégagement de gaz infects, mais bientôt ces gaz, échauffés suffisamment, s'enflamment et déterminent dans l'intérieur du four et dans toute la longueur comprise entre le foyer et la cheminée, une température excessive, ce qui permet de donner aux cylindres une circulation très-rapide. Après deux jours de calcination les parois de maçonnerie étant échauffées, l'opération peut marcher régulièrement et avec une telle rapidité, qu'en vingt-quatre heures de travail il est possible de retirer 450 cylindres qui, contenant chacun 45 kilogrammes d'os, permettent de calciner 2,250 kilogrammes d'os et

de produire au-delà de 4,200 kilogrammes d'os parfaitement carbonisés. L'odeur, qui est assez forte lorsqu'on commence le travail et pendant que la maçonnerie est encore froide, devient presque nulle lorsque le travail est devenu régulier ; les gaz se brûlent aussi complètement qu'on peut le désirer, et ce qui prouve l'utilisation de la chaleur produite par leur combustion, c'est que la température du four est beaucoup plus considérable à 2 ou 3 mètres de distance du foyer, dans la direction du tirage, qu'immédiatement au-dessus de ce foyer. Aussi n'est-il pas nécessaire de brûler une grande quantité de houille ; il suffit de maintenir au rouge brun les cylindres placés au-dessus du foyer, car avant d'y arriver ils subissent pendant longtemps une température d'un rouge cerise, se trouvant enveloppés d'une atmosphère de flammes.

Je pense qu'il serait difficile de trouver un appareil vraiment manufacturier qui réalisât mieux la combustion des gaz et qui permit aussi facilement de procéder à la calcination des os pendant le jour, au lieu de se voir réduit, comme cela a lieu par les procédés actuels, lorsqu'on n'opère pas au moyen de cornues, à ne travailler que la nuit pour éviter les réclamations des voisins.

Le four à cylindres, au lieu de se terminer au foyer, se prolonge jusqu'à 3 mètres au-delà, pour éviter de retirer les cylindres encore rouges ; malgré cette précaution, il est important de n'exposer les os calcinés au contact de l'air, qu'après leur refroidissement, car lorsqu'ils sortent des cylindres à une température élevée, il y a une absorption d'oxygène assez grande pour en opérer l'incinération. Tant que les cylindres restent dans le four, cette incinération n'est pas autant à craindre à cause des gaz hydrogénés qui s'en échappent et du peu d'oxygène qui reste libre ; toutefois, et malgré la fermeture convenable du cylindre, il est utile d'appliquer aux joints un peu de lut fait avec de l'argile et du poil de veau.

L'appareil, tel que je l'ai décrit et dont il sera plus facile de se faire une juste idée par l'examen de la planche jointe à cette notice, me sert depuis plus de deux ans et n'a nécessité que de faibles

réparations, moins coûteuses que le renouvellement fréquent des pots de fer nécessité par l'usage des fours de forme ordinaire. Pour protéger les cylindres de l'action du feu, j'en fais couvrir les surfaces extérieures, au moyen d'une brosse, d'une légère couche d'un mélange de chaux et d'argile délayées dans l'eau. L'oxydation des vases en fer où s'opère la calcination des os n'est pas la seule cause de l'altération de ces vases ; celle qui résulte de la formation des sulfures est au moins aussi puissante.

J'ai dû faire établir, à différents points de la longueur du four et dans le mur de face, des regards pour s'assurer de la marche de l'opération, faire pénétrer un peu d'air dans le four, lorsque cela est nécessaire, et surtout aussi pour rétablir la circulation lorsque quelque obstacle se présente.

Mon appareil à circulation continue est sans doute susceptible de bien des perfectionnements ; ainsi, la construction des cercles saillants et des ornières peut probablement subir des modifications utiles en adoptant le système actuellement en usage pour les chemins de fer ; on évitera ainsi de voir les ornières s'encombrer quelquefois de cendres entraînées par le courant d'air ou de poussière détachée des cylindres ; ce qu'il sera toujours nécessaire de bien observer, c'est de donner une largeur suffisante (4 à 5 centimètres) aux cercles saillants par lesquels les cylindres doivent se toucher pour éviter qu'une légère déviation d'un cylindre ne porte obstacle à la circulation, l'un des cercles saillants venant à s'appuyer sur le corps du cylindre voisin.

Il pourrait être plus convenable dans la construction de mon four à plan incliné, de placer la cheminée au bas du four, à 2 ou 3 mètres en-deçà de la porte de sortie des cylindres, et de construire le foyer à peu de distance de la porte d'entrée, dans la partie élevée du four ; les gaz produits par l'échauffement graduel des os seraient toujours forcés de passer au-dessus du foyer, et seraient sans doute brûlés plus complètement encore. Cette disposition présenterait l'inconvénient de faire suivre à la flamme une pente descendante

jusque vers la cheminée, mais cet inconvénient bien faible, serait détruit par une plus grande élévation de la cheminée.

N'ayant pas pu faire jusqu'ici l'essai de ces diverses modifications, je ne saurais me prononcer sur les inconvénients qu'elles peuvent présenter.

Le four à plan incliné qui forme en partie l'objet de cette note, peut servir non-seulement à la calcination des os, mais encore à la dessiccation des noirs épuisés de force décolorante et à leur revivification. Il me paraît aussi pouvoir être utilement applicable à d'autres industries où il s'agit d'opérer des dessiccations ou des torréfactions, la chaleur pouvant être graduée avec une grande facilité; enfin, il pourrait trouver son emploi dans la préparation du charbon de bois destiné à la fabrication de la poudre à canon, lorsqu'on ne procède pas par condensation de l'acide acétique.

La généralisation des applications dont cet appareil est susceptible, m'a décidé plus facilement à consigner ici des essais entrepris dans la principale vue de rendre moins insalubre une industrie manufacturière qui a si souvent soulevé de justes réclamations de la part des propriétaires voisins.

ASSAINISSEMENT DES MANUFACTURES

DE PRODUITS CHIMIQUES.

1858.

Société des Sciences de Lille, p. 211.

L'état hygiénique des fabriques de produits chimiques a été, de ma part, l'objet d'études persévérantes dont je vais avoir l'honneur d'exposer les résultats à la société, persuadé que l'intérêt public qui s'attache à cette question viendra suppléer à ce que ces études présentent de superficiel au point de vue scientifique.

Les causes d'insalubrité des travaux qui s'exécutent dans nos fabriques de produits chimiques, proviennent de diverses sources distinctes :

L'émanation de gaz et de vapeurs délétères ;

La production de résidus solides ou liquides susceptibles d'altérer les cours d'eau ;

Les propriétés toxiques des matières à fabriquer.

Je vais, dans l'ordre de cette exposition, indiquer les résultats auxquels je suis parvenu.

Comme mes recherches ne pouvaient embrasser toutes les industries insalubres, j'ai dû m'arrêter à celles exercées dans mes propres

établissements, dans les fabriques de soude artificielle, d'acide sulfurique, où les problèmes à résoudre présentent le plus de difficultés, persuadé d'ailleurs que toute amélioration réalisée sur un point devient bientôt, par de simples modifications, réalisable sur un autre.

FABRICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'opération chimique qui, sans contredit, présente le plus de causes d'insalubrité et de danger pour la végétation, est la décomposition du sel marin sur une grande échelle.

Lorsque cette décomposition est opérée dans des cylindres de fonte, elle ne donne lieu qu'à de bien faibles inconvénients; à peine y a-t-il des émanations de quelque importance au moment du déchargement des cylindres; la condensation des vapeurs acides est des plus faciles, car jamais celles-ci ne sont mêlées d'air, et la calcination du sulfate s'arrête généralement à des températures peu élevées.

Mais cette opération, coûteuse par la dépense de combustible et l'usure des cylindres, donne des produits mal calcinés, contenant du fer, et qui, pour ces deux raisons, ne peuvent être employés dans la fabrication du verre blanc. Déjà, pour les utiliser dans la fabrication de la soude, est-il nécessaire de les calciner dans des fours à réverbère, et, dès lors, de subir la plus grande partie des inconvénients que le travail, exécuté tout entier dans les fours, peut comporter.

On sait que les fours à décomposer, en usage dans la plupart de nos fabriques de soude, se composent de deux compartiments, dont l'un, le plus éloigné du foyer alimenté par du coke, reçoit une chaudière en fonte, ou en plomb lorsque ce sulfate doit servir à la fabrication du verre; que ces deux compartiments peuvent être mis en communication au moyen d'un registre; que la chaudière reçoit le mélange de sel et d'acide sulfurique, et que le compartiment du four le plus rapproché du foyer sert à calciner le produit pâteux

retiré des chaudières, au moment où son épaissement est suffisant pour être transvasé avec des pelles.

Les vapeurs acides qui se produisent dans l'une et l'autre partie du four sont dirigées séparément dans des appareils en grès, de formes diverses, disposés de manière à faciliter la condensation au moyen d'une circulation d'eau marchant en sens inverse des vapeurs, l'eau se sature successivement d'acide et arrive au degré voulu pour les usages généraux de l'acide muriatique. Il est à remarquer, cependant, que le *maximum* de concentration de l'acide se produit mieux à une certaine distance de l'appareil de production; car, trop près des foyers, il se condense beaucoup de vapeur d'eau, laquelle affaiblit forcément l'acide; c'est aussi sur ce point que se condense un peu d'acide sulfurique.

Il s'en faut, d'ailleurs, que la condensation des vapeurs soit aussi facile pour l'un comme pour l'autre des deux dégagements. Dans le compartiment du four où est la chaudière, compartiment bien clos et ne recevant l'air qu'au moment de l'enfournement et du défournement, ou du brassage du mélange d'acide et de sel, les choses se passent à peu près comme dans le travail des cylindres; seulement, comme l'on opère à la fois sur des quantités de sel beaucoup plus considérables et que les opérations marchent plus rapidement, il faut que l'appareil de condensation soit plus étendu et comprenne un nombre beaucoup plus considérable de vases de condensation, quelle que soit d'ailleurs la forme des vases adoptés, cuvettes en poteries, caisses en dalles de grès avec coke, etc.; dans tous les cas, ces appareils doivent être disposés de manière à rendre l'écoulement d'acide continu, afin d'éviter toute émission de vapeur dans l'air pendant le siphonnage.

Les vapeurs qui partent du four à calcination, se présentent dans de tout autres circonstances. L'acide y est mêlé avec l'air qui sert à alimenter le foyer, et comme la température, dans ce four, s'élève au rouge cerise, il s'y forme, pendant la calcination, une décomposition de bisulfate de soude d'autant plus grande que, pour abriquer du sulfate, dit sulfate riche, exempt de toute

trace de chlorure et destiné à la fabrication du verre à vitre blanc, l'on a ajouté un plus grand excès d'acide sulfurique au sel marin.

Le seul mélange d'air et de vapeurs d'acide muriatique, malgré la présence de la vapeur d'eau, présente déjà un grand obstacle à la condensation. J'ai fait quelques expériences qui le démontrent surabondamment :

1° On a mis dans un ballon 500 c. m. c. d'acide muriatique à 22°, et, dans un autre, 600 c. m. c. d'eau, et on les a chauffés jusqu'à l'ébullition. Les vapeurs acides et la vapeur d'eau étaient amenées dans un même ballon, qui communiquait avec une série de trois autres ballons, destinés à condenser les produits de la distillation.

Voici ce qu'on a recueilli au bout de quelque temps :

Le 1 ^{er} ballon contenait	110 ^{cmc}	acide à 14°	Beaumé.
Le 2 ^e	—	111	— 12° —
Le 3 ^e	—	111	— 4° —
Le 4 ^e	—	42	— 1/2° —
Le résidu acide était de	445	—	15° —
Et il restait...	281	d'eau.	
<hr/>			
TOTAL.....	1.100		
<hr/>			

Il n'y a donc pas eu de pertes.

2° On a recommencé la même opération avec le même appareil chargé de 500 c. m. c. d'acide à 22°, et de 600 c. m. c. d'eau, mais en le faisant communiquer avec un soufflet, de manière à pouvoir y introduire de l'air à volonté.

On n'a pas remarqué d'abord qu'il y eût la moindre perte d'acide, on a ensuite introduit de l'air, et immédiatement après des vapeurs blanchâtres sont sorties par le tube qui terminait l'appareil.

Voici la densité des liquides acides recueillis dans les différents vases :

Le 1 ^{er} ballon contenait	171 ^{cm^e}	à	11°
Le 2 ^o	—	—	100 — 11°
Le 3 ^o	—	—	88 — 9°
Le 4 ^o	—	—	90 — 8°
Le résidu acide était de	437	—	15°
Et il restait	58	—	d'eau.
			—————
			944
Perte	156		
			—————
			1,100
			—————

Aussi, malgré le secours d'un courant de vapeur d'eau, l'acide muriatique se condense difficilement lorsqu'il est mélangé à une grande masse d'air; mais la difficulté principale de la condensation des vapeurs qui s'échappent du compartiment des fours à décomposer le sel marin, provient de la production d'une certaine quantité d'acide sulfurique anhydre.

Ici encore j'ai fait quelques expériences comparatives.

J'ai fait passer de la vapeur d'acide sulfurique anhydre mêlée d'air, dans une série de flacons de Woolf contenant de l'eau, en ayant soin de faire plonger les tubes de dégagement de quelques centimètres dans le liquide. Malgré cette précaution, à l'extrémité de cet appareil, l'air était encore chargé d'une très-grande quantité de vapeurs acides.

L'acide phosphorique anhydre, au moment de sa production par la combustion du phosphore dans de l'air sec, présente la même difficulté à se dissoudre. Il en est de même des vapeurs de sel ammoniac, des vapeurs d'oxide de plomb, etc., et la vapeur d'eau mêlée à ces vapeurs, n'en détermine que difficilement la condensation.

En vain l'on multiplie les surfaces de condensation, l'air mélangé aux vapeurs d'acide anhydre devient toujours un obstacle à la condensation complète de ces dernières. J'ai porté la précaution jusqu'à faire intervenir l'action d'un aspirateur à force centrifuge, pour permettre de maintenir le tirage malgré la multiplicité des cuvettes de condensation ; j'ai été plus loin, j'ai chassé les vapeurs au sortir de ce ventilateur à double effet à travers une cascade très-élevée de maçonnerie, garnie de coke constamment mouillé par un filet d'eau, et à l'extrémité j'ai fait passer les vapeurs à travers un tissu de crin maintenu mouillé. Toutes ces précautions prises, j'ai reconnu ce fait singulier, savoir : nulle trace d'acide muriatique appréciable au sel d'argent n'existait dans les gaz expulsés, et les vapeurs entraînées par l'air se composaient exclusivement des produits de la combustion et d'acide sulfurique. Je suis donc conduit à admettre que lors de la décomposition des bisulfates, il se dégage en même temps que des vapeurs d'acide sulfurique hydraté, des vapeurs d'acide sulfurique anhydre très-difficilement condensables.

Quoi qu'il en soit d'ailleurs des observations qui précèdent, dans la pratique, la cheminée d'appel avec laquelle l'extrémité des appareils de condensation se trouve en communication, reçoit des quantités encore considérables de vapeur d'acide muriatique.

Désireux de compléter, autant que cela est pratiquement possible, la condensation des vapeurs résultant de la décomposition du sel marin dans les fours, j'ai imaginé de faire intervenir un corps qui agit sur ces vapeurs avec une énergie comparable à celle d'un alcali, la withérite ou carbonate de baryte naturel, dont les mines de plomb du nord de l'Angleterre présentent quelques vastes dépôts.

Non seulement j'ai fait passer les vapeurs, après la condensation, à travers les appareils où la withérite était disposée sous forme de cascade, et constamment lubrifiée par de l'eau, mais avant de donner issue aux mélanges gazeux dans la cheminée d'appel, j'ai construit, au pied de cette dernière, dans mon établissement d'Amiens, une vaste citerne rectangulaire en maçonnerie, revêtue

d'une couche épaisse de ciment romain et couverte d'un couvercle demi-cylindrique en bois goudronné. Dans ce réservoir, à travers lequel les vapeurs sont dirigées, se meut un moulinet à palettes terminées par des augets, lequel moulinet met constamment en mouvement et en contact avec les vapeurs qui traversent le réservoir, dans la direction de l'axe, un mélange d'eau et de withérite en poudre.

Le contact des parties d'acide non condensées avec le carbonate de baryte, donne lieu à la production de grandes quantités de chlorure de baryum, dont la dissolution est retirée au fur et à mesure de sa production.

Cette dissolution est concentrée dans des fours, et desséchée pour être livrée au commerce ou pour être convertie immédiatement et sans concentration, en sulfate artificiel de baryte par une addition d'acide sulfurique. (Eau des chambres.) L'acide muriatique rendu libre sert à alimenter, en place d'eau, les appareils de condensation des fours à décomposer.

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Dans un travail bien conduit, les cheminées qui déterminent le tirage dans les chambres de plomb, ne doivent perdre que des vapeurs d'acide hypoazotique, mêlées avec l'air dépouillé des $\frac{2}{3}$ environ de son oxygène. Des expériences nombreuses m'ont démontré que, pour le bon fonctionnement d'une batterie de chambres, il convient qu'à leur sortie, les gaz azote et acide nitreux se trouvent mêlés de 30 % d'air. S'ils contenaient encore du deutoxyde d'azote, on serait exposé à trouver des fleurs de soufre en tête des appareils et de l'acide sulfureux au sortir des chambres de plomb.

La condensation des vapeurs nitreuses a déjà été l'objet de recherches de la part de M. Gay-Lussac qui, mettant à profit la facile dissolution de ces vapeurs dans l'acide sulfurique concentré, a proposé de dépouiller les gaz de leurs éléments nitreux, par le contact d'acide sulfurique concentré à 60 ou 62°, cheminant en

sens contraire des vapeurs, dans une cascade absorbante de coke. L'acide sulfurique nitreux est ensuite dénitrifié par son contact avec les vapeurs sulfureuses sur un point rapproché des fours à combustion ou par une injection de vapeur d'eau. Ce système de travail, simplifié dans la pratique, donne de très-bons résultats et a permis de réduire la consommation du nitrate de 8 % à 3 % environ.

Dans mes fabriques, j'ai usé de différents systèmes de condensation des vapeurs nitreuses; associant cette condensation avec une fabrication d'engrais, j'ai fait absorber les vapeurs au moyen d'une cascade garnie de coke et traversée en sens contraire de la direction des vapeurs, par un filet de dissolution ammoniacale, abandonnée par le refroidissement du gaz d'éclairage avant son entrée dans les gazomètres.

Le résultat de ce travail était un mélange de nitrate et de sulfate d'ammoniaque, dont les effets énergiques, sur la fertilisation des terres, m'ont été démontrés par des essais nombreux auxquels je me suis livré, de 1843 à 1847.

J'ai aussi appliqué la withérite à la condensation des vapeurs nitreuses des chambres, en facilitant la transformation de l'acide hyponitrique en acide nitrique, par une injection de vapeur d'eau.

Comme dans ces circonstances, les vapeurs nitreuses entraînent des vapeurs d'acide sulfurique, elles sont mises d'abord en contact avec de la dissolution de nitrate de baryte provenant d'un travail antérieur, afin de pouvoir utiliser à l'état de sulfate artificiel de baryte l'acide sulfurique entraîné, puis par la contact de la withérite humectée, l'acide nitrique est lui même absorbé; enfin, après le syphonage de dissolutions qui ont 46 à 48° de Beaumé, on obtient, par une addition d'acide sulfurique, du sulfate artificiel de baryte qui se précipite et de l'acide nitrique faible régénéré, comme nous l'avons fait pour l'acide chlorhydrique.

DE L'ÉCLAIRAGE ET DU CHAUFFAGE PAR LE GAZ

AU POINT DE VUE DE L'HYGIENE.

1874.

Association française pour l'Avancement des Sciences, Congrès de Lille.

La découverte de l'éclairage au gaz fait époque dans l'histoire des progrès industriels : « transporter la lumière et le feu, comme on transporte l'eau et la force motrice », cela pourrait paraître tenir du prodige, si, dans ces temps modernes, nous n'avions été habitués à une foule de découvertes dont les conséquences ont été plus étonnantes encore, telles que la photographie et la télégraphie électrique. Comme toutes les grandes découvertes qui appartiennent au XIX^e siècle, l'éclairage au gaz, dont l'application pratique, en France, ne remonte qu'à 1812, a été l'objet de rapides perfectionnements; après l'éclairage, le gaz a été utilement employé pour le chauffage, dans nos laboratoires de chimie d'abord, puis dans certaines industries, enfin dans l'économie domestique.

Le gaz d'éclairage a été successivement extrait du bois, de la houille, des lignites, des schistes, du boghead, de l'huile, de la résine, etc., mais c'est la houille qui, le plus généralement, sert de matière première pour sa fabrication.

Le produit de la distillation de la houille en vases clos est fort complexe : outre l'hydrogène bicarboné qui constitue la base du gaz d'éclairage proprement dit, on y trouve des carbures, gazeux

ou vaporisables à divers degrés de carburation, comprenant le méthylène, l'acétylène, la naphthaline, la benzine, etc., et indépendamment de ces carbures, divers corps qui exercent une influence des plus fâcheuses sur la respiration : c'est de ces derniers que je me suis plus particulièrement occupé dans ce travail.

Les géologues sont aujourd'hui généralement d'accord pour attribuer à la houille une origine organique; elle est due, d'après eux, à un engoutissement de forêts entières et à une décomposition lente sous l'influence d'excessives pressions exercées par les roches bouleversées. Quel est, dans les houilles extraites de nos jours, l'état des carbures hydrogénés, quel est l'état de l'azote, du soufre, etc.? Il y a là des mystères qui ont jusqu'ici échappé à nos investigations.

Quoi qu'il en soit, la distillation de la houille donne de l'eau, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; elle produit, en outre, de l'acide sulfhydrique, de l'acide cyanhydrique, de l'acide sulfocyanhydrique et du sulfure de carbone.

Il est impossible de constater la préexistence de ces corps dans la houille; ils sont évidemment le résultat de la distillation, et l'analyse chimique ne peut y reconnaître, outre le carbone et des carbures hydriques solides, que l'oxygène, l'azote et le soufre en quantités variables, mais on n'y trouve ni les carbures solubles dans l'éther ou les huiles essentielles, ni l'ammoniaque en combinaison avec quelque acide.

Des recherches spéciales ont été faites en vue de la détermination des quantités relatives d'oxygène, d'azote et de soufre dans les diverses qualités de combustibles minéraux; on peut puiser, à cet égard, d'intéressants renseignements dans divers traités de chimie, mais en particulier dans la précieuse monographie des houilles de l'Europe de MM. Geinitz, Fleck et Hartig, publiée à Munich en 1865.

Oxygène et azote. — Il n'y a dans tous ces documents que des conjectures sur les conditions dans lesquelles l'azote se trouve

fixé; seulement, nous devons rappeler ici que, dans le charbon animal résultant de la calcination des os, l'azote non transformé en ammoniacque est retenu fixément par le carbone.

Des analyses nombreuses donnent les chiffres suivants, en ce qui concerne les quantités d'azote et d'oxygène contenues dans les combustibles minéraux :

100 parties de combustibles minéraux contiennent.

	OXYGÈNE ET AZOTE RÉUNIS	OXYGÈNE.	AZOTE.
Tourbe.....	33.05	—	—
Bois fossile.....	36.88	—	—
Lignite (Braunkohle).....	47.44 à 27.77	—	—
Houille de Saxe.....	8.9 à 47.9 (43.3 moyenne)	—	—
Id. Basse-Silésie....	7.5 à 44.5 (44.5 moyenne)	—	—
Id. Haute-Silésie....	—	4.44 à 42.26	0.53 à 4.50
Id. Westphalie.....	3.69 à 7.64 (5.04 moyenne)	—	—
Id. Saarbrück.....	8.54 à 20.84	—	—
Id. Angleterre.....	—	2.52 à 47.25	4.43 à 2.37
Id. France.....	3.93 à 47.53 (8.34 moyenne)	—	—
Cannel Cool.....	—	3.74	4.44
Boghead.....	—	4.40	0.77

Soufre. — Sans nul doute, le soufre de la houille provient en partie des pyrites, qui imprègnent les dépôts de ce combustible et dont la présence se manifeste par l'éclat métallique que présentent souvent les couches superposées de houille; mais ce soufre doit aussi provenir en grande partie de la réduction des sulfates solubles et en particulier du sulfate de chaux.

Arsenic, — Habituellement, les pyrites contiennent de l'arsenic; de là, l'explication de l'existence, que j'ai constatée par divers essais, de petites quantités d'hydrogène arsénié, dans le gaz d'éclairage.

Phosphore. — Le phosphore, qui dans les végétaux joue un si grand rôle, a presque entièrement disparu dans la houille; sans doute les phosphates ont été dissous dans l'eau qui a eu le contact des dépôts charbonneux naturels.

Dans une analyse de la houille de Sattelflotz à Koenigsgrube, d'après M. Grundmann, il ne s'est trouvé, dans 400 parties de cendres, que 0,356 d'acide phosphorique.

Acide carbonique et oxyde de carbone. — Quant à la formation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, elle s'explique facilement par la présence simultanée d'oxygène et de carbone.

Acide cyanhydrique. — En ce qui concerne l'acide cyanhydrique qui accompagne les précédents composés, mes publications de 1840 (*Annales de chimie et de pharmacie*, t. XXXVIII, page 62) concernant une nouvelle méthode de préparation de l'acide cyanhydrique, donnent une facile explication de son origine. La présence de cet acide dans le gaz d'éclairage se manifeste avec évidence par la formation du bleu de Prusse dans les procédés d'épuration; l'analyse des eaux ammoniacales résultant de l'épuration du gaz a démontré de plus l'existence du sulfocyanogène.

Acide hyponitrique. — Il en est de même de la formation de l'acide hyponitrique ou du bioxyde d'azote; l'explication de cette formation est toute donnée dans mes expériences de 1838, où j'ai démontré qu'à l'aide de l'éponge de platine, on peut transformer rapidement de l'ammoniaque en acide hyponitrique lorsque cette ammoniaque rencontre une suffisante quantité d'air ou d'oxygène. Cette transformation, lors de la combustion du gaz d'éclairage, est sans doute moins complète, mais elle a lieu dans une forte propor-

tion, et je n'en veux d'autre preuve que celle de l'odeur nitreuse qui se manifeste en particulier par l'emploi des appareils de chauffage au gaz.

Acide sulfureux et sulfurique. — Ajoutons que, pour ce qui concerne l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, leur production est justifiée par la combustion de l'acide sulfhydrique et par la facilité avec laquelle l'acide sulfureux se convertit en acide sulfurique (4).

Sulfate de soude. — J'ai remarqué que dans les cheminées de verre des becs à gaz, il se produisait souvent, à la longue, des taches blanches qui ne sont qu'un dépôt de sulfate de soude qui rend le verre opaque dans les parties saillantes où le dépôt s'effectue plus particulièrement. La soude dans ces dépôts paraît due à l'alcali du verre, et sa présence, dans ces sortes d'efflorescences, est un fait inattendu et qui présente quelque intérêt scientifique.

En m'arrêtant à examiner les principales causes d'impureté du gaz d'éclairage, j'ai voulu justifier le malaise qui résulte pour la respiration, dans les conditions actuelles de la fabrication du gaz, de l'accumulation de nombreux becs de gaz dans les salles de réunion où une forte ventilation n'a pas été ménagée. Ce malaise est augmenté encore par la chaleur considérable que produit la combustion, mais les inconvénients des gaz délétères sont à redouter surtout dans l'application de divers appareils de chauffage par le gaz, où la production du gaz nitreux, en particulier, rend en peu de temps les locaux inhabitables.

Cette méthode de chauffage ne tardera pas à être entièrement proscrite dans nos habitations, si la pureté du gaz d'éclairage n'est pas plus parfaite, et en particulier si l'ammoniaque n'est pas plus complètement absorbée par les procédés d'épuration.

C'est, en effet, comme je l'ai dit, l'ammoniaque qui engendre le gaz nitreux et l'acide cyanhydrique, composés qui donnent plus

(4) Cette facile transformation doit avoir pour conséquence la prompte altération des étoffes qui servent de tentures dans nos appartements.

particulièrement au gaz d'éclairage des propriétés délétères ; il y a bien aussi l'oxyde de carbone, mais ce dernier se brûle assez facilement en présence d'une quantité suffisante d'air ; il ne peut échapper qu'à la faveur d'une pression un peu élevée, que subit parfois le gaz dans les tuyaux d'alimentation des becs.

Les procédés de condensation de l'ammoniaque ne manquent pas ; une grande partie de ce gaz est absorbée par l'eau, par le seul refroidissement, et donne les eaux ammoniacales qui, dans les usines à gaz ou dans les fabriques spéciales, sont converties en sulfate ou en muriate d'ammoniaque ; mais je ne saurais trop insister sur la nécessité de l'emploi d'autres moyens d'épuration complémentaires, tels que les chlorures de manganèse, les sels de fer, ou l'action directe de l'acide sulfurique faible. L'écoulement de cet acide dans des colonnes en plomb, munies de coke et à travers lesquelles le gaz chemine en sens contraire du liquide, me paraît devoir être plus particulièrement recommandé ; c'est un système qui a déjà été appliqué dans de grandes usines en Angleterre, mais qui demande à être employé d'une manière générale et assez complète pour que, dans le gaz ainsi divisé, toutes traces d'ammoniaque puissent être absorbées.

Si j'insiste sur ce point, c'est que l'avenir et la généralisation de l'emploi du gaz pour l'éclairage et surtout pour le chauffage en dépendent. Les méthodes d'épuration ont malheureusement pour résultat, lorsqu'elles arrivent à une certaine complication, de rendre le gaz moins éclairant, par la condensation de certains carbures.

On ne perdra pas de vue que l'entière pureté du gaz d'éclairage devient surtout nécessaire lorsqu'il s'agit d'éclairer les galeries souterraines, et j'ajouterai que mon attention a été plus particulièrement appelée sur cette question, au moment où le projet de la construction d'un tunnel sous-marin entre la France et l'Angleterre a été conçu et se trouve peut-être à la veille d'être réalisé.

DIVERS.

DISCOURS

PRONONCÉ EN SÉANCE PUBLIQUE.

1836.

Société des Sciences de Lille.

MESSIEURS ,

Si , dans une circonstance aussi solennelle , je viens élever la voix dans cette enceinte, c'est que j'ai à remplir un devoir que m'a imposé la Société royale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts, en m'appelant à l'honneur de la présider. Je n'essaierai pas de vous présenter, dans un discours académique, l'exposé des efforts que ne cesse de faire la Société royale pour s'acquitter dignement de sa mission ; la Société place la récompense de ses efforts plus haut que dans un exposé louangeur de ses travaux ; elle la trouve dans le bien qu'elle peut produire et dans l'estime générale, qui, pour être appréciée, n'a pas besoin de manifestation publique. Il n'entre pas non plus dans mes vues de vous faire un tableau de cette belle agriculture de la Flandre ; de vous énumérer ses anciens titres de

gloire ; vous dire la grande part qu'elle a prise dans le développement de la prospérité du pays. Je ne saurais que répéter ce qui a été dit maintes fois , ce qui est connu de tous , et ma pâle description ne pourrait que rapetisser ce qui est déjà grand dans l'esprit de chacun. Je me bornerai à appeler votre attention sur les causes qui ont le plus puissamment secondé le développement de notre industrie agricole ; sur le concours des circonstances qui semblent les plus propres à conserver à l'agriculture de ces contrées son ancienne réputation , et au pays , en général , la richesse et la prospérité que sa position géographique , la fertilité de son sol et le caractère laborieux de ses habitants , lui ont su assurer jusqu'à ce jour.

Une erreur grave , assez généralement répandue , c'est de considérer les intérêts agricoles comme distincts des intérêts industriels et commerciaux , sinon même en opposition directe avec eux. Ces intérêts ne peuvent paraître opposés que lorsqu'ils sont envisagés sous le point de vue restreint des besoins momentanés d'une localité ; mais vus sous le rapport du bien-être général , ils sont tellement liés et solidaires les uns des autres , qu'il ne saurait y avoir de prospérité durable sans le concours de chacun.

La distinction entre les divers intérêts qui décident de la richesse du pays est si généralement passée dans nos idées , que nos institutions mêmes s'en ressentent ; que nous avons des Conseils généraux distincts pour le commerce , l'agriculture et les manufactures ; que nous avons des Chambres de Commerce , des Chambres consultatives des Arts et Manufactures et des Sociétés d'Agriculture.

Toutes ces institutions tendent au même but ; je dirai plus , elles ne peuvent l'atteindre que par les mêmes voies. Je ne sais de meilleure argumentation , en pareille matière , que les faits qui portent avec eux une éloquence qui commande la conviction , plus que celle du rhéteur le plus habile , le plus puissant. Prenons un exemple dans nos localités. Personne ne contestera qu'en Flandre l'agriculture n'ait atteint le plus haut degré de prospérité. Eh bien ! serait-ce parce que , dans ce pays , l'agriculture aurait été favorisée de préférence à l'industrie manufacturière ou au commerce ? Non ,

certes. C'est parce que la Flandre, l'une des premières provinces affranchies du servage et des droits arbitraires, a su joindre à l'influence efficace de ses institutions libérales, le concours des intérêts agricoles, commerciaux et manufacturiers.

Que d'avantages ne tire pas notre agriculture de nos routes pavées, de nos nombreux canaux, de l'établissement de nos ports, tous monuments dus au génie commercial et à l'activité de nos transactions! Quelles nouvelles ressources n'attendons-nous pas pour mettre en valeur les produits de notre sol, de l'amélioration de notre navigation à vapeur, de l'établissement des chemins de fer! Ces conquêtes du XIX^e siècle, en rendant voisines les nations les plus éloignées, détruiront ces jalousies, qui, loin de caractériser l'esprit national d'un pays, ne font que le dégrader, et nuisent à l'essor que peut prendre la prospérité publique, par un échange réciproque des moyens de production et d'amélioration sociale. Le perfectionnement de nos voies de circulation étendra le cercle de nos sources d'approvisionnements, de manière à éviter le retour des disettes locales, et assurera au travailleur un débouché certain de ses produits. Avec de pareilles conquêtes, nous pourrions dire avec assurance : la prospérité, c'est le travail, car le travail trouvera toujours son salaire.

L'industrie manufacturière n'a pas moins fait pour l'agriculture de la Flandre. A elle appartiennent les nombreuses applications de la mécanique, qui, franchissant le seuil de la fabrique, ont bientôt passé dans nos champs et ont puissamment contribué au perfectionnement de nos instruments aratoires. Si les applications de la mécanique ont eu une influence efficace sur la prospérité de nos manufactures, que de bienfaits ne devait pas en attendre notre agriculture, elle qui emploie les deux tiers des forces humaines agissantes, un tiers seulement appartenant aux travaux industriels (1).

(1) *Force vivante, agricole et industrielle de la France.*

Sur une population de 34,600,000 âmes, on peut compter 42,609,057 travailleurs, dont 8,406,038 employés aux travaux agricoles, et 4,203,049 aux travaux industriels.

Ch. DUPIN, 1822.

Ainsi, l'adoption d'un instrument de culture qui procure la plus mince économie, peut avoir des résultats immenses, car l'agriculture est hors ligne des autres industries, par son importance et son influence sur le sort des peuples. Peut-on calculer la portée d'un perfectionnement de la charrue? et n'oublions pas, Messieurs, que la charrue elle-même fut pendant longtemps ignorée des cultivateurs; que, dans ce siècle, il est encore, au Sénégal, en Égypte, au Chili, des contrées entières où l'on se sert de truilles, de cornes de bœufs et d'épées de fer pour remuer laborieusement une terre qui souvent demeure ingrate.

Watt, en rendant la vapeur applicable aux travaux de l'industrie, fit à son pays présent d'une force plus économique, plus grande et plus nécessaire que celles dont on disposait auparavant dans les travaux des arts. La découverte de Watt ne restera pas stérile pour l'agriculteur. Il est permis d'entrevoir son application aux travaux agricoles dans un avenir peu éloigné. Déjà des essais ont été tentés dans ce but aux États-Unis d'Amérique. Il y a peu de temps encore, les journaux anglais nous entretenaient des succès qu'obtenait près de Bolton-Lemoore M. Heathcoat, représentant de Tiveston, de la substitution de la vapeur à la force animale pour le défrichement des marais. Je laisse à votre appréciation de juger de l'importance de ces faits; pour moi, ils présentent cette perspective consolante que le perfectionnement des moyens mécaniques, en rendant le travail des champs moins pénible, est destiné à appeler le développement intellectuel dans nos campagnes, et à réaliser ainsi cette pensée du poète des *Géorgiques*: « Heureux, cent fois heureux » l'homme des champs s'il pouvait apprécier toute l'étendue de son » bonheur. » (1)

Si nous examinons sous d'autres rapports l'influence de notre industrie manufacturière sur notre industrie agricole, nous arrivons encore à cette conclusion que les travaux des arts industriels

(1) *O fortunatos nimium sua si bona norint
Agricolae.....*

P. VIRG. — *Georg.* — Lib. II.

ont puissamment secondé le développement de notre richesse agricole.

La fabrication de l'huile, en conservant au pays l'une des cultures les plus profitables, rend à la terre un de ses plus précieux engrais. Nos distilleries, qui souvent forment des annexes des grands établissements de culture, nos nombreuses brasseries, nos amidonneries, nos féculeries, sont pour le cultivateur de l'arrondissement de Lille autant d'éléments de prospérité par les débouchés qu'elles lui procurent et la grande quantité d'engrais qu'elles offrent à la reproduction.

Mais de toutes les industries il n'en est pas qui présentent de plus grandes ressources à une exploitation agricole, que la fabrication du sucre indigène. Cette industrie dont les succès ont été longtemps traité de chimères, de rêves creux, a déjà réalisé parmi nous des bienfaits inappréciables. En quelques années la fabrication du sucre de betteraves a fait plus pour les progrès de l'agriculture, que l'expérience d'un siècle. Deux cents fabriques réparties sur tous les points de notre département ont fait pénétrer jusque dans les villages les plus ignorés des instruments de culture perfectionnés, l'emploi d'engrais nouveaux, des assolements plus profitables; et si nous examinons la question sous le rapport de l'amélioration intellectuelle des habitants de la campagne, nous serions tentés d'élever des statues à Margraff, à Achard. Le voyageur qui visite le plus petit hameau du Nord, reste étonné d'y trouver des chemins pavés à grands frais, de vastes bâtiments élégamment construits et dominés par des cheminées monumentales. S'il pénètre dans les lieux de réunion publique, il entend de simples ouvriers comprendre dans leur conversation des questions qui semblaient au-dessus de la portée de leur intelligence; ils parlent de machines à vapeur, d'appareils nouveaux, d'essais de culture ou de fabrication. Et ces mêmes hommes une année auparavant étaient loin de se douter de l'effet de l'expansion de la vapeur: jusqu'alors leur mission s'était bornée à s'acquitter d'un travail où la force corporelle seule était mise à profit, et auquel ils étaient façonnés par l'habitude de

nombreuses années. Vous voyez, messieurs, ce qu'a pu faire une expérience chimique en résultats industriels, ce qu'a pu faire une industrie en résultats moraux et intellectuels.

L'accroissement si prodigieusement rapide du nombre des sucres dans le département du Nord, tient essentiellement à ce que dans ce département existait déjà cette heureuse alliance entre les industries agricoles et manufacturières; à ce que l'esprit commercial et spéculatif avait déjà pénétré dans nos champs par le contact de nos agriculteurs avec les industriels proprement dits. L'influence la plus salutaire des sucres, c'est d'avoir rendu cette alliance plus intime et d'avoir fixé dans nos campagnes un plus grand nombre d'hommes expérimentés, de grands propriétaires qui en dirigeant les travaux de culture dans des vues moins restreintes, en les soumettant aux calculs rigoureux des autres genres de production ou de fabrication, procurent par leur exemple un enseignement dont les résultats sur l'esprit de nos cultivateurs sont plus puissants, que ne le seraient ceux des comices agricoles ou des fermes modèles.

L'alliance de l'industrie agricole et de l'industrie manufacturière a surtout une heureuse influence sous le rapport moral. En attirant vers l'industrie agricole des capitaux offerts à la spéculation, nous les enlevons le plus souvent à l'agiotage, et alors même que par d'imprudentes combinaisons ces capitaux s'anéantissent entre les mains de leurs propriétaires, ils laissent après eux des résultats moins regrettables pour le bien public, que lorsqu'ils s'engouffrent dans le jeu des rentes.

Il vient pour l'agriculteur une époque où le sommeil des champs condamne une grande partie des ouvriers à l'inaction et cela au moment même où, en raison des rigueurs de la saison, leurs besoins sont les plus nombreux. C'est alors surtout que l'industrie manufacturière vient en aide à l'industrie agricole. Un métier à tisser occupe les longues soirées d'hiver et sert à pourvoir aux besoins de toute une famille; il éloigne de l'ouvrier des campagnes

toute pensée de recourir à la contrebande, cette malheureuse ressource qui démoralise tant la population des pays frontières.

Je crois en avoir dit assez, Messieurs, pour vous convaincre que les industries humaines sont enchaînées les unes aux autres, comme les diverses parties d'un même corps ; je crois en avoir dit assez pour vous convaincre de l'influence qu'exerce cette alliance sur le sort des classes peu aisées, influence heureuse pour qui sait mettre au rang des bienfaits et des prospérités sociales non-seulement les progrès de l'agriculture, l'activité des manufactures et les ressources du commerce, mais aussi le développement physique et moral des classes inférieures, qui vivent du travail de leurs mains.

En parlant de l'amélioration du sort de la classe ouvrière, je crois rencontrer quelque sympathie dans cette enceinte, car tout ce qui nous entoure est animé d'un zèle infatigable lorsqu'il s'agit de vœux philanthropiques. Administration et citoyens, tout concourt, tout travaille à la réalisation de cette grande œuvre sociale. L'administration donne aux travaux publics une direction plus particulièrement utile aux classes peu aisées ; ses efforts tendent à aérer, à assainir les quartiers populeux, à supprimer ces habitations sombres et humides où s'étiole et se démoralise notre population ouvrière, entassée sans distinction d'âge ni de sexe. Elle agrandit la cité en facilitant ses rapports avec la campagne, et trace ainsi un rayon plus étendu pour l'habitation du pauvre. Puisse-t-elle aussi un jour étendre à un plus grand rayon le partage des bienfaits que répandent sur la classe indigente nos établissements de bienfaisance, nos hospices publics !

Je ne saurais passer sous silence le zèle qui anime nos institutions charitables, les efforts soutenus des citoyens pour la propagation des bienfaits de la Caisse d'épargne ; je dirai aussi ce généreux dévouement des dames de la cité pour l'établissement des salles d'asile. Honneur à l'Administration, qui comprend ainsi sa mission ; honneur aux citoyens qui la secondent si bien dans ses vœux d'amélioration sociale ; honneur aux dames qui, aux grâces de leur sexe,

savent joindre ces vertus évangéliques, sources de tant de joies morales et de tant de bienfaits.

Je le répète avec bonheur, tout ce qui nous entoure est animé d'un zèle infatigable lorsqu'il s'agit d'une œuvre philanthropique.

A côté de ce bien-être matériel que nous cherchons à conquérir pour les classes laborieuses, que l'Administration répande à pleines mains l'instruction, qui rend le travail plus productif et qui apprend à utiliser le salaire ; l'instruction, ce grand élément civilisateur sans lequel il ne saurait y avoir de prospérité durable.

Si notre ville possède peu de monuments propres à exciter la curiosité du voyageur, qu'elle brille par ses institutions utiles. Ce ne sont pas toujours les travaux éclatants, les travaux gigantesques, qui concilient la reconnaissance de la postérité. Consultez l'histoire, vous y lirez que les Égyptiens avaient tant d'aversion pour les rois qui ont fait construire les Pyramides, qu'ils ne voulaient pas entendre prononcer les noms des auteurs de ces immortelles folies (1). D'un autre côté, est-il un nom qui soit resté plus populaire que celui du ministre Colbert ? Colbert, qui, le premier, a su doter la France d'établissements d'instruction industrielle ; qui, le premier, a su comprendre que l'industrie, qui féconde le travail, et la science, qui sert de guide à l'industrie, sont les plus sûrs appuis de l'ordre, de la puissance et du bonheur publics.

Ces vérités, Messieurs, l'Administration les a senties ; déjà, allant au-devant de nos vœux, elle a fait étudier un projet d'érection d'un monument digne d'elle. Ce n'est pas un palais somptueux, capable d'absorber les ressources de la commune ; c'est un monument modeste, destiné à recueillir nos précieuses collections des sciences et des arts ; c'est un sanctuaire offert aux méditations du savant et aux inspirations de l'artiste. C'est un monument dédié à l'instruction générale, et qui, à ce titre, doit recevoir le produit de la munificence d'un enfant de la cité. La ville de Lille veut loger

(1) Les Égyptiens ont tant d'aversion pour les rois auxquels sont dues les pyramides, qu'ils ne veulent pas même les nommer. . . .

(HÉRODOTE, liv. II. — *Euterpe*, 427)

dignement les richesses artistiques léguées par Wicar et rendre ainsi un éclatant hommage à l'homme qui a su faire un si noble usage de sa fortune. Magistrats de la cité, conseillers de la commune, en honorant l'acte de Wicar, vous faites réfléchir sur vous une part de la reconnaissance publique, acquise à ce généreux donateur. La Société royale des Sciences, dont je suis en ce moment l'organe, vient applaudir à vos louables projets; elle secondera vos efforts, et remplira ainsi les intentions de Wicar, en faisant jouir, le plus tôt possible, ses concitoyens des dons de l'artiste qu'elle est fière d'avoir compté au nombre de ses membres correspondants.

Si, dans quelques circonstances, la Société s'inscrit pour avoir sa part à la répartition des deniers publics, c'est qu'elle se constitue le mandataire d'une puissance prépondérante dans la balance des intérêts sociaux; elle parle au nom des sciences et des arts.

Elle vient, dans cette solennité, faire un noble emploi des subsides qui lui ont été alloués par le Conseil général du département; elle vient décerner des primes et des médailles aux agriculteurs de notre arrondissement qui ont le mieux répondu à son appel. La Société éprouve le besoin de signaler le désintéressement, si digne d'éloges, d'un des lauréats, qui a désiré que la somme qui lui était accordée à titre de prime fût rendue à sa destination; qu'elle servît à fonder des primes nouvelles.

Dans le programme de ses récompenses, la Société a cherché à rencontrer plus particulièrement les besoins de l'agriculture de ces contrées. Après avoir porté sa sollicitude sur la propagation des cultures profitables, sur l'étude comparée des engrais, sur le perfectionnement des instruments aratoires et l'amélioration des races de nos bestiaux, elle a pensé qu'il lui restait quelque chose d'utile à tenter, qu'il lui restait un mérite à signaler, une couronne à décerner. Si, dans une bonne direction donnée aux cultures, un discernement profond dans les assolements, et l'adoption d'appareils perfectionnés, nous voyons une source de prospérité agricole, il en est une autre plus importante, peut-être, dans l'intelligence de

l'ouvrier qui exécute les travaux, dans sa bonne conduite, sa docilité à mettre à profit le bienfait d'une innovation utile.

La Société est heureuse de pouvoir signaler l'empressement porté dans le concours pour la houlette et la gerbe d'honneur, offertes aux bergers et aux garçons de charrue qui, par leurs longs services et leur conduite irréprochable, y ont acquis le plus de droits. On a su apprécier ce que nos distinctions ont d'honorable, et leur prix est augmenté encore par le grand nombre des concurrents. Aussi, celui que proclament nos suffrages peut sortir fier de cette enceinte; il s'est concilié la bienveillance publique; il a grandi dans l'estime et la considération de ses camarades. Cette récompense, si digne d'envie, excitera l'émulation parmi ceux qui l'entourent; il la fera voir avec orgueil, et ses enfants en hériteront un jour et puiseront dans cette relique de famille, le respect filial et un désir ardent d'être, à leur tour, l'objet d'une si noble distinction.

DISCOURS
PRONONCÉ EN SÉANCE PUBLIQUE.

1859.

Société des Sciences de Lille.

MESSIEURS ,

Dans la solennité qui nous réunit, la Société Impériale des Sciences de l'Agriculture et des Arts de Lille vient, par une manifestation publique, soumettre à l'élite de la cité l'appréciation de l'utilité de son institution, et ses membres viennent demander à leurs concitoyens s'ils ont bien compris leur mandat, s'ils se sont élevés à la hauteur d'une mission toute de dévouement aux progrès moraux et intellectuels; s'ils l'ont accomplie avec cette abnégation d'intérêts personnels qui doit présider au culte des sciences et des lettres.

Le Recueil des Mémoires de la Société donne à cet égard des éléments d'appréciation plus concluants, plus éloquents surtout que la froide dissertation à laquelle je pourrais me livrer. Mais la Société compte au nombre de ses attributions, non-seulement de cultiver et de faire aimer et progresser les sciences, les lettres et les arts, mais aussi d'encourager les progrès partout où ils s'accomplissent, de provoquer des recherches dans les directions indiquées par des besoins ou des intérêts locaux.

Ce mandat, Messieurs, la Société ne peut l'accomplir sans un certain concours financier de la part de l'Administration, la cotisation de ses membres étant déjà plus qu'absorbée par les frais de publication de ses Mémoires.

Faut-il ajouter que la Société a été conduite déjà à devoir suspendre ses séances annuelles pour éviter d'augmenter une dette que l'entier accomplissement de ses devoirs avait fait naître.

Dans ces circonstances, le premier administrateur du département, qui a bien voulu accepter la présidence de cette assemblée, a pensé que lui aussi avait un devoir à remplir; il s'est empressé de faire un appel au Conseil général, lequel, dans sa dernière session, est venu par le vote d'une allocation, remédier à la situation précaire, à laquelle, depuis quelques années, la Société avait été réduite.

La Société avait chargé son Président de remercier M. le Préfet de sa sollicitude à son égard; j'ai différé de le faire jusqu'à ce jour; j'attendais cette circonstance solennelle pour donner à l'expression de notre reconnaissance une consécration publique et la faire partager par tous nos concitoyens.

M. le Préfet voudra bien excuser le retard que j'ai mis à me rendre aux ordres de la Société.

Qu'il me permette maintenant d'ajouter aux paroles si bienveillantes qu'il a bien voulu nous adresser, quelques considérations pour mieux justifier la libéralité du Conseil général. Il importe que le corps qui dispose des ressources financières du département, soit bien convaincu que la Société, indépendamment du culte des lettres et des arts, ces éléments si puissants de civilisation, comprend dans ses attributions des études, qui exercent une influence directe sur le bien-être matériel des populations.

Il fut un temps, et il n'est pas bien éloigné, où les esprits exclusivement préoccupés du développement de la richesse publique, pouvaient douter de l'utilité de l'étude des sciences, un temps où la science, restée l'apanage de quelques adeptes, s'isolait elle-même du mouvement social et se renfermait dans ses abstractions; où le

savant, trouvant dans la solution d'un problème des satisfactions intellectuelles suffisantes, négligeait, dédaignait même d'aborder des questions qui pouvaient toucher aux intérêts matériels de la Société. Dans ces conditions d'isolement, les savants devenaient souvent sujets à des distractions, qui semblaient inséparables d'une existence exclusivement vouée aux études.

Comme conséquence de cette situation, l'utilité de la science n'était appréciée que par un très-petit nombre; la conviction de cette utilité n'avait pas franchi le cercle des hommes érudits, en un mot, la science n'était pas populaire.

C'est qu'aussi, il faut le dire, elle n'avait pas révélé sa puissance, son influence sur les destinées humaines.

Il était réservé au 19^e siècle d'inaugurer pour la science une existence nouvelle; de lui assigner la place qu'elle doit occuper parmi les éléments de la civilisation et de la prospérité publique, place que les générations futures feront plus élevée encore, au fur et à mesure que ses bienfaits se révéleront davantage.

Et déjà aujourd'hui, combien les études scientifiques ne commandent-elles pas de respect dans leurs observations même les plus minutieuses, lorsqu'on veut bien envisager que le germe des plus grands progrès sociaux se trouve souvent dans des découvertes considérées comme futiles, aussi longtemps que leur utilité ne s'est pas manifestée.

Pour réhabiliter ou plutôt pour glorifier la science transcendante et appeler la considération sur les hommes qui creusent jusque dans leur dernière profondeur les secrets de la nature, nous trouverons une éloquence suffisante dans la simple exposition de quelques faits.

Je ne remonterai pas à Papin qui découvre la force expansive de la vapeur devenue le levier le plus universel de l'industrie, qui nous ouvre la mer en tout temps, nous conduit en quelques jours en Amérique et transporte, en vingt-quatre heures, nos populations d'une extrémité de l'Empire à l'autre; de la vapeur, qui en nous donnant les chemins de fer, a exercé sur la diffusion des

lumières plus d'influence, peut-être, que n'en a exercé l'invention de l'imprimerie.

Je vais chercher un exemple dans les études les plus délicates de la physique, et j'y suis conduit naturellement par l'une des questions que la Société a proposées cette année pour sujet de prix et à laquelle il a été dignement répondu.

Longtemps l'électricité n'a fixé l'attention publique que par la curiosité de certains phénomènes apparents. Longtemps elle a fait les frais des exercices des prestidigitateurs qui se décoraient du nom de physiciens.

Il était donné à Volta et à Davy de marquer la place que son étude devait occuper dans la science, voire même de pressentir les conséquences pratiques auxquelles elle devait conduire.

Ces conséquences, Messieurs, n'ont pas échappé à l'Empereur Napoléon I^{er}, qui fit venir Volta à Paris pour exposer ses doctrines au sein de l'Académie des Sciences dont il s'honorait d'être un membre actif, en même temps qu'il en était le protecteur.

Pour Napoléon, la communication de Volta fut la révélation d'un génie. La fondation d'un prix de 60,000 fr. en faveur de celui qui imprimerait aux sciences de l'électricité et du magnétisme une impulsion comparable à celle que la première de ces sciences avait reçue de Franklin, témoigna de tout l'enthousiasme que le grand capitaine avait éprouvé.

L'héritier glorieux de son nom, Napoléon III, lui aussi comprenant que dans les sociétés modernes *le pouvoir de la science fait partie de la science du pouvoir* (4), a marqué son règne par l'impulsion qu'il a donnée aux études scientifiques et, en particulier, a témoigné ses espérances dans l'avenir de la pile de Volta, en fondant un prix de 50,000 fr. pour une nouvelle et importante application de ce merveilleux instrument.

Mais, Messieurs, laissez-moi vous dire par quels efforts, ces progrès, qui font l'admiration du monde, se sont réalisés; combien

(4) Paroles de Napoléon I^{er}.

d'existences laborieuses ont été absorbées déjà , pour étendre à la limite actuelle le pouvoir nouveau dont les hommes se trouvent en possession.

Laissez-moi vous montrer OErstœdt, le professeur de Copenhague, poursuivant, pendant quinze années, la démonstration d'une pensée profonde dans son esprit, celle de l'identité d'origine de l'électricité, du magnétisme et de la chaleur. Un jour de l'année 1819, il discutait vivement sur un point scientifique et gesticulant, les pôles d'une pile en chaque main, lorsqu'une grand révélation vient mettre un terme à cet incessant travail de son imagination. Une aiguille aimantée, placée fortuitement en face de lui, venait d'accuser, par son agitation, la réalité de ce qui n'avait été dans l'esprit d'OErstœdt, qu'une présomption dénuée de preuves.

A la même époque, Arago, dont le nom tout français fut si puissamment associé à tous les progrès de la science moderne, découvrit l'aimantation temporaire du fer doux par un courant électrique. En rappelant ces deux grandes découvertes, ne faisons appel à aucun sentiment exagéré d'amour propre national, pour revendiquer, au profit de l'un ou de l'autre de ces grands savants, une part plus ou moins grande de l'honneur de la découverte qui va ressortir de leurs travaux. Surtout, ne rapetissons pas la question par de puérides discussions d'antériorité; ne perdons pas un instant de vue que la science a le monde entier pour patrie, et que le but unique de ses apôtres, doit être l'élévation du domaine général des idées, pour rendre l'homme digne de sa noble vocation, de sa divine origine...

Arrive Ampère qui le premier indiqua le moyen d'utiliser la propriété de la déviation de l'aiguille aimantée par le courant de la pile, à la transmission instantanée des dépêches. A Ampère l'honneur d'avoir montré la fécondité des observations d'OErstœdt. Ampère, dont les travaux appréciés par les savants, étaient loin cependant, de faire pressentir à leur début ce qu'ils sont devenus entre les mains des Wheatstone et des Morse.

Le télégraphe électro-magnétique, actuellement en usage, a laissé

bien loin derrière lui le télégraphe aérien, dont la découverte faite en 1793, par l'abbé Claude Chappe, avait cependant frappé le monde entier d'étonnement:

Qu'il me soit seulement permis de rappeler que le premier télégraphe aérien fut construit sur la ligne de Paris à Lille, et que l'une des premières dépêches transmises, rappelle une époque glorieuse dans les fastes de notre ville: *Lille a bien mérité de la patrie.*

Le télégraphe de Morse a été suivi de près par les sonneries et horloges électriques de Froment et de Vérité, par le tissage électrique de l'ingénieur Bonelli et, en général, par les applications de l'électricité aux machines exigeant une extrême précision et dans lesquelles le prix de la force motrice est une question secondaire.

La galvanoplastie, cette métallurgie électro-chimique qui nous donne la reproduction fidèle de nos richesses numismatiques et nous permet de recouvrir de métaux inaltérables la surface de nos statues, qui nous donne, à des prix modérés, une vaisselle plus salubre et plus élégante, n'a pris naissance qu'en 1837, à la suite des savantes et profondes recherches de deux savants distingués placés aux deux extrémités de l'Europe, Thomas Spencer, en Angleterre, et le professeur Jacobi, en Russie.

Il était réservé à Auguste de la Rive, à Ruolz et Elkingston, de compléter ces recherches, l'un au point de vue théorique, les deux autres au point de vue exclusif de l'application.

Si la science nous a conduits à transmettre nos pensées par le fil électrique avec la rapidité de l'éclair, elle nous a appris aussi à fixer d'une manière durable et avec une précision que jamais l'art n'aurait pu atteindre, l'image qui se peint sur la rétine de l'œil, bien plus, elle est parvenue à nous montrer cette image avec un relief aussi saisissant que celui des objets dont elle est la fidèle représentation.

Dès 1814, la propriété que possède le bitume de Judée de changer rapidement de couleur sous l'action de la lumière, conduisit Nicéphore Niepce à jeter les premiers fondements de la photographie.

En 1829, Niepce associa Daguerre à ses travaux, mais avant de les voir fructifier, il mourut pauvre et ignoré sans avoir vu s'accomplir le triomphe définitif dans lequel il avait placé toutes les espérances de sa vie.

Ce ne fut qu'en 1839 que Daguerre mit au grand jour le fruit de tant d'années de persévérants efforts. Arago en fit apprécier les conséquences au Gouvernement français qui, averti trop tard, ne put récompenser les travaux communs que dans la personne d'un de leurs auteurs

Je n'ai pas besoin d'insister sur les bienfaits de la photographie pour l'avancement des sciences naturelles, de la gravure, de la peinture; la plupart de ces bienfaits sont trop connus, déjà ils sont abordables aux plus humbles conditions de la société; la photographie n'est-elle pas arrivée à étaler ses merveilles jusque sur nos champs de foire!

Bientôt, Messieurs, ce que l'on a fait pour la vue se réalisera pour la voix, et déjà un jeune physicien qui a fait une étape de progrès scientifiques au Lycée de Lille, M. Lissajous, nous a montré, en 1857, par des images lumineuses, les frémissements imperceptibles du son ou les mouvements ondulatoires des corps qui résonnent. Dans l'état actuel de la science, il est permis d'espérer que l'improvisation musicale, saisie en quelque sorte au moment de l'émission du son, pourra être écrite par une sorte de sténographie, issue des études les plus abstraites de l'acoustique.

Un philosophe d'une époque où les sciences physiques et naturelles n'avaient pas encore révélé leur puissance, exprimait des doutes sur l'utilité de la chimie et disait qu'il ne croirait à la vérité des résultats de l'analyse chimique que le jour où les chimistes, après avoir analysé la farine, reconstruiraient artificiellement de la farine. Ce philosophe, c'était Jean-Jacques Rousseau; il professerait aujourd'hui plus de respect pour la science, il douterait moins de l'efficacité des moyens dont elle dispose s'il avait vu l'urée, substance caractéristique de l'urine des carnivores, obtenue artificiellement au moyen de réactions chimiques avec des produits de la

décomposition des matières animales, s'il avait vu les chimistes, sans avoir la prétention de créer de toutes pièces des matières organiques, les transformer les unes dans les autres avec une facilité qui tient du prodige. S'il avait pu voir de ses yeux de la fécule transformée en une matière gommeuse, puis en sucre, ce sucre transformé en alcool, cet alcool en éther ou en vinaigre : s'il avait vu la gomme et le sucre de lait transformés en un acide possédant toutes les propriétés de l'acide du tartre qui se dépose du jus de raisin lors de sa fermentation ; oh ! Jean-Jacques Rousseau eût admiré dans Lavoisier, Dalton et Berzelius, dans Dumas et Liebig, des apôtres de l'intelligence la plus élevée ; la révélation des hautes destinées de l'homme...

Et si nous descendons de ces hautes régions philosophiques, nous pouvons ajouter : Jean-Jacques Rousseau n'eût pas moins admiré la portée immense pour le bien-être des peuples des observations qui ont conduit l'ingénieur Philippe Lebon à éclairer le phare du Havre avec un fluide élastique obtenu de la distillation du bois, un fluide élastique qui, plus tard, extrait de la houille, devait inaugurer un système nouveau et général d'éclairage de nos cités et réaliser un des plus grands progrès de l'industrie moderne.

Il y a moins d'un siècle qu'on doutait encore de l'existence des fluides élastiques et voici qu'un de ces corps aériens est conduit par mille ramifications diverses du lieu de production sur tous les points où la lumière est nécessaire, de même que se distribue l'eau pour la faire arriver sur tous les points de consommation.

Vous le voyez, Messieurs, l'observation de Lebon dédaignée d'abord en France comme irréalisable sur une grande échelle, après avoir été industrialisée en quelque sorte en Angleterre, vient aujourd'hui satisfaire à un besoin essentiel de la vie des hommes, à la production économique de lumière ; j'ajouterai que l'application du gaz comme moyen de chauffage tend à prendre une grande importance.

Lorsque Kunckel découvrit le phosphore dans l'urine, cette matière, lumineuse dans l'obscurité et produisant par sa combustion une

flamme des plus éclatantes, ne pouvait être obtenue qu'à un prix tellement élevé, qu'elle resta longtemps un objet de curiosité ou d'étude.

Des moyens plus économiques de préparation du phosphore ayant été découverts, sa fabrication constitua bientôt une grande industrie et toutes les classes de la société furent dotées du plus merveilleux procédé de se procurer de la lumière et du feu.

Chose bizarre, les propriétés si remarquables qui avaient donné tant de valeur à ce corps, révélèrent bientôt dans son emploi, devenu général, des inconvénients graves.

Cette grande combustibilité, si admirée d'abord, occasionna de fréquents incendies et l'on demanda à la science un remède à ce danger. La science répondit aussitôt à ce besoin nouveau, j'allais dire à ce caprice, mais ce danger est trop réel et il accuse lui-même un progrès, car il trouve sa cause principale dans l'extrême abaissement du prix du phosphore. Elle parvint à modifier l'état physique de ce corps, de manière à le rendre moins facilement inflammable; elle le constitua en une espèce de sommeil léthargique dont le réveil est nécessaire pour lui faire prendre ses propriétés primitives, et, bienfait nouveau, cette même modification diminuait les propriétés toxiques du phosphore, qui avaient donné lieu à de fréquents empoisonnements

Voici un dernier fait qui indique la réserve avec laquelle les conquêtes de la science doivent être appréciées à leur début, au point de vue de leur utilité pratique.

Dans des recherches approfondies sur les modifications que subit l'alcool en présence de certains agents chimiques, MM. Soubeyran et Liebig découvrirent, vers 1830, un corps où une partie des principes constitutifs de l'alcool s'unissaient au chlore et auquel M. Dumas, qui en compléta l'étude, donna le nom de chloroforme. De même que beaucoup de composés analogues, le chloroforme était resté dans le domaine des études abstraites de la chimie moderne, lorsqu'il nous arriva d'Amérique une révélation sur l'action de l'inhalation des vapeurs de cet agent, comme moyen de déterminer

chez les hommes et les animaux une insensibilité que l'on peut faire durer à volonté. A côté de cette révélation se trouvait l'application du chloroforme dans la médecine opératoire et le monde entier put applaudir à l'une des conquêtes les plus utiles qui aient jamais été faites au profit de l'humanité. Oh ! Messieurs, qui ne s'inclinerait devant un pareil fait. Non-seulement les opérations les plus douloureuses de la chirurgie ont lieu, aujourd'hui, sans que le patient puisse s'en apercevoir, mais, en même temps, l'opérateur, mieux livré à lui-même, a la main plus sûre et peut tenter des opérations impossibles jusqu'alors.

Les considérations qui précèdent suffiront, je l'espère, Messieurs, pour vous prouver que les plus grandes conquêtes de l'époque ne révélaient pas leur importance dès leur début. Tout dans la science est grand et utile ! Personne ne peut circonscrire l'importance d'un fait, pas plus qu'assigner une limite à la perfectibilité humaine, et si l'étude des sciences comporte des satisfactions suffisantes pour les hommes qui s'y livrent, si elles élèvent l'âme par la contemplation perpétuelle des œuvres de la création, il est un autre côté qui doit concilier aux chercheurs de la nature un appui sympathique dans tous les rangs de la société : c'est qu'à côté des satisfactions personnelles, le plus souvent la seule récompense que les savants obtiennent, il y a toujours, dans un avenir plus ou moins éloigné, le côté utile.

L'attention avec laquelle l'auditoire auquel j'ai l'honneur de m'adresser a bien voulu écouter cette trop longue énumération de quelques bienfaits de la science, m'est un sûr garant que j'ai été compris.

Dans un pays d'industrie comme Lille, la science doit être en honneur ; elle est le guide le plus sûr du progrès et prend sa place parmi les éléments les plus essentiels de la prospérité publique.

En faisant progresser l'industrie, elle seconde l'action tutélaire de la loi, dont la protection serait illusoire, malgré les efforts bienveillants du Pouvoir, si l'industrie était sourde aux enseignements de la théorie.

Ce n'est pas à Lille, cette fourmilière de travail, cette travailleuse aux cent bras, qui défie toutes les rivalités, que l'on peut rencontrer de l'insouciance sur ce point ; à Lille, où le commerce a élevé un Panthéon aux inventeurs, et où les transactions commerciales se font tous les jours en face de monuments commémoratifs destinés à mettre en relief les applications scientifiques et à honorer le dévouement aux progrès industriels. . . .

Messieurs, pourquoi faut-il qu'en terminant je vienne attrister vos pensées, dans cette réunion conviée pour applaudir aux succès que nous allons couronner ; pourquoi des expressions de deuil viennent-elles faire ombre au tableau d'une fête ? . . . Pourquoi ?

C'est que la Société impériale des Sciences ne peut séparer la reconnaissance pour les travaux utiles de ses membres, de l'expression de ses espérances pour les progrès futurs et de ses félicitations pour ceux qui ont dignement répondu à son appel ; c'est que l'expression de cette reconnaissance est elle-même un encouragement pour tous ses membres.

Disons donc combien, depuis sa dernière séance publique, la Société a fait de pertes cruelles (1).

La tombe venait à peine de se fermer sur la dépouille mortelle d'un écrivain, à style facile, qui s'était efforcé de populariser les fastes de notre cité, et d'un agronome infatigable, qui avait trouvé, dans les utiles applications de l'économie rurale et de la statistique, une noble utilisation de l'activité de son esprit, que nos rangs se sont éclaircis de nouveau. Nous avons successivement accompagné au champ de repos, un jeune architecte plein d'avenir, qui a laissé parmi nous des marques durables de son talent ; puis, un collègue qui vivra longtemps dans les souvenirs de la ville par les plus éminentes qualités, soit comme avocat, comme littérateur, comme administrateur, soit, enfin, comme législateur.

Récemment, un homme à destinées moins brillantes, mais non

(1) En moins de quinze mois, la Société a perdu cinq de ses membres, MM. Bru -
neel, Loiset, Caloine, Legrand et Gosselet.

moins utile par les services qu'il a rendus, recevait nos derniers adieux. L'instruction, le savoir étaient rehaussés en lui par les pensées les plus généreuses, les inspirations les plus philanthropiques; un homme qui savait, surtout, ce que peut la science pour le progrès des arts et de l'industrie. Dire que la Société lui doit la première pensée de l'institution d'une école de chauffeurs et de la fondation d'un musée industriel, qui figurent tous deux parmi nos plus utiles institutions municipales, c'est le nommer.

J'ai pensé, Messieurs, que ce n'était pas nous écarter du programme d'une distribution de récompenses, que de rappeler les services de ceux qui furent nos collaborateurs; j'espère qu'il se trouvera dans cette enceinte quelque descendant de ces hommes utiles, pour recueillir une part de l'honorable héritage qui leur a été légué, une part de l'expression de la reconnaissance publique, dont je suis heureux d'être l'organe.

DISCOURS
PRONONCÉ EN SÉANCE PUBLIQUE.

1873.

Société des Sciences de Lille.

MESSIEURS ,

L'honneur de parler au nom d'une société des sciences devant une Assemblée nombreuse qui comprend l'élite d'une population amie du travail et passionnée pour le progrès, m'impose en quelque sorte mon programme.

Dans nos précédentes solennités annuelles, l'éloge des études scientifiques a été abordé à différents points de vue; la glorification de la science en général a été faite en des termes qui souvent ont mérité vos applaudissements.

Permettez-moi, Messieurs, de me renfermer aujourd'hui dans un cadre plus modeste, d'abandonner quelque peu la forme oratoire et de faire, devant vous, dans un langage familier, un aperçu succinct du rôle de la science dans la société moderne, en vous montrant l'influence de ses conquêtes, non-seulement dans les diverses conditions humaines, mais encore aux principales époques de la vie

Dès le plus bas âge, l'influence de la science se fait apercevoir par des modifications apportées à nos divertissements. Visitez un

magasin de jouets : les soldats de plomb, le tambour et tout l'attirail de la guerre, tous les jouets enfin d'ancienne date, ont laissé une grande place aux applications ingénieuses de la mécanique, de la physique et de la chimie. Ici vous voyez des appareils d'optique des plus curieux et des plus intéressants, fondés sur la persistance des impressions lumineuses; des appareils de projection qui ont remplacé la classique lanterne magique; le kaléidoscope qui a ouvert cette série d'applications et dont les tableaux bizarres et infinis, non-seulement font l'admiration de nos enfants, mais qui souvent ont aussi donné des idées nouvelles à nos peintres en décor.

A côté, sont suspendus dans l'air ces charmants petits ballons captifs, qui font la joie des enfants, après avoir servi le plus souvent de moyen de réclame à nos magasins de nouveautés. Voici enfin le serpent de Pharaon, feu d'artifice de salon qui engendre ces contours bizarres, ces replis accidentés d'un reptile, aux cris d'admiration de nos enfants qui ne se doutent pas qu'ils assistent à une réaction d'agents chimiques inventés par la science moderne.

Bientôt grands et petits, nous sommes stupéfaits en voyant les effets ingénieusement combinés de miroirs qui nous donnent, sur les théâtres de physique, le décapité parlant, les apparitions si saisissantes de la fantasmagorie; les spectres percés d'une épée inoffensive.

Si pour les adultes, nous abordons l'époque des études, nous sommes conduits à admirer combien avec le concours de la science, ces études ont perdu de leur aridité, combien la typographie et la photographie, réunissant leurs combinaisons les plus ingénieuses et les plus attrayantes, aident à la compréhension des sciences physiques et naturelles; combien la photographie, surtout, est d'un puissant secours pour faciliter par des illustrations, l'étude de nos livres d'histoire; combien enfin la reproduction fidèle de tous nos monuments en fixe le souvenir, plus profondément que les descriptions les plus détaillées; combien, par la multiplicité des dessins où

la lumière a remplacé le crayon du dessinateur, elle donne de charme à l'étude de l'histoire naturelle. Aujourd'hui les plantes elles-mêmes peuvent s'imprimer en creux sur une feuille de plomb, à la faveur d'une grande pression et donner des planches de gravure dont la fidélité ne saurait être contestée et qui peuvent suppléer aux herbiers, d'une conservation difficile. N'a-t-on pas reproduit par ce même procédé le givre, ces admirables fleurages de nos vitres gelées dont l'imitation défie la main de l'homme :

Jetons maintenant un coup d'œil sur l'influence des sciences, dans les diverses conditions de la vie.

Dans nos salons, au milieu des conversations les plus futiles, les nouvelles applications si variées de la science prennent une place de plus en plus importante. Malheur à celui qui n'a pas une idée des notions scientifiques, car il sera condamné au silence toutes les fois qu'il sera question de découvertes nouvelles.

S'il s'agit de machines à vapeur, il n'est plus permis d'ignorer ce qu'on entend par force de cheval, ou par pression d'une atmosphère. S'il s'agit de réactions chimiques, il n'est plus permis d'ignorer ce que c'est que l'oxygène, le chlore, un acide ou un alcali; s'il s'agit de voies de communication il faut avoir des notions sur la locomotive, la locomobile, le tramway et le télégraphe électrique. C'est ainsi, Messieurs, qu'aujourd'hui les causeries du salon ont leurs exigences.

De la ville passons à la campagne, abordons l'agriculture, cet état primitif, dont la quiétude est tant vantée par Virgile dans ses géorgiques « ce bienfait des Dieux, comme dit le poète. » Cette insouciance quiétude des temps passés a fait place à des préoccupations qu'a fait naître un commencement d'érudition. Nos cultivateurs se préoccupent aujourd'hui de l'existence des instruments nouveaux, des faucheuses mécaniques, des charrues à vapeur. Bien plus, lorsqu'à la ferme vient se joindre une industrie annexe, l'ouvrier de nos champs devient à la fois mécanicien et chimiste; il se familiarise avec l'emploi d'instruments de précision et souvent il devient apte

à conduire les opérations chimiques les plus délicates, comme la cuite du sucre dans le vide, la bonne marche des fermentations.

C'est dans notre pays surtout qu'on trouve ces transformations, ce pays où beaucoup d'ouvriers de nos champs sont devenus de véritables artistes.

Si de la ferme nous revenons aux délassements des villes, au théâtre, nous y trouvons aussi de curieuses innovations dont la science a fait les frais.

L'éclat de la mise en scène a été rehaussé par l'application de la lumière électrique qui produit des effets vraiment merveilleux dans les exercices chorégraphiques et dans ces tableaux, qui terminent souvent les représentations et qu'on appelle apothéoses.

Pour ceux qui cherchent des délassements dans le voyage, il se présente des sujets d'étude des plus variés, des plus utiles, en même temps que pleins de charmes : l'application de la vapeur a permis d'aborder rapidement et sans fatigue les centres éloignés jusqu'alors accessibles seulement aux personnes disposant de longs loisirs et d'une bourse bien garnie. Aujourd'hui les montagnes percées par des tunnels suppriment des limites jusqu'alors presque infranchissables. Le percement de l'Isthme de Suez et la construction du tunnel du Mont-Cenis, ont été à notre époque de véritables événements.

Ajoutons à ces travaux merveilleux du génie civil, la locomotive à crémaillère hissant les voyageurs au-dessus des nuages, sans autre appui que des roches escarpées.

L'avenir nous réserve sans doute de traverser par des voies sous-marines, les détroits où la navigation est souvent rendue pénible aux voyageurs, par suite de la puissance des courants. Une enquête qui a eu lieu récemment semble nous promettre la réalisation prochaine d'un tunnel sous-marin entre Calais et Douvres.

En présence de pareilles conceptions, en partie réalisées déjà, on reste frappé d'admiration devant l'étendue des œuvres du génie de l'homme, d'une perfectibilité dont Dieu seul connaît les limites.

Si nous consultons en particulier l'art militaire et la marine, nous sommes conduits à constater qu'ils ont pris depuis quelques années, un caractère essentiellement scientifique, nécessitant de la part de nos officiers des études très-approfondies. Cette nécessité a été surtout démontrée par nos récents désastres, où s'est révélée cette vérité trop peu appréciée jusqu'alors, que dans les batailles, il faut que les armes soient égales en perfection, et que la valeur personnelle du soldat ne saurait suppléer à une inégalité sur ce point. Il faut donc dans l'instruction militaire, tenir compte de la révolution qu'a subie la construction de nos armes à feu, fusils et canons, de leur grande portée et précision et par suite des modifications à apporter dans la défense de nos places fortes, de nos forts détachés et de nos navires de guerre. La science qui concourt si puissamment aux bienfaits de la paix, doit donc aussi intervenir pour perfectionner les moyens de destruction qui aujourd'hui laissent déjà bien loin derrière eux, les procédés anciens, ceux même de la veille.

La poudre elle-même devient impuissante ; dans certaines circonstances la dynamite a pris sa place. Que d'études nouvelles indispensables ! Je dis indispensables, Messieurs, car ces études ont leur utilité au point de vue de l'indépendance nationale. Elles seules peuvent nous permettre de réparer nos récents désastres et nous replacer dans la situation élevée que la France avait toujours occupée.

Des services transatlantiques ont mis en communication rapide et plus intime l'Europe avec les autres parties du monde, et nous ont fait participer à toutes les découvertes, à tous les progrès qui s'y accomplissent. Ces rapports internationaux, dûs à la navigation à vapeur, ont complété une révolution que, de leur côté les chemins de fer, accomplissent sur le continent. Cette révolution toute pacifique tend à développer la force des liens de confraternité entre les nations.

Il faut le reconnaître, les perfectionnements réalisés dans la

métallurgie, ont facilité ces grands progrès dans l'art de la guerre, dans la marine et dans les voies de communication rapide. Les nouveaux canons d'acier fondu, sortis des usines de Krupp, ont nécessité l'organisation en France, de nouveaux ateliers appropriés à la construction de ces gigantesques engins de guerre. Les perfectionnements apportés dans ces derniers temps à la fabrication de l'acier, notamment les procédés de Bessemer et de Martin, occuperont une belle page dans l'histoire des découvertes modernes.

Il convient d'ailleurs d'ajouter que des faits récents démontrent que la théorie de la fabrication de l'acier n'est pas fixée encore d'une manière absolue et que le phosphore, dont l'élimination a été jusqu'ici la préoccupation principale de nos métallurgistes, paraît dans de certaines conditions, pouvoir jouer le même rôle que le carbone pour convertir le fer en acier.

Je rangerai encore parmi les éléments de la civilisation moderne et de la diffusion des applications scientifiques, les expositions universelles des produits de l'industrie.

Celle de Vienne, quoique trop rapprochée de l'Exposition de 1867, a cependant révélé quelques faits nouveaux dans la construction des machines à vapeur, dans le perfectionnement des procédés de fabrication de la soude, dans la découverte, par le traitement des produits de la distillation du goudron, d'une nouvelle matière colorante, l'alizarine artificielle.

Cette exposition a été pour notre industrie une nouvelle occasion de faire constater sa supériorité. Elle a démontré une fois de plus, les bienfaits de rapports plus fréquents des populations des diverses nations et du contact des notabilités scientifiques de tous les pays, appelés à constituer le jury des récompenses. Les expositions cimentent de cette façon la cordialité des rapports entre les savants, et elle leur permet d'apprécier par un échange utile d'observations, la valeur des grandes découvertes. Quelles circonstances plus favorables, en effet, pour signaler ces élans du monde civilisé, vers l'unification des poids et mesures et l'envoi d'astronomes chargés

d'observer un fait important, pour la détermination plus exacte de la distance du soleil à la terre; le passage de Vénus sur l'orbite du soleil. Cette réunion de savants à Vienne a été favorable aussi pour apprécier les conséquences pratiques de l'alliance de l'astronomie avec la chimie.

Il semblait qu'après Newton et Fraunhofer, le dernier mot devait être dit sur l'étude du spectre solaire, lorsque deux savants, dont les noms sont à jamais inséparables, Bunsen et Kirchhoff, ont appliqué l'étude du spectre solaire à l'analyse chimique et ajouté de nouveaux métaux à la liste des corps simples. Bientôt l'analyse spectrale devint un puissant moyen d'investigation pour l'astronomie.

Au commencement du XVII^e siècle, lorsque Gallilée, à l'aide de la lunette qu'il venait d'inventer, fit voir à ses contemporains la constitution physique des astres qui accompagnent la terre dans sa course annuelle autour du soleil, quel ne fut pas leur étonnement! Mais si ces admirables découvertes rencontrèrent tant d'incrédules, qu'auraient dit les adversaires présomptueux du savant Florentin s'il leur avait dit: Un jour, en ajoutant un seul prisme de verre dans cette lunette, on connaîtra la constitution chimique des astres et on suivra pas à pas, à travers les siècles, les modifications qui s'y produiront. C'est cependant ce qui s'est réalisé par la démonstration de la composition de tous les corps célestes que nous pouvons apercevoir; notre soleil, et tous ces autres soleils de la création qu'on nomme étoiles, sont composés des mêmes métaux qui appartient à la composition du globe terrestre, le fer, le plomb, le cuivre, il s'y trouve surtout l'hydrogène, que des découvertes d'hier semblent indiquer comme l'élément primordial le plus universel.

Vous savez, Messieurs, comment dans les temps mythologiques, fut puni Prométhée pour avoir dérobé le feu du ciel, en vue d'animer une statue d'argile qu'il avait façonnée; de nos jours les savants ont fait de bien autres larcins, sans attirer sur eux la

vengeance céleste ; seulement , le résultat de ces emprunts a été , non de satisfaire à des vues personnelles ambitieuses , mais bien de faire admirer davantage l'harmonie et la magnificence de la nature.

Je m'aperçois , Messieurs , qu'entraîné par le charme de ces déductions des bienfaits dont la science est la source , je n'ai pas complété mon exposition. Il me reste à combler une lacune qui me permettra de signaler un dernier avantage d'une instruction variée.

L'homme instruit , au déclin de la vie , jouit encore des bienfaits de la science ; il reste sensible à tous ses progrès , et lorsqu'enfin arrivent les infirmités , il ne se sent jamais isolé ; il trouve toujours des amis personnifiés dans l'objet de ses études , car il lui suffit de la vue d'une plante , d'un insecte , d'un minéral , pour éveiller ses souvenirs , élever son âme et arriver doucement à s'éteindre dans la contemplation des œuvres de la création.

Je viens , Messieurs , d'énumérer les principales circonstances de la vie des hommes , où la science exerce son heureuse influence , j'allais dire son souverain empire. Puissé-je avoir acquis au milieu de cette nombreuse et brillante assemblée quelques sympathies nouvelles en faveur de son culte. C'était ma principale tâche , en prenant la parole au nom de la Société que j'ai l'honneur de présider.

Il vous appartient à tous d'apprécier les services que cette Société a pu rendre , mais ce que je tiens à constater , c'est qu'elle a puissamment contribué à développer dans ces contrées , un grand élan vers les études sérieuses et que ses travaux l'ont placée au nombre des institutions académiques les plus estimées dans le monde savant.

L'Association Française pour l'avancement des sciences , qui compte parmi ses membres les plus grandes notabilités de l'Institut , vient de désigner Lille comme lieu de réunion en 1874 , de sa prochaine session.

Ce choix est un honneur que je suis heureux de pouvoir signaler.

L'Administration municipale et le Conseil général préparent à nos confrères de Paris, un accueil cordial et digne des hôtes illustres dont la visite nous est promise. C'est un accueil auquel chacun de nous sera jaloux de contribuer, pour affirmer une fois de plus que Lille sait allier aux préoccupations commerciales et industrielles, le culte de la Science.

Puissent les membres de ce congrès, assister au milieu de nous, à une éclatante glorification des mémorables découvertes, qui feront toujours l'honneur de ce siècle.

LES CONQUÊTES DE LA SCIENCE

AUX PRISES AVEC L'IMPOT.

(DROIT SUR LE SEL DES SOUDIÈRES).

1873.

Société des Sciences de Lille, XIII.

Au moment où l'Europe coalisée contre la France avait fermé ses voies d'approvisionnement pour un grand nombre de produits de son industrie, la découverte de Leblanc venait de résoudre, de la manière la plus victorieuse, le problème proposé aux investigations de la science, et dont la solution devait nous affranchir d'un tribut payé à l'étranger. Ce problème était celui d'extraire la soude du sel marin. Le Conseil-d'État, appelé à statuer sur le moyen de réaliser, pour le pays, les bienfaits de cette découverte, s'exprime ainsi, le 4 janvier 1809 :

« Considérant que la fabrication de la soude, en France, affran-
» chit l'État d'un tribut considérable qu'il paie à l'étranger ; qu'il
» a favorisé un grand nombre de fabriques, d'espèces différentes, et
» les met à même de lutter, dans les marchés étrangers, contre les
» produits de nos rivaux ; qu'on peut empêcher que la fraude ne
» soit faite sur les sels employés dans les fabriques, et que quand il
» y aurait risque à cet égard, les avantages immenses qu'on
» obtiendra ne permettraient pas de se laisser arrêter par cette

» considération, est d'avis qu'il y a lieu d'exempter les fabriques
» de soude de l'impôt sur le sel. »

Des réglemens d'administration déterminèrent les formalités auxquelles les fabricants de soude furent astreints pour jouir de cette immunité. Ces réglemens sont résumés avec précision dans une Ordonnance du Roi, du 8 juin 1822.

En 1840, M. Demesmay, député du Doubs, fit des efforts pour faire diminuer le droit sur le sel et affranchir des droits l'agriculture. Il fit valoir, avec quelque exagération, les avantages de l'emploi du sel pour l'engraissement du bétail et l'amendement des terres. Une loi intervint dans ce dernier intérêt.

En 1845, nouveaux efforts; une loi fut discutée aux Chambres, en vue de réduire le droit de 30 fr. à 10 francs.

Ce fut alors que M. Dessauret, rapporteur de la Commission de la Chambre des Députés, proposa, dans son rapport, de retirer aux fabricants de soude la franchise qu'ils tenaient du décret du 13 octobre 1809. Le projet fut repoussé. Cependant, la question de la diminution était devenue tellement populaire, qu'à l'avènement de la République, la suppression de l'impôt sur le sel fut décrétée, le 15 avril 1848, mais elle ne fut pas appliquée par suite des besoins du Trésor.

Enfin, un décret du 17 mars 1852, en réduisant à 10 francs le droit de consommation du sel, a astreint à la même taxe le sel utilisé dans les fabriques de soude, et un autre décret, du 22 août de la même année, a déterminé les proportions dans lesquelles un drawback serait établi.

Lors de l'enquête de 1860, en vue de la conclusion des traités de commerce avec l'Angleterre et la Belgique, l'impôt de 10 francs par 100 kilogr., qui pesait, depuis 1852, sur le sel consommé dans les soudières, fut vivement critiqué, et les négociateurs de ces traités durent, dès lors, prévoir sa suppression prochaine, tout en fixant les chiffres du drawback sur les importations étrangères.

Cette suppression eut lieu en 1863 et avec elle le drawback. Des modifications, commandées par l'état de l'industrie et les progrès de

la science, eurent lieu, à cette occasion, dans les règlements anciens relatifs à l'exercice des fabriques, règlements qui se trouvent résumés dans l'Ordonnance du 8 juin 1822.

Ces mesures furent accueillies avec une grande satisfaction par l'industrie et donnèrent un grand élan au développement de nos fabriques, à tel point qu'aujourd'hui le chiffre de la décomposition du sel est presque double de ce qu'il était en 1863.

Survint la guerre avec l'Allemagne, dont les conséquences désastreuses amenèrent des besoins du Trésor, auxquels il devint indispensable de pourvoir. A l'indemnité de cinq milliards à payer à la Prusse, vinrent se joindre 3,700 millions de sacrifices supplémentaires occasionnés par cette guerre funeste.

Le Gouvernement, en face de cette nécessité, étudia l'application d'impôts nouveaux. Il s'arrêta d'abord à frapper d'un droit de 20 % les matières premières des industries textiles, avec la pensée de fixer un drawback équitable dans le cas d'exportation. Au nombre des impôts nouveaux, il proposa le rétablissement de l'impôt sur le sel des soudières, au titre, sans doute, de matière première.

Le Comité consultatif des Arts et Manufactures, appelé à examiner l'opportunité de cet impôt, fit d'abord remarquer que sous l'influence du droit de 10 fr., la décomposition du sel, dans nos manufactures de soude, s'était à peine augmentée de 2 millions de kilog. par an, tandis que sous l'empire de la franchise de droit, ce chiffre s'était accru, en six ans, de 5 millions de kilog. par an, jusqu'en 1868 (4).

Le Comité fit valoir ensuite ce que ce droit avait d'exorbitant, puisqu'il s'élevait à 1000 pour cent de la valeur du sel dans les lieux de production; qu'il nécessitait, de la part des fabricants, des avances tellement considérables, que la mesure aurait pour résultat de concentrer la fabrication des produits chimiques en un nombre très-restreint d'associations financières; qu'il pesait d'un poids considérable sur des produits de première nécessité, tels que

(4) Nous pouvons ajouter aujourd'hui que cette dernière proportion a été de beaucoup dépassée de 1868 à 1873.

le verre, le savon ; qu'il affectait gravement l'exercice de la papeterie, de la fabrication de la gélatine, des phosphates précipités pour l'agriculture, de la teinture et surtout du blanchiment, en encourageant le développement de ces industries dans les pays voisins ; qu'un drawback serait une mesure illusoire et d'ailleurs d'une application impossible pour les produits de la plupart de ces industries. Enfin, le Comité fit ressortir, en particulier, que le sel était un élément de travail aussi indispensable aux industries de produits chimiques, que la houille l'est pour les industries en général ; que l'impôt du sel des fabriques de soude pèserait même plus sur les classes peu fortunées que l'impôt sur le sel de consommation et qu'il serait préférable d'élever ce dernier droit plutôt que d'imposer le sel des fabriques.

La Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, dans son mémoire en date du 19 janvier 1872, s'associa pleinement aux objections qui viennent d'être analysées.

Ces considérations furent développées devant la Commission du budget de 1872 et firent écarter, à la presque unanimité des membres de cette Commission, l'impôt sur le sel des soudières.

Le droit sur les matières premières, et, à la suite, le droit sur les tissus, ayant dû être abandonné par le Gouvernement, M. le Ministre des Finances, dans son rapport du 28 octobre dernier, au nombre des ressources nouvelles à créer, propose d'élever à quinze francs le droit sur le sel de consommation et de rétablir le droit de dix francs sur le sel des soudières, sans qu'il puisse être contesté, cependant, que ce dernier sel n'ait, au plus haut degré, le caractère d'une matière première de l'industrie.

Ce projet, soumis à l'examen du Conseil d'État, n'a été accueilli par ce Conseil, en ce qui concerne la soude, qu'avec la plus grande réserve. Il n'a paru réalisable qu'à deux conditions : 1^o l'établissement d'un nouveau tarif compensateur approprié à la situation actuelle de la science, avec drawbacks ; 2^o le dégrèvement pour les industries qui ne pourraient pas jouir du drawback. En outre, ce Conseil, dans la prévision que, parmi les nouveaux

impôts proposés, il pourrait s'en trouver dont les difficultés d'application seraient trop considérables, a exprimé l'avis d'élever à 20 fr. le droit sur le sel de consommation et de créer ainsi des ressources éventuelles en dehors de celles comprises dans le projet de M. le Ministre des Finances. A ce dernier point de vue, l'impôt à établir sur le sel des fabriques présente des difficultés d'application si grandes et des conséquences si contraires au développement de notre industrie, qu'elles doivent tout d'abord fixer l'attention de la Commission du budget, devant laquelle le projet ministériel nouveau va se présenter.

Aujourd'hui que cette Commission est appelée à prendre une résolution sur l'établissement de cet impôt, on ne saurait trop insister sur cette considération que, depuis 1863, époque où cet impôt a été souverainement condamné, des découvertes scientifiques ont profondément modifié les conditions de l'industrie de la soude artificielle.

Nous signalerons principalement les faits suivants :

I. — En premier lieu, la transformation du sel en soude carbonatée, par l'intervention du carbonate d'ammoniaque.

Ce procédé exige pour la fabrication d'une même quantité de soude, près d'un tiers de plus de sel que le procédé de Leblanc, en vue des résultats duquel le drawback avait été calculé.

Sous l'influence du droit de 40 fr. qui avait existé de 1852 à 1860 les essais pratiques de ce procédé, faits à Puteaux, ont dû être abandonnés. Aujourd'hui cette industrie est exercée avec profit par la Belgique et s'installe sur une grande échelle sur divers points en Angleterre. Ces deux pays, si le droit sur le sel était rétabli en France, feraient à nos produits nationaux, une concurrence mortelle.

II. — Déjà la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, dans sa protestation de janvier 1872 contre le rétablissement du droit sur le sel des fabriques, a signalé le danger de l'application de ce droit par l'impossibilité où se trouveront les fabricants de

produits chimiques de France d'utiliser les pyrites cuivreuses d'Espagne qui alimentent économiquement toutes les fabriques d'acide sulfurique en Angleterre, et cela parce qu'il faut employer des quantités assez considérables de sel pour extraire le cuivre des cendres de ces pyrites. Le droit sur le sel limite donc à nos rares et insuffisantes mines de pyrites, l'approvisionnement de la France entière.

III. — Nous devons insister plus particulièrement sur les considérations suivantes : — Depuis que les mines de chlorure de potassium de Stassfurt, en Prusse, ont pris une si grande importance, la fabrication de la potasse artificielle par le procédé de Leblanc s'est développée d'une manière considérable en Allemagne et dans le Nord de la France. Or, dans cette fabrication, le chlorure de potassium est traité comme chlorure de sodium des soudières ; il est décomposé d'abord en sulfate de potasse et donne, de même que le sel ordinaire, de l'acide muriatique dans les rapports déterminés par les équivalents de ces chlorures.

Si un droit venait à être établi sur le sel, il y aurait pour l'administration des Douanes une absolue nécessité de faire peser également un droit correspondant sur le chlorure de potassium, sans quoi une quantité illimitée d'acide chlorhydrique pourrait être obtenue en France par la décomposition du chlorure de potassium en vue de la production du sulfate destiné à être transformé en potasse en France, ou de l'exportation de ce sulfate en Allemagne ou en Angleterre ; autrement il en résulterait cet inconvénient que le droit du sel au lieu de peser sur le sodium et le chlore, ne pèserait que sur le sodium ou la soude, et que tout le système ancien du drawback serait renversé.

Ajoutons que la verrerie et la savonnerie subiraient une charge presque double de celle du régime de 1852 à 1863, sans drawback possible à l'exportation. Comment comprendre dès lors que des verriers, pour ne pas faire imposer directement le verre, puissent se rallier à l'impôt sur le sel des soudières.

Pour apprécier dans quelles proportions l'impôt sur le chlorure

de sodium devrait atteindre le chlore du chlorure de potassium, il convient de consulter la composition des deux chlorures.

	Chlorure de sodium.	Chlorure de potassium.
Composition théorique. {	Chlore..... 35.5	Chlore..... 35.5
	Sodium.... 23.»	Potassium.. 39.5
	58.5	75.»
	58.5	75.»

Une autre difficulté se présente :

Le sel livré aux fabriques contient rarement plus de 5 % de corps étrangers sur lesquels pèse sans trop d'inconvénient le droit de 40 fr. tandis que le chlorure de potassium du commerce se trouve dans des états très-variables de composition, le plus souvent il ne contient que 80 % de chlorure de potassium pur.

Quant au droit à établir sur les chlorures de potassium du commerce, il faudra non-seulement tenir compte du chlorure de potassium pur qu'ils renferment, mais encore, et surtout pour le sel de Stassfurt, du sel marin qui s'y trouve mélangé dans une proportion atteignant souvent 15 %.

Mais cette difficulté n'est pas la seule qui se présente, le muriate de potasse n'est pas seulement produit par les mines de Prusse, il s'obtient en quantités très-considérables dans nos raffineries de potasse brute ou salins de betteraves et dans nos usines où l'on traite le warech pour l'extraction de l'iode. Ce serait donc autant d'usines à exercer comme nos salins et nos marais salants. Or ces usines dans leur ensemble, sont plus nombreuses que nos soudières et exigeront par conséquent un personnel plus considérable.

En résumé, une étude même superficielle de ces difficultés, ne saurait laisser subsister la pensée de l'Administration, d'établir un droit sur le sel des fabriques.

Si le droit sur le sel vient à élever le prix des carbonates de

soude résultant de la décomposition du sel, il en pourra résulter un développement en France d'une industrie qui s'exerce en Allemagne sur une assez grande échelle, c'est l'extraction de la soude de la cryolithe qui contient 32.78 pour 100 de sodium, ce qui correspond à 75.53 de carbonate de soude.

Et si l'on voulait éviter qu'il se produisît ainsi de la soude en affranchissement de droits, il faudrait aussi imposer ce minéral, et peut-être même certains *feldspath* en raison des quantités de soude qu'ils peuvent contenir.

IV. — Indépendamment des complications de service qui peuvent résulter de la nécessité d'imposer l'acide chlorhydrique dans toutes les opérations où il peut se produire en dehors de la décomposition du sel, il y a donc à envisager aussi la production du carbonate de soude ou des sulfates de soude qui ne proviendraient pas de la décomposition du sel.

Je signalerai au nombre de ces sources, le carbonate de soude qui résulte du raffinage des salins des distilleries de betteraves, lesquels contiennent jusqu'à 30 % de carbonate de soude, carbonate qui, après raffinage, est livré au commerce et pourrait être exporté avec le drawback de 44 fr. par 100 kilog.

La production du carbonate de soude dans ces conditions ne s'élève pas à moins de un million de kil. par an, ce qui pourrait donner lieu, en cas d'exportation, à une perte de 440,000 fr.

Enfin une autre source de soude plus importante encore se trouve dans le sulfate de soude, qui résulte de la transformation du nitrate de soude du Chili en sulfate. D'après la quantité de sulfate que ce nitrate produit, il devrait être frappé d'un droit de 5 fr., sans quoi ce sulfate exporté avec le drawback de 6 fr. par 100 kil. constituerait une perte considérable pour le Trésor. D'ici l'on aperçoit le préjudice pour notre agriculture, si le nitrate de soude était passible d'un impôt aussi élevé. Cet intérêt n'apparaissait pas d'une manière aussi palpable en 1852, parce que l'usage du nitrate de soude en agriculture n'avait pas encore pris les propor-

tions actuelles, proportions destinées à s'augmenter encore si nous devons approcher des chiffres de nitrate employés par les cultivateurs anglais.

Ces diverses considérations concernant le nitrate de soude pèseront, nous n'en saurions douter, d'un grand poids dans les appréciations du Gouvernement, lorsqu'il envisagera que l'importation du nitrate de soude qui était de 1840 à 1850 de 2,300,000 kil. par an, et qui s'est élevée de 1850 à 1860 annuellement à 4,907,000 kil., atteint aujourd'hui par année, exportation déduite, le chiffre énorme de 40 millions de kilog. dont plus du quart est employé dans les fabriques de produits chimiques. Le reste est utilisé par l'agriculture ou sert à la fabrication du salpêtre. Si les dix millions de kilog., convertis en sulfate au rendement de 95 % entrent dans la fabrication de la soude ou sont exportés en nature, le Trésor se trouverait frustré d'un revenu de près de 600,000 francs.

Ainsi l'application du droit de 40 fr. sur le sel destiné à la fabrication de la soude amènerait, pour l'administration des Douanes, des complications infinies et la nécessité d'autres mesures législatives bien autrement impopulaires qu'une augmentation de 3 fr. sur la taxe du sel de consommation. Cette augmentation donnerait au Trésor une recette plus élevée; elle n'amènerait aucun exercice nouveau et nulle complication par l'établissement d'un drawback.

Espérons que la sagesse de l'Assemblée nationale évitera à la France une école nouvelle dans la voie de l'application d'un droit sur le sel des fabriques de soude et que cet impôt si condamné par son exagération même, sera banni à jamais de nos lois financières.

L'Assemblée assurera ainsi au pays les bienfaits des conquêtes de la science et lui évitera d'ajouter à la douleur des sacrifices causés par la guerre, celle d'avoir compromis l'existence d'une industrie essentiellement française par son origine et ses progrès.

ERRATA.

- Page 23, au lieu de fermentation *acéteuse*, lire acétique.
— 54, au lieu de propriétés *organoseptiques*, lire organoleptiques.
— 205, au lieu de faciles à *di*, lire à digérer.
— 358, au lieu de certaines *dolménies*, lire dolomies.
— 623, au lieu de *j'ai consigné le tableau suivant sur le résultat de la cuisson*,
lire j'ai consigné sur le tableau suivant les résultats de la cuisson.
— 634, au lieu de *les résultats de l'emploi dans la fabrication*,
lire les résultats de l'emploi de l'alun dans la fabrication
-

TABLE DES MATIÈRES

AGRONOMIE.

Années.		Pages.
1843.	Théorie des engrais, 1 ^{er} mémoire.....	4
1844.	— 2 ^e mémoire.....	15
1846.	— 3 ^e mémoire.....	32
1847.	Influence des alcalis dans divers phénomènes naturels, et en particulier du rôle de l'ammoniaque dans la nutrition des animaux ..	49

SUCRERIE.

1833.	Note sur la fabrication du sucre de betteraves.....	55
1838.	Sur l'emploi de la chaux dans la défécation du jus de betteraves....	60
1844.	De l'industrie du sucre de fécule.....	67
1850.	Quelques expériences sur la fabrication du sucre. — Emploi du phosphate d'ammoniaque.....	79

BLANCHIMENT.

1824.	Note sur les moyens d'utiliser les eaux de lessivage.....	88
1833.	Influence de l'oxygène dans la coloration des produits organiques, et sur l'action de l'acide sulfureux comme agent décolorant.....	93
1838.	De l'utilité des agents chimiques pour distinguer le lin du coton....	108
1840.	Sur la théorie du blanchiment.....	113

TEINTURE.

Années.		Pages.
1823.	Analyse chimique de la racine de garance.....	418
1826.	Note sur une espèce de quinquina propre à la teinture.....	426
1826.	Note sur le phytolaca.....	429
1827.	Mémoire sur les principes colorants de la garance.....	434
1827.	Notice sur les moyens de déterminer la qualité et la valeur de la garance.....	450
1856.	Études théoriques et pratiques sur la fixation des couleurs dans la teinture.....	455
1864.	Mémoire sur une nouvelle couleur bleue, préparée avec l'huile de coton.....	489

CHIMIE.

1825.	Expériences pour servir à l'étude de l'acide fluorique et des fluates..	200
1829.	Sur la théorie de la fabrication du pain.....	205
1828.	Note sur diverses réactions chimiques.....	240
1834.	De la fermentation alcoolique et des ferments.....	249
1838.	De l'eau dans quelques réactions chimiques.....	235
1838.	Mémoire sur la nitrification. — Actions de l'éponge de platine; production nouvelle de l'acide nitrique, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique, etc.....	240
1839.	Expériences pour servir à l'histoire de l'alcool, de l'esprit de bois et des éthers.....	258
1840.	Efflorescences des murailles.....	315
1840.	Sur la formation des cyanures et de l'acide cyanhydrique; préparation de cet acide sans cyanure.....	330
1840.	De l'incrustation des chaudières à vapeur. — Procédé nouveau pour empêcher l'adhérence des dépôts calcaires.....	333
1840.	Cristaux de sulfate de plomb artificiel, obtenus dans la fabrication de l'acide sulfurique.....	339
1841.	Sur diverses combinaisons nitreuses.....	341
1844.	Des applications du vide aux travaux industriels.....	344
1846.	Relation entre la nitrification et la fertilisation des terres; formations nouvelles d'acide nitrique et d'ammoniaque.....	351
1855.	Note sur divers phénomènes d'oxygénation.....	5

Années.		Pages.
1856.	Production artificielle et par la voie humide d'argent chloruré (argent corné, silber-hornerz) et sur diverses épigénies par réduction d'oxydes ou de sels métalliques naturels.....	373
1858.	Industrie de la baryte.....	377
1864.	Substitution des sels de baryte, aux sels de potasse, dans la teinture et l'impression des étoffes.....	399
1859.	Sur les oxydes de fer et de manganèse et certains sulfates considérés comme moyen de transport de l'oxygène de l'air sur les matières combustibles.....	406
1864.	Production artificielle des oxydes de manganèse et de fer cristallisés, et cas nouveaux d'épigénie et de pseudomorphisme.....	438
1863.	Note sur les dépôts des chambres de plomb dans les fabriques d'acide sulfurique.....	450
1864.	Force cristallogénique. — Formation du spath calcaire, du sel gemme, des glaciers, etc.....	453
— 1872.	Considérations sur la désagrégation des roches. — Augmentation de volume dans la cristallisation.....	494
1872.	Recherche du brome et de l'iode dans les phosphates calcaires.....	501

CONSTRUCTION.

1834.	De la chaux et des mortiers en usage dans l'arrondissement de Lille..	505
1844.	Premier mémoire sur les chaux hydrauliques, les ciments et les pierres artificielles, suivi de considérations sur la formation des calcaires siliceux et en général des espèces minérales formées par la voie humide.....	510
1855.	Deuxième mémoire sur les chaux hydrauliques, les pierres artificielles et sur diverses applications nouvelles des silicates alcalins solubles.....	526
1855.	Résumé théorique sur l'intervention des silicates alcalins dans la production artificielle des chaux hydrauliques, des ciments et des calcaires siliceux, suivi de quelques considérations géologiques sur les formations par voie humide en général.....	544
1857.	Troisième mémoire sur les chaux hydrauliques et la formation des roches par la voie humide.....	556
1863.	Recherches nouvelles sur la conservation des matériaux de construction	576

HYGIÈNE.

<i>Années.</i>		<i>Pages</i>
1829.	Considérations sur l'emploi du sulfate de cuivre et de diverses autres matières salines dans la fabrication du pain.....	640
1833.	Notice sur l'établissement thermal des eaux et de boues minérales de Saint-Amand.....	640
1835.	Des cheminées métalliques et des Inconvénients de leur emploi dans l'industrie manufacturière.....	660
1838.	De la fabrication du noir animal dans ses rapports avec la salubrité publique.....	676
1858.	Assainissement des manufactures de produits chimiques.....	688
1874.	De l'éclairage et du chauffage par le gaz au point de vue de l'hygiène.	696

DIVERS.

1836.	Discours prononcé en séance publique.....	702
1859.	— — —.....	742
1873.	— — —.....	724
1873.	Les conquêtes de la science aux prises avec l'impôt (droit sur le sel des soudières).....	733

<i>Errata</i>	742
---------------------	-----

Lille-imp. L. Danel.